

doi:10.3799/dqkx.2017.065

江汉平原高砷地下水中 DOM 三维荧光特征及其指示意义

鲁宗杰¹, 邓娅敏^{1*}, 杜尧², 沈帅², 马腾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 430074

摘要: 水体中溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)是含水层中砷释放的主控因素之一。江汉平原河湖众多、沟渠广布,地表水体与浅层地下水的交互作用使得 DOM 的组分特征及其强度有显著差异。为查明江汉平原地下水中溶解性有机质在砷迁移转化过程中的作用,对江汉平原地表水和浅层地下水进行三维荧光光谱分析,使用平行因子分析法提取水体中有机质的分子组成、功能特点和荧光特征,并分析各组分相对含量与地下水中砷与铁的关联。江汉平原水体中 DOM 包括 3 种主要组分,组分 C1、C2 为类腐殖质, C2 是生物降解过程中产生的小分子, C3 为类蛋白质物质。地下水 DOM 以类腐殖质组分 C1、C2 为主,地表水以类蛋白质物质 C3 和小分子腐殖质 C2 为主。高砷地下水中 DOM 以陆源为主,主要通过两种途径促进 As 的迁移转化:(1)DOM 的腐殖质组分充当微生物群落的电子运输工具,促进微生物作用下的有机质氧化和铁氧化物的还原,并伴随 As 的释放及大量溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)和 HCO_3^- 的产生;(2)As 以铁等金属阳离子为桥接物与腐殖质结合,通过形成 As-Fe-DOM 络合物,导致地下水中砷的迁移。

关键词: 江汉平原; 砷; 溶解性有机质; 三维荧光光谱; 平行因子分析法; 水文地质。

中图分类号: P592

文章编号: 1000-2383(2017)05-0771-12

收稿日期: 2016-11-30

EEMs Characteristics of Dissolved Organic Matter and Their Implication in High Arsenic Groundwater of Jianghan Plain

Lu Zongjie¹, Deng Yamin^{1*}, Du Yao², Shen Shuai², Ma Teng²

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

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

Abstract: Dissolved organic matter (DOM) is one of the key factors controlling the release of arsenic from sediment to groundwater. There are abundant surface water systems with rivers, lakes, streams and ponds in the Jianghan plain, densely covered by irrigation canals and ditches. The interactions between surface water and shallow groundwater may significantly affect the characteristics and strength of DOM in water. In order to elaborate the roles of DOM on arsenic mobilization in groundwater of Jianghan plain, this study analyzes surface water and groundwater samples using excitation-emission matrix spectroscopy (EEMs) and characterizes the dissolved organic matter of its functional groups, molecular, fluorescence using PARAFAC (parallel factor analysis). It is found that dissolved organic matter in Jianghan plain mainly includes three different components, of which C1 and C2 are humic-like substances and C3 is characterized by protein-like substances. The main components of dissolved organic matter in groundwater are C1 and C2, whilst the dissolved organic matter in surface water is mostly C2 and C3. Dissolved organic matter in groundwater dominated by terrestrial materials, promotes the mobilization of arsenic in two ways. (1) The humic substances act as an electron shuttle for microbial communities, promoting the microbially mediated oxidation of organic matter and reduction of Fe oxides with the release of arsenic and the production of large amounts of DOC (dissolved

基金项目: 中国地质调查局项目(Nos.12120114069301, 121201001000150121); 国家自然科学基金面上项目(No.41572226); 中央高校基本科研业务费专项基金“摇篮计划”(No.CUGL140412)。

作者简介: 鲁宗杰(1991-),男,硕士研究生,主要从事地下水污染与防治、水文地球化学等方面的科研工作。ORCID:0000-0002-1562-724X。
E-mail:nicklulu@126.com

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

引用格式: 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.

organic carbon) and HCO_3^- ; (2) Complexation of As with DOM via the bridging of metal cations (such as Fe) enhances the mobility of As in groundwater.

Key words: Jiangnan plain; arsenic; dissolved organic matter; excitation-emission matrix spectroscopy; parallel factor analysis; hydrogeology.

0 引言

世界范围内,高砷地下水引起的地方性砷中毒造成了严重的生命健康和生态环境危机(Smedley and Kinniburgh, 2002; Bhattacharya *et al.*, 2007).除孟加拉国以外,中国是地方性砷中毒最严重的国家之一,据最新的预测模型,我国约有 1 960 万人口受高砷地下水($>10 \mu\text{g/L}$)的威胁(Rodriguez *et al.*, 2013).高砷地下水一般形成于干旱或半干旱地区的内陆或封闭盆地,且发育有细粒湖沼相沉积层、三角洲沉积层或冲洪积层等.在我国,典型的内陆型地方性砷中毒区主要分布在气候干旱、水资源匮乏的北方地区,如松嫩平原、大同盆地、河套平原、银川平原等(郭华明等, 2003; 赵伦山等, 2007; 高存荣等, 2008).近年来,江汉平原作为我国南方典型饮水型砷中毒病区,地下水中砷含量分布存在时间与空间的差异性,其高砷地下水的成因机制研究受到广泛关注(甘义群等, 2014; 邓娅敏等, 2015).

众多用于解释高砷地下水成因的机制中,微生物参与铁锰氧化物的还原性溶解被认为是高砷地下水形成的关键过程(Smedley and Kinniburgh, 2002; Ahmed *et al.*, 2004).江汉平原浅层沉积物(小于 50 m)以粘土、砂为主,其颗粒较细,富含有机质,沉积物中铁氧化物的还原性溶解是砷释放的主要机制(李红梅等, 2015),土著微生物的活动可促进沉积物中砷的释放(谢作明等, 2013).

普遍存在于水环境中的溶解性有机质(dissolved organic matter, 简称 DOM)不仅是微生物活动的能源物质和氧化还原反应中重要的电子供体,还直接参与影响砷释放的竞争吸附、络合反应等过程(Wang and Mulligan, 2006; 成东等, 2016).沉积物或其他来源的有机物进入浅层含水层,可能促进微生物群落的活性,从而导致铁的氢氧化物的还原及 As 的释放(McArthur *et al.*, 2001; Islam *et al.*, 2004; Xie *et al.*, 2011).因此,DOM 是砷释放过程的主控因素之一,充足的 DOM 输入是高砷地下水形成的重要条件.

三维荧光分析技术能较好地提取 DOM 的组成及来源等信息,已有研究运用三维荧光技术对江汉平原仙桃地区的高砷地下水中 DOM 进行初步探索,发

现 DOM 来源于沉积物中有机物的释放,主要为微生物源的类腐殖质醌类组分及类色氨酸易降解 DOM,指示砷的活化与微生物介导下的铁氧化物的还原过程有关,其中 DOM 在此过程中起催化作用(黄爽兵等, 2012a, 2012b; Huang *et al.*, 2015).然而江汉平原河湖众多、沟渠广布,地表水体与浅层地下水的交互作用可能使水体中溶解性有机质各组分特征及其强度有显著差异,与浅层地下水中砷的迁移转化过程有紧密关联,这方面的研究还尚显薄弱.

本文选取江汉平原自盆地边缘到腹地,长江、汉江及其主要支流各段的地表水以及河流沿岸及河间地块的浅层地下水进行 DOM 三维荧光分析及水文地球化学过程研究,旨在查明地下水中天然有机物对砷溶解和迁移的影响,深化对江汉平原高砷地下水成因及演化的认识.

1 研究区概况

1.1 江汉平原概况

江汉平原位于湖北省中南部的长江中游地区,是由长江和汉江冲积而成的平原.江汉平原是中国经济中心,素有“鱼米之乡”的美称,是我国重要的商品粮、棉、油基地和重要淡水渔业基地.该区属于亚热带季风气候区,全年气候温和,雨量充沛,光照充足,多年平均降雨量为 1 208 mm,分布不均,主要集中在 5~8 月份,约占全年总降水的 50%,年平均蒸发量在 1 379 mm 左右,主要集中于 6~8 月份,7 月份蒸发量最大.

长江是本区最大的地表水系,自西向东流经全区,成为控制区内地表水、地下水的重要因素.汉江是区内的第 2 条大河,自钟祥以下流经本区,亦是控制北部区域地下水补给、径流与排泄的重要因素.区内其他河流最终归属长江、汉江.

1.2 水文地质条件

江汉平原西、北、东三面环山,南部为孤山丘陵,为一个大型半封闭式盆地.地势由边缘向中心呈阶梯式下降、倾斜,并且由西向东缓倾.区内地下水可划分为 3 个含水岩组,即浅层(Q_4)孔隙潜水含水岩组、上部(Q_{2+3})孔隙承压水含水岩组 and 下部($N_2 + Q_1$)裂隙孔隙承压水含水岩组.

浅层孔隙潜水含水介质主要为全新统的粉土、粉砂,局部地段有砂砾石层,一般厚度 3~10 m.其补给来源包括降雨入渗、地表水入渗补给以及邻区侧向径流,其中降雨入渗为主要补给来源.该层水位埋深浅,地下水的径流途径较短,径流速度缓慢.该层地下水通过蒸发、侧向径流等方式排泄.

上部孔隙承压水含水岩组岩性主要为淤泥质粉砂、砂、砂砾石,普遍含有淤泥,且夹有黏土透镜体.含水层厚度变化较大,平原腹地较边缘区厚,最大厚度 100 m,盆地边缘区最薄为 10 m.其补给来源包括:地表水系(长江、汉江)切割隔水顶板渗入补给、下部承压含水层的顶托补给以及邻区侧向径流补给.地下水径流相当缓慢,平原腹地的地下水基本为停滞状态.该层地下水主要排泄方式为侧向径流排泄.

下部裂隙孔隙承压水含水岩组岩性主要为粉砂(岩)、泥质粉砂(岩)、细砂(岩)、中砂(岩)、中粗砂(岩),普遍含有淤泥,局部含有砾石,呈半成岩的块状或松散状.该含水层在盆地中心厚度大于 400 m,自盆地中心向边缘尖灭.其补给来源较为单一,主要为侧向径流补给.该层地下水主要排泄方式为侧向径流排泄及向上越流排泄.

2 样品采集与分析测试

2.1 样品采集及预处理

本文选取 2015 年于江汉平原采集的 68 组水样

(地下水 50 组,地表水 18 组)进行分析(图 1).现场使用双通道多参数水质分析仪(HQ40D, HACH, 美国)测试水样的 pH、水温、电导率(EC)、溶解氧(DO)和氧化还原电位(Eh),使用便携式分光光度计(HACH2800, 美国)测试水样中氨氮、硫化物和亚铁的含量.

现场使用 0.45 μm 微孔滤膜对现场水样进行过滤、分装.用于阳离子分析的样品使用优级纯硝酸酸化至 $\text{pH} < 2$ 保存,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纯浓盐酸酸化至 $\text{pH} < 2$ 后避光保存,用于溶解性有机碳(dissolved organic carbon, DOC)测定或 DOM 荧光分析的水样加入优级纯浓磷酸酸化保存.另取 500 mL 未过滤的水样用于碱度滴定分析,采样后 24 h 内采用酸碱中和滴定法完成碱度滴定.

2.2 水样分析

K、Na、Ca、Mg、Fe、Mn 等主量金属元素采用电感耦合等离子体光谱仪(ICP-AES, Thermo IRIS Intrepid II XSP)测定,最低检出浓度为 0.001 mg/L; Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子用离子色谱仪(Dionex 1000)分析,最低检出浓度为 0.01 mg/L;溶解性有机碳(DOC)采用 Vario TOC 分析仪测定,最低检出浓度为 0.01 mg/L;水中溶解的总砷采用氢化物发生-原子荧光光度计(HG-AFS-930, 吉天, 中国)进行测定,最低检出浓度为 0.01 $\mu\text{g/L}$.水样碱度分析采用滴定法于水样采集 24 h 内完成,最低检

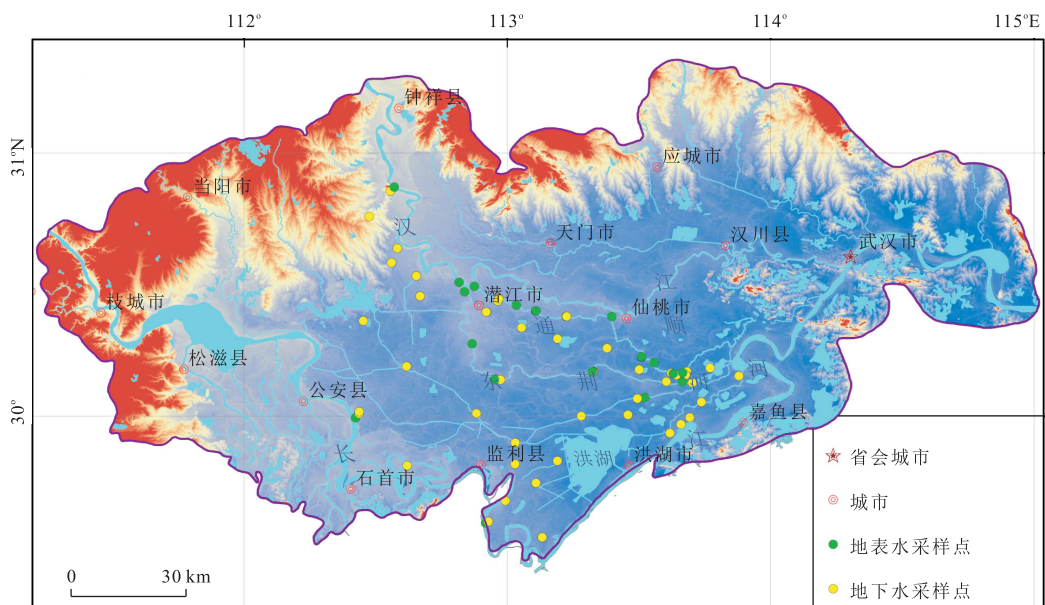


图 1 研究区及采样点分布

Fig.1 Location of the study area and sampling sites for surface water and groundwater

出浓度为 0.01 mg/L。水样的主量金属元素、阴离子分析、水样的砷总量测试在中国地质大学(武汉)地质调查研究院水环实验室完成,溶解性有机碳(DOC)分析在中国地质大学(武汉)盆地水文过程与湿地生态恢复学术创新基地完成,溶解性有机物(DOM)三维荧光分析在中国地质大学(武汉)环境学院水环实验室完成。

2.3 DOM 三维荧光分析及数据处理方法

三维荧光光谱是一种灵敏度高、选择性高、信息量高且不破坏样品结构的技术,其荧光峰的位置和荧光强度能够表征天然水体中溶解性有机物的组成,荧光指数能够指示天然水体中溶解性有机物的来源。

溶解性有机物(DOM)样品使用仪器 F-4500 荧光分光光度计扫描水样的三维荧光光谱(EEMs)并使用平行因子分析法(PARAFAC)进行分析。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:300~550 nm,增量 5 nm;发射波长范围:220~450 nm,增量 2 nm。

利用 Matlab 软件结合溶解有机物工具箱对样品的 EM 数据进行平行因子分析(PARAFAC),平行因子分析根据类似的荧光基团的共性特征,将复杂的 EEMs 分离为独立的荧光组分公式(1)。

$$X_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{if} c_{kf} + \epsilon_{ijk}, i = 1, \dots, I; j = 1, \dots, J; k = 1, \dots, K, \quad (1)$$

式中: F 代表模型的组分数; X_{ijk} 表示第 i 个样品在发射波长为 j 、激发波长为 k 条件下的荧光强度; a_{if} 代表在第 i 个样品中第 f 个荧光组分的相对浓度; b_{if} 和 c_{kf} 是指第 f 个荧光组分的发射和激发矩阵载荷值; ϵ_{ijk} 代表模型的误差项。

PARAFAC 其本质是一种分解算法,利用核心一致度检验得到最合适的组分数(Bro and Kiers, 2003)。模型将扫描所得的多个 EEM 数据组成的三维数据矩阵分解成 3 个二维矩阵的乘积,组分数则代表三维荧光光谱的独立荧光基团(赵芸, 2013)。

使用对半检验法验证模型的可靠性并确定最终的组分的个数。先利用核心一致诊断全部原始数据,定量评估原始数据是否能够准确被给定组分数三线模型所表达,再利用 IMP 和 RIP 鉴别出原始数据的异常值(Riu and Bro, 2003)。最后,利用模型通过对半检验法(split-half analysis)(Andersen and Bro, 2003; Stedmon *et al.*, 2003)验证模型的可靠性并确定最终的组分的个数。

3 结果与讨论

3.1 水化学特征

3.1.1 地表水化学特征 研究区内主要天然地表水体包括长江、汉江及其支流通顺河、东荆河。本研究在主要地表水体不同区段进行了取样和现场测试,水质分析结果见表 1。

根据国家地表水环境质量标准 GB3838-2002,对采集地表水水样进行水质评价并分类(表 1)。总体

表 1 江汉平原主要河流沿程水化学指标

Table 1 Statistics for water chemistry of surface water in Jiangnan plain

所属地表水系	pH	DO (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	DOC (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	TDS (mg/L)	硬度 CaCO ₃ (mg/L)	水质类别	
汉江	沙洋段	7.79	7.93	50.8	2.44	9.09	9.38	9.52	36.4	2.40	0.13	185	147	I
	潜江段	6.87	8.75	50.0	2.43	9.02	7.50	7.81	34.8	2.66	0.15	180	146	II
通顺河	泽口段	6.79	2.11	98.2	11.3	18.0	33.3	45.5	45.5	33.9	3.20	439	294	V
	毛咀段	6.69	1.74	79.7	6.87	14.3	27.6	32.9	32.9	31.6	7.05	345	232	V
	三伏潭段	6.65	1.86	80.1	7.40	13.6	17.7	34.5	34.5	27.3	4.28	326	232	V
	袁家市段	6.56	2.99	83.6	7.35	15.0	24.4	34.6	34.6	6.83	3.75	343	244	V
	彭场镇段	6.66	4.73	72.5	8.08	12.6	15.5	37.4	37.4	23.9	3.23	282	210	V
	沙湖镇段	6.71	3.00	67.2	7.49	11.7	14.5	33.5	33.5	8.09	3.18	258	195	V
东荆河	潜江段	6.72	8.66	49.2	2.40	8.86	7.79	8.33	34.8	5.50	0.11	181	144	I
	监利段	8.06	8.24	49.6	2.99	9.45	9.42	13.6	36.9	2.94	0.36	185	144	I
	黄家口段	7.59	5.14	48.2	3.87	9.74	10.2	18.9	36.5	3.79	0.48	192	141	III
	峰口镇段	7.71	5.08	46.4	3.53	8.94	9.06	16.2	36.0	3.53	0.59	183	132	III
长江	江陵段	7.54	6.37	52.4	2.63	9.03	9.83	10.4	38.6	2.18	0.86	193	150	III
	监利段	7.68	6.37	54.0	2.68	9.42	9.31	10.1	38.5	2.38	0.54	197	155	III

而言,地表水水质从优到劣为:汉江→东荆河→长江→通顺河.沿河流流向,长江、汉江、东荆河的水体中各项指标并无明显变化,其氨氮含量平均值分别为 0.12 mg/L、0.59 mg/L 和 0.38 mg/L,均达到国家地表水环境质量标准 GB3838-2002 中Ⅲ类标准.然而通顺河沿程氯离子、有机碳与氨氮含量明显高于其他河流,pH 略低于其他河流,这可能与通顺河源于潜江泽口分叉后经潜江工业园区,河水受工业污水排放影响所致,其水质状况堪忧,甚至未达国家地表水环境质量标准 GB3838-2002 中Ⅴ类标准.

3.1.2 地下水化学特征 江汉平原浅层地下水水化学特征分浅层潜水(浅层孔隙潜水含水岩组)及浅层承压水(上部孔隙承压水含水岩组)分别讨论.研究区内地下水水质分析结果如表 2,pH 值呈中性,主要水化学类型为 HCO_3^- -Ca 型.电导率在 333~2 089 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间,大部分样品电导在 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以内(表 2).地下水 TDS 在 218~1 193 mg/L 之间,平均值为 493 mg/L,其中 80% 的地下水 TDS 低于 500 mg/L,达到地下水Ⅲ类水质量标准.总硬度 CaCO_3 含量在 174~713 mg/L,其中 78% 的水样总硬度 CaCO_3 含量在 450 mg/L 以下,达到地下水Ⅲ类水质量标准.

研究区内地下水中,浅层潜水氯离子含量范围在 0.74~140 mg/L,平均值为 29.4 mg/L,浅层承压地下水氯离子含量范围在 0.37~33.4 mg/L,平均值

为 4.68 mg/L.浅层潜水硝酸盐含量在 0.32~91.0 mg/L,平均值为 35.10 mg/L,浅层承压地下水硝酸盐含量范围在 0.04~9.97 mg/L,平均值为 0.73 mg/L.其中 40% 的样品未检出硝酸盐,70% 的样品硝酸盐含量在 1 mg/L 以下.浅层潜水中硫酸盐的含量在 0.65~256 mg/L,平均值为 6.53 mg/L,浅层承压地下水中硫酸盐的含量在 0.72~27.9 mg/L,平均值为 7.73 mg/L.

浅层潜水中 DOC 的含量在 0.70~15.6 mg/L,平均值为 3.08 mg/L,浅层承压地下水中 DOC 的含量为 0.98~14.4 mg/L,平均值为 4.01 mg/L,95% 的地下水样 DOC 含量在 10 mg/L 以下.浅层潜水中氨氮含量为 0.02~1.55 mg/L,平均值为 0.24 mg/L,浅层承压地下水中氨氮含量为 0.02~17.7 mg/L,平均值为 3.64 mg/L,地下水中氨氮含量超过 1.50 mg/L 的水样点大多分布于通顺河沿岸.

浅层潜水含水层中水样的 E_h 均为正值,最大值达 170 mV(表 2),较低的氨氮、 HCO_3^- 浓度指示该层地下水处于强氧化环境中.而该层地下水中氯离子、硫酸盐和硝酸盐浓度较高,部分水样的硫酸盐浓度甚至超出地下水Ⅲ类水质量标准,指示该含水层受人为工农业活动影响较大.浅层承压含水层中水样的 E_h 几乎全为负值,其平均值为 -108 mV,偏负的氧化还原电位、高浓度的氨氮、DOC、 HCO_3^- 及低浓度的 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 指示了该层地下水处于

表 2 研究区地下水水化学指标统计

Table 2 Statistics for water chemistry of groundwater in Jiangnan plain

水化指标	单位	浅层潜水			浅层承压水		
		最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值
pH		7.50	6.41	6.87	7.59	6.26	6.80
EC	$\mu\text{S}/\text{cm}$	2 089	333	994	1 315	399	869
E_h	mV	170	20	77	58	-207	-108
氨氮	mg/L	1.55	0.02	0.24	17.7	0.02	3.64
Fe	mg/L	0.83	0.02	0.32	20.8	0.01	7.23
Mn	mg/L	3.41	<0.001	0.77	8.20	<0.001	0.91
Ca^{2+}	mg/L	217	58.7	123	170	59.8	116
Mg^{2+}	mg/L	41.1	6.40	23.6	34.1	12.2	24.4
Na^+	mg/L	128	6.93	35.6	36.3	6.54	18.5
K^+	mg/L	47.6	0.62	10.1	20.0	0.51	2.29
Cl^-	mg/L	140	0.74	29.4	33.7	0.37	4.68
NO_3^-	mg/L	91	0.32	35.1	9.97	0.04	0.73
SO_4^{2-}	mg/L	256	0.65	65.3	27.9	0.72	7.73
HCO_3^-	mg/L	730	189	442	904	267	619
DOC	mg/L	15.6	0.70	3.08	14.41	0.98	4.01
As	$\mu\text{g}/\text{L}$	36.2	0.33	8.67	2 550	0.54	136
TDS	mg/L	1 193	227	521	692	218	477
硬度	mg/L	713	174	407	556	204	393

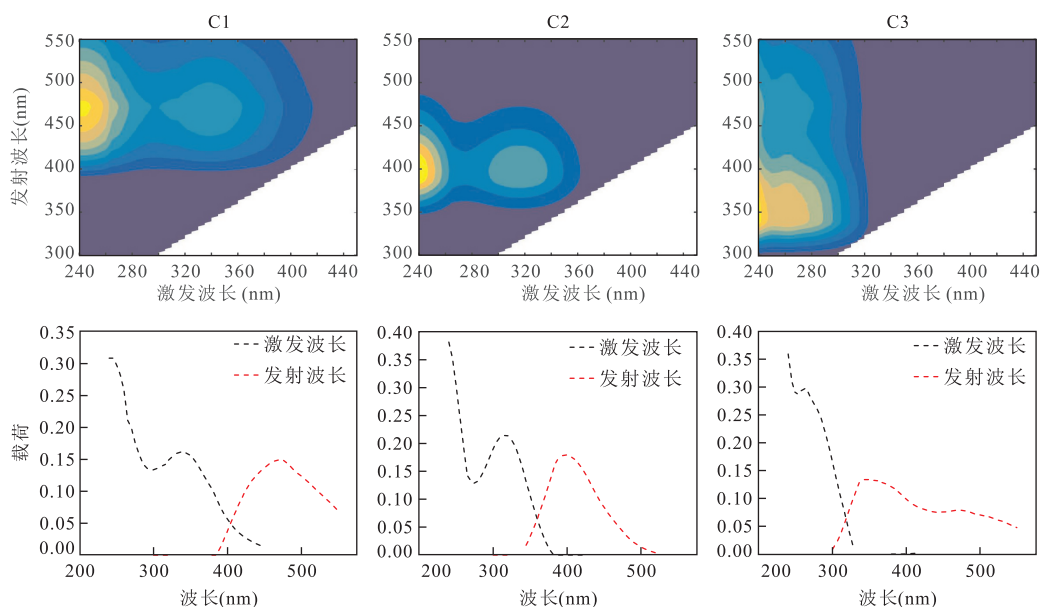


图 2 平行因子鉴别出的 3 个荧光组分及其荧光特征

Fig.2 Spectral characteristics of the 3 components model identified by EEM-PARAFAC

表 3 水体中 3 个荧光组分特征及其与确定组分的对比

Table 3 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	245(340)/460~480	类腐殖质;分子量;易与金属离子络合	237~260(300~370)/400~500(Coble,1996;Hudson <i>et al.</i> ,2007) 240/456(Holbrook <i>et al.</i> ,2006) 225(330)/460(Carstea <i>et al.</i> ,2014) <240~275(339~420)/434~520(Ishii and Boyer,2012)
C2	250(325)/420	陆源类腐殖质;生物降解过程中产生的最小分子	237~260(300~370)/400~500 (Coble,1996;Hudson <i>et al.</i> ,2007) 250(325)/416 (Stedmon <i>et al.</i> ,2003) 325/428 (Stedmon and Markager,2005a) 315/418 (Murphy and Stedmon,2008)
C3	240~250/340	类蛋白质(类色氨酸);对微环境的变化敏感	225~237/340~381 (Coble,1996;Hudson <i>et al.</i> ,2007) 275/340 (Coble,1996;Hudson <i>et al.</i> ,2007) 280/328 (Stedmon and Markager,2005b) 240/338 (Murphy <i>et al.</i> ,2008)

注:Ex./Em.Max(nm)表示荧光强度最大处的激发/发射波长,基于平行因子分析;括号中数值为第 2 个波峰所对应的波长。

富含有机质的强还原性环境中。

3.2 水体中 DOM 荧光组分

为探究水体中 DOM 对砷迁移转化的影响,本次研究对所有 73 组水样进行 DOM 三维荧光测试分析。

使用平等因子分析法对 73 组水样 DOM 数据统一进行 EEM-PARAFAC 分析,得到一个 3 组分模型(图 2)。Alberts and Takács(2004)指出来源于不同环境的有机质有相似的荧光特征,该性质主要是由于醌类荧光基团普遍存在于腐殖酸和富里酸中所导致的(Thorn *et al.*,1992;Cory and McKnight,

2005)。因此,本文获取的 3 个组分能够类比于前人研究中的其他荧光物质(表 3)。

组分 C1 具有 2 个激发峰(245,340 nm)和一个发射峰(462 nm),与传统的 A 峰、C 峰相对应,反映了类腐殖质的荧光特性。据报道,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(Hudson *et al.*,2007)。该组分普遍存在于水生环境中,以陆源为主(Carstea *et al.*,2014),其分子量大(>1 000 Da)(Ishii and Boyer,2012)。

组分 C2 具有 2 个激发峰(225,325 nm)和一个

发射峰(420 nm),为陆源类腐殖质.土壤中有机的分解使得地下水中腐殖质类的荧光组分(C1、C2)占主导地位.研究表明,DOM 中的组分 C2 以陆源为主,可通过光化学作用产生 (Murphy *et al.*,2008).组分 C2 是生物降解过程中产生的最小分子,其分子量<665 Da(Ohno *et al.*,2010).

组分 C3 具有 2 个激发峰(225 nm,280 nm)和 2 个发射峰(326 nm,338 nm),为类蛋白质,其 Ex/Em 特征接近于色氨酸.该组分对应于传统的 T 峰,T 峰能够指示天然水体中人类活动所产生的物质.色氨酸对微环境的变化很敏感,一般来说其发射峰会随所在微环境极化性的减小而蓝移.该组分表征水体中的有机质中包含一部分原位 DOM.有研究发现类色氨酸荧光与细菌群落的活动有关 (Cammack *et al.*,2004;Elliott *et al.*,2006).该组分为自源的,是微生物活动的产物,与 DOM 中的芳环氨基酸结构有关.

解析出组分 C1、C2、C3 后,根据其最大荧光强度(F_{max})计算每个水样中各个组分的相对含量(图 3).地下水中 DOM 以类腐殖质 C1、C2 组分为主(大部分水样中 C1+C2 占总量 80%以上),其中 C2 含量略高于 C1,而类蛋白质(类色氨酸)C3 含量则相对 C1、C2 而言低得多.而地表水以类腐殖质 C2、类蛋白质(类色氨酸)C3 为主,且地表水中代表原生 DOM 或生物来源的 C3 组分含量明显高于地下水,这可能与河流上游的工、农业生产所带来的有机物输入有关.C3 含量呈现随着深度的增加而减少的趋势,这可能与地下水垂向运移过程中微生物对蛋白质的消耗有关.

3.3 水体中 DOM 的来源

Rowland *et al.*(2006)指出沉积过程中易迁移

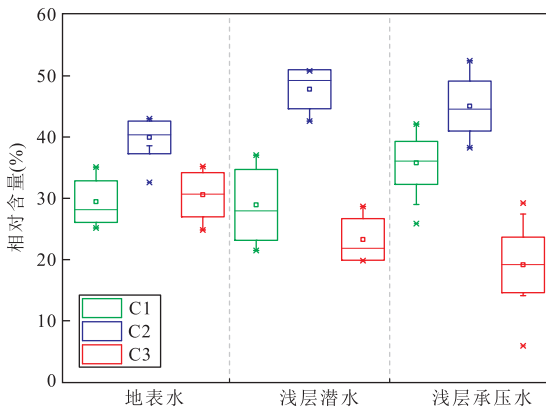


图 3 研究区地表水与浅层地下水中 DOM 各组分相对含量
Fig.3 Distribution of DOM in groundwater and surface water of Jianghan plain

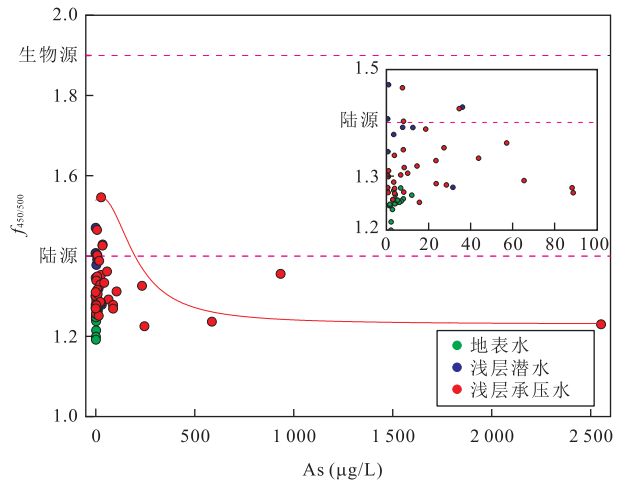


图 4 地下水中 As 含量与荧光指数的关系
Fig. 4 Relationship between As concentrations and $f_{450/500}$ value of groundwater in Jianghan plain

的组分已经随着沉积物的搬运而迁移,保留在沉积物中可提取的有机物大部分是不易分解和迁移的大分子物质.相对而言,其他来源的有机物比沉积物中的有机物更能促进微生物活动.其他外部来源的有机质作为重要的电子受体进入含水层,更易被微生物利用,Fe(III)氧化物/氢氧化物还原性溶解引起吸附在 Fe 矿物表面 As 的释放,促进地下水中砷的迁移.另外也有研究表明,所有不同来源的有机质均能作为碳源,为微生物活动供能促进地下水中 As 的释放.

荧光指数($f_{450/500}$)可用于表征溶解性有机物的来源 (Mcknight *et al.*,2001), $f_{450/500}$ 是指荧光激发波长为 370 nm,发射波长在 450 nm、500 nm 处荧光强度的比值. $f_{450/500}$ 小于 1.4 时,DOM 来自陆源, $f_{450/500}$ 大于 1.9 时,DOM 来自生物源,介于二者之间则来自混合来源.

研究区的水体 DOM 的荧光指数($f_{450/500}$)为 1.2~1.5(图 4).其中大部分水样的 $f_{450/500}$ 值小于 1.4,由水体中各组分相对含量及 $f_{450/500}$ 值的分布情况,地表水及地下水中的溶解性有机物以陆源为主.随着地下水中砷浓度逐渐上升, $f_{450/500}$ 值的呈现出逐渐下降的趋势,说明在江汉平原高砷地下水中,陆源类有机物对砷的迁移转化起到更为重要的作用,并强烈促进了江汉平原地下水中砷的迁移转化.

3.4 地下水中溶解性有机物对 As 的迁移转化机制

在研究区内,地下水中 DOC 含量大多在 0~10 mg/L 之间(图 5a),地下水中 DOC 与 As 则呈现出负相关关系,说明有机质在促进微生物作用的同时

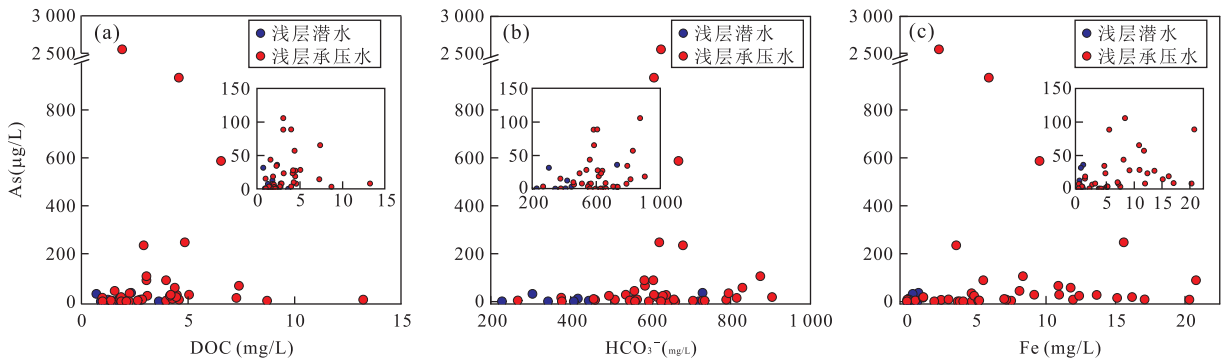


图 5 江汉平原浅层地下水中 DOC、 HCO_3^- 、Fe 与 As 浓度的关系

Fig.5 Relationships between As and DOC, HCO_3^- , Fe concentrations of groundwater in Jiangnan plain

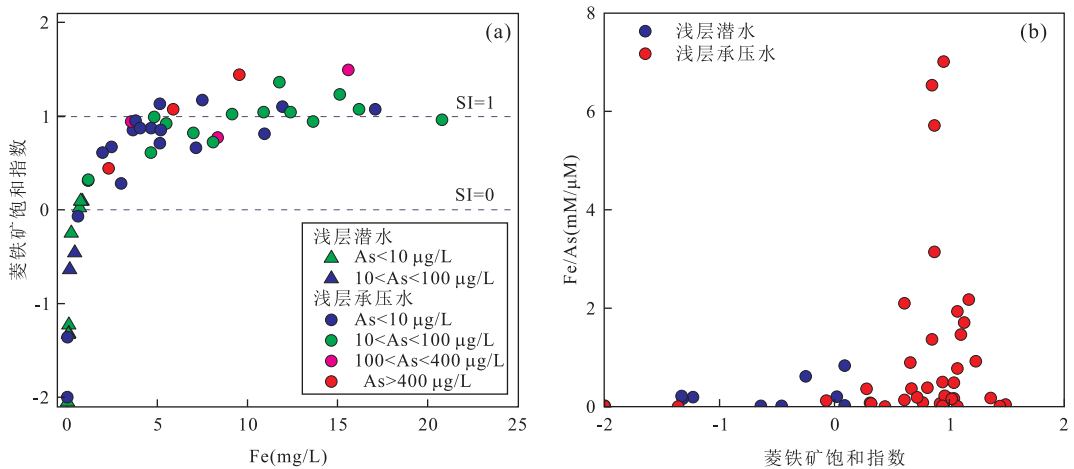


图 6 菱铁矿饱和度指数(SI)与 Fe 浓度、Fe/As 浓度比值关系

Fig.6 The saturation index ($\text{SI} = \lg \text{IAP}/K$) for siderite (FeCO_3) versus the Fe concentration and the Fe/As ($\text{mM}/\mu\text{M}$) here M is mol/L, in the groundwater of the Jiangnan plain

时也能够与 As 发生竞争吸附作用,促进矿物表面 As 的解吸(Redman *et al.*, 2002; Saada *et al.*, 2003; Sharma *et al.*, 2011).

水化学数据显示高砷地下水样品伴随有较高浓度的 HCO_3^- (图 5b). 其原因是微生物活动过程使有机质氧化降解产生大量的 HCO_3^- 并促进沉积物中砷的释放,同时重碳酸盐溶液可以使沉积物中的砷活化,替换沉积物和矿物表面的砷,使其释放到地下水中 (Appelo *et al.*, 2002).

地下水中 As 与 Fe 的浓度之间同样存在关系 (图 5c), 当 As 浓度小于 $150 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 随着 Fe 含量升高, As 浓度呈现先上升后下降的趋势, 其原因可能是 Fe 与 As 共吸附作用促进了 As 的二次固定 (Jessen *et al.*, 2012); 当砷浓度大于 $150 \mu\text{g}/\text{L}$ 时, 砷与铁浓度呈现反相关关系, 说明在低浓度时, Fe (III) 氧化物/氢氧化物还原性溶解过程向地下水中释放 As, 而当达到一定浓度时, 微生物作用下有机

质氧化与 Fe (III) 还原性溶解过程中菱铁矿 (FeCO_3) 的形成有关 (Matsunaga *et al.*, 1993), 同时引起了部分砷被固定. 菱铁矿在低温含水层中形成缓慢, 但当 $\text{SI} > 1$ 时, 地下水中可能产生菱铁矿 (Postma, 1982), Fe/As 比值在 $\text{SI} > 1$ 处陡降指示菱铁矿形成的过程正在发生 (Postma *et al.*, 2007) (图 6b).

研究区的地下水中 As、Fe 含量的与腐殖质类组分 C1、C2 含量之间, 随着 As 浓度的升高, C1、C2 的最大荧光强度明显增大, 且水体中 Fe 与 DOC 含量呈现出先增后减的趋势 (图 7), 地表水有较高含量的 C3 组分.

天然条件下, As 可与腐殖酸相结合, 腐殖酸中的酚盐能够和 As(V)、As(III) 直接结合形成水合复合物 (Buschmann *et al.*, 2006). 溶解性的 As 能够通过阳离子架桥机制与腐殖质结合, Fe 等金属离子能够充当有机质与砷之间的架桥, 随着地下水中 Fe

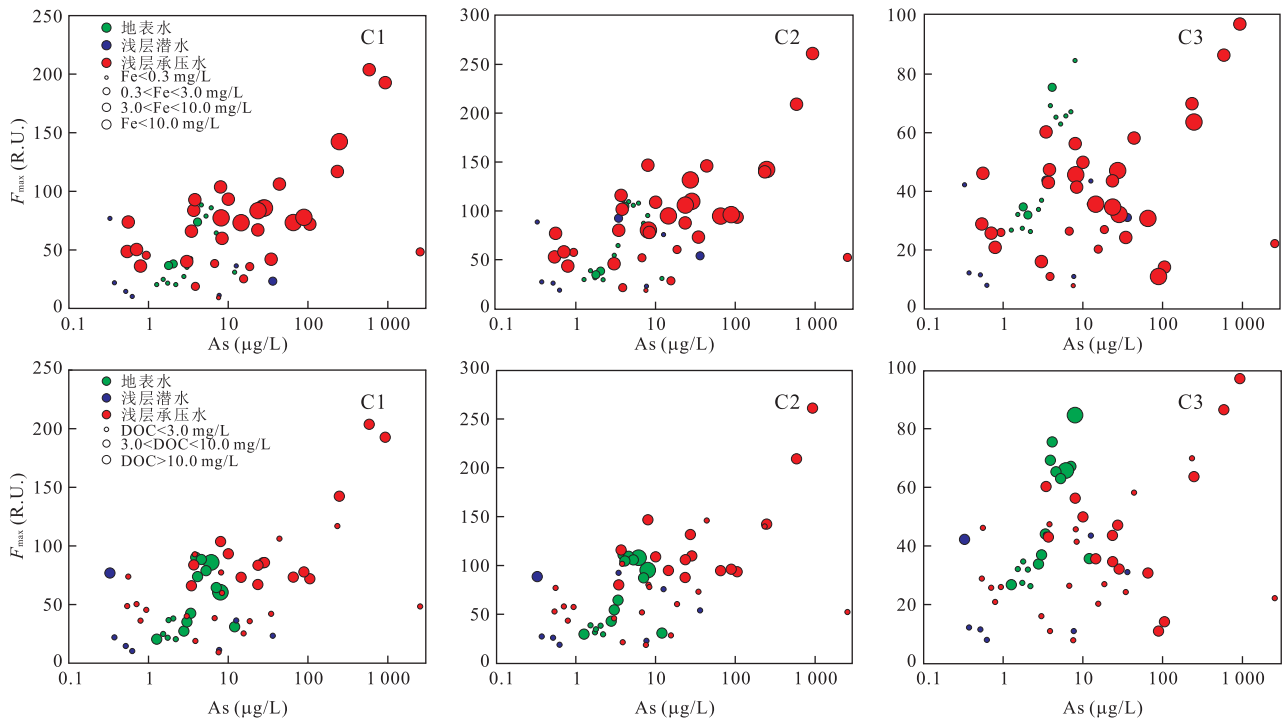


图 7 不同 As 浓度的地下水中天然有机物组分的 F_{max} 与 As 之间的关系

Fig.7 Relationship between As concentration and F_{max} of groundwater in Jianghan plain

浓度的增加,其络合作用增强,砷浓度升高.易分解的 DOM 为微生物降解过程提供能量,促使 Fe(III) 的还原性溶解及 SO_4^{2-} 还原 (Pi *et al.*, 2015), 醌类腐殖质作为电子运输工具穿梭于易分解 DOM 和 Fe(III)、 SO_4^{2-} 和 As(V) 之间,As(V) 从 Fe(III) 的氧化物/氢氧化物表面还原性解吸附作用,促进了 As 的释放.

4 结论

(1) 研究区地下水的水化学类型主要为 HCO_3^- -Ca 型水,且地下水呈还原性,并富含有机质.区内地下水中 HCO_3^- 、DOC、氨氮、Fe 及 Mn 含量较高, NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度较低.

(2) 三维荧光光谱平行因子分析结果表明,江汉平原水体中溶解性有机质主要包括 C1、C2 和 C3 共 3 种不同的组分.组分 C1 为类腐殖质,以陆源为主,分子量较大;组分 C2 为陆源类腐殖质,是生物降解过程中产生的小分子;C3 为类蛋白质,该组分的存在指示部分溶解性有机质为内源性有机质,并可能与微生物群落的代谢活动有关.

(3) 江汉平原地下水中溶解性有机质以类腐殖质组分 C1、C2 为主,地表水以类蛋白组分 C3 和类

腐殖质组分 C2 为主,随深度增大 C3 组分相对含量减少.高砷地下水中溶解性有机质以陆源为主.

(4) 江汉平原地下水中溶解性有机质可通过两种途径促进 As 的迁移转化:①溶解性有机质中的腐殖质组分可充当微生物群落的电子运输工具,促进微生物作用下的有机质氧化和铁氧化物的还原,并伴随 As 的释放及 DOC 和 HCO_3^- 的生成,其中部分 Fe(II) 形成了 Fe(II) 矿物(菱铁矿);②As 可能以 Fe 等金属阳离子为桥接物与腐殖质结合,通过形成 As-Fe-DOM 络合物,使得地下水中砷的迁移性增强.

References

Ahmed, K. M., Bhattacharya, P., Hasan, M. A., *et al.*, 2004. Arsenic Enrichment in Groundwater of the Alluvial Aquifers in Bangladesh: An Overview. *Applied Geochemistry*, 19(2): 181-200.

Alberts, J. J., Takács, M., 2004. Total Luminescence Spectra of IHSS Standard and Reference Fulvic Acids, Humic Acids and Natural Organic Matter: Comparison of Aquatic and Terrestrial Source Terms. *Organic Geochemistry*, 35(3): 243-256. doi: 10.1016/j.orggeochem.2003.11.007

Andersen, C. M., Bro, R., 2003. Practical Aspects of

- PARAFAC Modeling of Fluorescence Excitation-Emission Data. *Journal of Chemometrics*, 17(4): 200–215. doi: 10.1002/cem.790
- Appelo, C. A. J., van der Weiden, M. J. J., Tournassat, C., et al., 2002. Surface Complexation of Ferrous Iron and Carbonate on Ferrihydrite and the Mobilization of Arsenic. *Environmental Science & Technology*, 36(14): 3096–3103. doi: 10.1021/es010130n
- Bhattacharya, P., Welch, A. H., Stollenwerk, K. G., et al., 2007. Arsenic in the Environment: Biology and Chemistry. *Science of the Total Environment*, 379(2–3): 109–120.
- Bro, R., Kiers, H. A. L., 2003. A New Efficient Method for Determining the Number of Components in PARAFAC Models. *Journal of Chemometrics*, 17(5): 274–286. doi: 10.1002/cem.801
- Buschmann, J., Kappeler, A., Lindauer, U., et al., 2006. Arsenite and Arsenate Binding to Dissolved Humic Acids: Influence of pH, Type of Humic Acid, and Aluminum. *Environmental Science & Technology*, 40(19): 6015–6020. doi: 10.1021/es061057
- Cammack, W. K. L., Kalff, J., Prairie, Y. T., et al., 2004. Fluorescent Dissolved Organic Matter in Lakes: Relationships with Heterotrophic Metabolism. *Limnology and Oceanography*, 49(6): 2034–2045. doi: 10.4319/lo.2004.49.6.2034
- Carstea, E. M., Baker, A., Bierzoza, M., et al., 2014. Characterization of Dissolved Organic Matter Fluorescence Properties by PARAFAC Analysis and Thermal Quenching. *Water Research*, 61: 152–161. doi: 10.1016/j.watres.2014.05.013
- Cheng, D., Liao, P., Yuan, S. H., 2016. Effect of FeS Colloids on Desorption of As(V) Adsorbed on Ferric Iron. *Earth Science*, 41(2): 325–330 (in Chinese with English abstract).
- Coble, P. G., 1996. Characterization of Marine and Terrestrial DOM in Seawater Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51(4): 325–346. doi: 10.1016/0304-4203(95)00062-3
- 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
- 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).
- Elliott, S., Lead, J. R., Baker, A., 2006. Thermal Quenching of Fluorescence of Freshwater, Planktonic Bacteria. *Analytica Chimica Acta*, 564(2): 219–225. doi: 10.1016/j.aca.2006.01.087
- Gan, Y. Q., Wang, Y. X., Duan, Y. H., et al., 2014. Dynamic Changes of Groundwater Arsenic Concentration in the Monitoring Field Site, Jiangnan Plain. *Earth Science Frontiers*, 21(4): 37–49 (in Chinese with English abstract).
- Gao, C. R., Li, C. X., Zhou, X. H., et al., 2008. Occurrence and Hydrochemical Characteristics of As-Rich Groundwater in the Linhe District of the Hetao Plain. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 35(6): 22–28 (in Chinese with English abstract).
- Guo, H. M., Wang, Y. X., Li, Y. M., 2003. Analysis of Factors Resulting in Anomalous Arsenic Concentration in Groundwaters of Shanyin, Shanxi Province. *Environmental Science*, 24(4): 60–67 (in Chinese with English abstract).
- Holbrook, R. D., Yen, J. H., Grizzard, T. J., 2006. Characterizing Natural Organic Material from the Occoquan Watershed (Northern Virginia, US) Using Fluorescence Spectroscopy and PARAFAC. *Science of the Total Environment*, 361(1–3): 249–266. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.11.020
- Huang, S. B., Emile, E., Wang, Y. X., et al., 2012a. Mineralogical Characteristics of Sediments and Arsenic Mobilization in the Aquifer, Jiangnan Plain. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 32(4): 7–11 (in Chinese with English abstract).
- Huang, S. B., Wang, Y. X., Chao, L., et al., 2012b. Characterization of DOM from Soil in Unsaturated Zone and Its Implications on Arsenic Mobilization into Groundwater. *Earth Science*, 37(3): 605–611 (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. doi: 10.13039/501100001809
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence Analysis of Dissolved Organic Matter in Natural, Waste and Polluted Waters—A Review. *River Research and Applications*, 23(6): 631–649. doi: 10.1002/rra.1005
- Ishii, S. K. L., Boyer, T. H., 2012. Behavior of Reoccurring PARAFAC Components in Fluorescent Dissolved Organic Matter in Natural and Engineered Systems: A Critical Review. *Environmental Science & Technology*,

- 46(4):2006—2017. doi:10.1021/es2043504
- 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
- Jessen, S., Postma, D., Larsen, F., et al., 2012. Surface Complexation Modeling of Groundwater Arsenic Mobility: Results of a Forced Gradient Experiment in a Red River Flood Plain Aquifer, Vietnam. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 98: 186—201. doi:10.1016/j.gca.2012.07.014
- Li, H. M., Deng, Y. M., Luo, L. W., et al., 2015. Geochemistry of High Arsenic Shallow Aquifers Sediment of the Jiangnan Plain. *Geological Science and Technology Information*, (3): 178—184 (in Chinese with English abstract).
- Matsunaga, T., Karametaxas, G., von Gunten, H. R., et al., 1993. Redox Chemistry of Iron and Manganese Minerals in River-Recharged Aquifers: A Model Interpretation of a Column Experiment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(8): 1691—1704. doi:10.1016/0016-7037(93)90107-8
- McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Safiulla, S., et al., 2001. Arsenic in Groundwater: Testing Pollution Mechanisms for Sedimentary Aquifers in Bangladesh. *Water Resources Research*, 37(1): 109—117. doi:10.1029/2000wr900270
- McKnight, D. M., Boyer, E. W., Westerhoff, P. K., et al., 2001. Spectrofluorometric Characterization of Dissolved Organic Matter for Indication of Precursor Organic Material and Aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46(1): 38—48. doi:10.4319/lo.2001.46.1.0038
- Murphy, K. R., Stedmon, C. A., Waite, T. D., et al., 2008. Distinguishing between Terrestrial and Autochthonous Organic Matter Sources in Marine Environments Using Fluorescence Spectroscopy. *Marine Chemistry*, 108(1—2): 40—58. doi:10.1016/j.marchem.2007.10.003
- Ohno, T., He, Z. Q., Sleighter, R. L., et al., 2010. Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry and Indicator Species Analysis to Identify Marker Components of Soil- and Plant Biomass-Derived Organic Matter Fractions. *Environmental Science & Technology*, 44(22): 8594—8600. doi:10.1021/es101089t
- Pi, K. F., Wang, Y. X., Xie, X. J., et al., 2015. Geochemical Effects of Dissolved Organic Matter Biodegradation on Arsenic Transport in Groundwater Systems. *Journal of Geochemical Exploration*, 149: 8—21. doi:10.13039/501100001809
- Postma, D., 1982. Pyrite and Siderite Formation in Brackish and Freshwater Swamp Sediments. *American Journal of Science*, 282(8): 1151—1183. doi:10.2475/ajs.282.8.1151
- Postma, D., Larsen, F., Hue, N. T. M., et al., 2007. Arsenic in Groundwater of the Red River Floodplain, Vietnam: Controlling Geochemical Processes and Reactive Transport Modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(21): 5054—5071. doi:10.1016/j.gca.2007.08.020
- Redman, A. D., Macalady, D. L., Ahmann, D., 2002. Natural Organic Matter Affects Arsenic Speciation and Sorption onto Hematite. *Environmental Science & Technology*, 36(13): 2889—2896. doi:10.1021/es0112801
- Riu, J., Bro, R., 2003. Jack-Knife Technique for Outlier Detection and Estimation of Standard Errors in PARAFAC Models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 65(1): 35—49. doi:10.1016/s0169-7439(02)00090-4
- Rodriguez-Lado, L., Sun, G., Berg, M., et al., 2013. Groundwater Arsenic Contamination throughout China. *Science*, 341(6148): 866—868. doi:10.1126/science.1237484
- Rowland, H. A. L., Polya, D. A., Lloyd, J. R., et al., 2006. Characterisation of Organic Matter in a Shallow, Reducing, Arsenic-Rich Aquifer, West Bengal. *Organic Geochemistry*, 37(9): 1101—1114. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.04.011
- Saada, A., Breeze, D., Crouzet, C., et al., 2003. Adsorption of Arsenic (V) on Kaolinite and on Kaolinite-Humic Acid Complexes. *Chemosphere*, 51(8): 757—763. doi:10.1016/s0045-6535(03)00219-4
- Sharma, P., Rolle, M., Kocar, B., et al., 2011. Influence of Natural Organic Matter on As Transport and Retention. *Environmental Science & Technology*, 45(2): 546—553. doi:10.1021/es1026008
- 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
- Stedmon, C. A., Markager, S., 2005a. 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., 2005b. Tracing the Production and Degradation of Autochthonous Fractions of Dissolved Organic Matter by Fluorescence Analysis. *Limnology and Oceanography*, 50(5): 1415—1426. doi:10.4319/lo.2005.50.5.1415
- 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
- Thorn, K. A., Arterburn, J. B., Mikita, M. A., 1992. Nitrogen-15 and Carbon-13 NMR Investigation of Hydroxylamine-Derivatized Humic Substances. *Environmental Science & Technology*, 26(1): 107-116. doi: 10.1021/es00025a011
- Wang, S. L., Mulligan, C. N., 2006. Effect of Natural Organic Matter on Arsenic Release from Soils and Sediments into Groundwater. *Environmental Geochemistry and Health*, 28(3): 197-214. doi: 10.1007/s10653-005-9032-y
- Xie, X. J., Wang, Y. X., Su, C. L., 2011. Hydrochemical and Sediment Biomarker Evidence of the Impact of Organic Matter Biodegradation on Arsenic Mobilization in Shallow Aquifers of Datong Basin, China. *Water, Air, and Soil Pollution*, 223(2): 483-498. doi: 10.1007/s11270-011-0875-9
- Xie, Z. M., Luo, Y., Wang, Y. X., et al., 2013. Influence of Indigenous Bacteria on Arsenic Migration in Shallow Aquifer Sediments of Jiangnan Plain. *Asian Journal of Ecotoxicology*, 8(2): 201-206 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, L. S., Wu, S., Zhou, J. H., et al., 2007. Eco-Geochemical Investigation on the Endemic As and F Poisoning in Datong Basin. *Earth Science Frontiers*, 14(2): 225-235 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, Y., 2013. Spectroscopic Study of Dissolved Natural Organic Matter (Dissertation). Hebei Normal University, Shijiazhuang (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 成东, 廖鹏, 袁松虎, 2016. FeS 胶体对三价铁吸附态 As(V) 的解吸作用. *地球科学*, 41(2): 325-330.
- 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.
- 甘义群, 王焰新, 段艳华, 等, 2014. 江汉平原高砷地下水监测场砷的动态变化特征分析. *地学前缘*, 21(4): 37-49.
- 高存荣, 李朝星, 周晓虹, 等, 2008. 河套平原临河区高砷地下水分布及水化学特征. *水文地质工程地质*, 35(6): 22-28.
- 郭华明, 王焰新, 李永敏, 2003. 山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析. *环境科学*, 24(4): 60-67.
- 黄爽兵, Emilie, E., 王焰新, 2012a. 高砷含水层沉积物矿物学特征及砷的活化. *矿物岩石*, 32(4): 7-11.
- 黄爽兵, 王焰新, 曹菱, 等, 2012b. 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*, 37(3): 605-611.
- 李红梅, 邓娅敏, 罗莉威, 等, 2015. 江汉平原高砷含水层沉积物地球化学特征. *地质科技情报*, (3): 178-184.
- 谢作明, 罗艳, 王焰新, 等, 2013. 土著细菌对江汉平原浅层含水层沉积物中砷迁移的影响. *生态毒理学报*, 8(2): 201-206.
- 赵伦山, 武胜, 周继华, 等, 2007. 大同盆地砷、氟中毒地方病生态地球化学研究. *地学前缘*, 14(2): 225-235.
- 赵芸, 2013. 溶解性天然有机质的光谱研究(硕士学位论文). 石家庄: 河北师范大学.