江汉平原高砷地下水中溶解性有机质来源的稳定 碳同位素示踪研究

韩莉,甘义群,于凯 中国地质大学环境学院,武汉,430074

高砷地下水形成的主要原因是厌氧微生物的作用下,铁锰矿物的还原性溶解。作为微生物活动的能源物质和重要的电子供体,溶解性有机质(Dissolved Organic Matter, DOM)对于高砷地下水的形成具有重要意义(Suiling et al., 2006; Hossain et al., 2013)。稳定碳同位素可以有效对DOM进行示踪(Alexandre et al., 2008; Thibault et al., 2011),指示碳的来源(Harvey et al., 2002; McArthur et al., 2004)。本研究选取高砷地下水典型区域江汉平原沙湖原种场为研究区,通过分析水样、土样和植物样品稳定碳同位素组成特征,识别有机质的来源,为江汉平原高砷地下水成因分析提供理论依据。

1 研究区概况

江汉平原是位于中国湖北省中南部的冲积平原,研究区位于仙桃市沙湖原种场,总面积约 $10km^2$,地表水资源丰富。研究区内分布共有 13 个地下水监测点,每个监测点设有三口监测井,深度分别为 10、25 和 50m,总计 39 口,监测点分布如图 1 所示。

2 材料与方法

2.1 采样方法及前处理

水样收集于 500ml 样品瓶中,加盖密封,低温保存。土壤样品采集于 SY04 号点附近地表以下 5cm,置于 20ml 棕色玻璃瓶,加盖密封,低温保存。植物样品采自 SY04、SY06点的甘蔗和 SY08号点的水稻,保存方法同土壤样品。

取 250ml 水样,经砂芯过滤器(250ml 滤杯,500ml 锥形瓶,砂芯 d=50mm)过滤,过滤器与配

备了节能型智能恒温槽 SDC-6(宁波新芝生物科技股份有限公司)的旋转蒸发仪 RE-52AA(上海亚荣生化仪器场)连接,过滤后的水样进入旋转蒸发仪进行蒸发浓缩。植物样品和土样烘干后磨成粉末,加盐酸去除碳酸盐类物质,烘干备用。

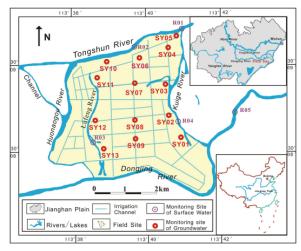


图 1 监测场监测点分布图(Duan et al., 2014)

2.2 δ¹³C 测试方法

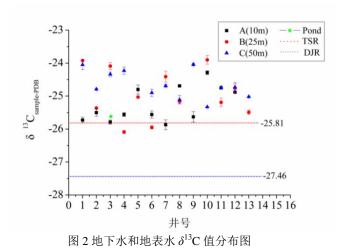
 δ^{13} C 值测试采用元素分析和同位素比值质谱 联用技术(EA-IRMS)(Gandhi 等, 2004)。实验室 标准物质腐殖酸(HA,n=8)、蔗糖(SUC,n=8)、邻苯二甲酸氢钾(KHP,n=37)相对于 PDB 标准 的标定值 δ^{13} C_{sample-PDB} 分别为-21.75±0.13(‰)、-12.02±0.11(‰)、-27.88±0.19(‰)。主要仪器参数:气体流速 CO₂ 140ml/min,O₂ 180ml/min,He 300ml/min;燃烧炉为 1030°C,色谱柱温度 90°C。测试 δ^{13} C 的精度为 0.2‰。

注:本文为国家自然科学基金会项目(编号41472217)资助的成果。 收稿日期:2015-09-28;改回日期:2015-09-28;责任编辑:刘恋。

作者简介: 韩莉, 女, 1990年生, 研究生, 环境科学与工程。Email: hanli505@163.com。

3 结果与讨论

通过旋转蒸发 EA-IRMS 技术对监测场所采 集的39个地下水样和3个地表水样进行分析,结 果如图 2 所示。A (10m)、B (25m)、C (50m) 处井的 δ^{13} C 均值分别为为-25.25‰、-24.94‰、 -24.66‰。整体上 A 井的 δ^{13} C 值比 C 井要偏负, 而 B 井的 δ^{13} C 值的波动范围比较大。地下水中的 DOM 可能源自于内源沉积物和外源河水、渠灌、 池塘、降水、表层土壤等。水样的 δ^{13} C 值与东荆 河(DJR)相差较大,可以推测东荆河对监测场区域 地下水 DOM 贡献较小,可能是该时期地下水没 有受到东荆河的补给或向其排泄。SY01、02、03、 04、06、07、09 号井 10m 处 δ^{13} C 值分布在通顺 河(TSR) δ^{13} C 值附近, SY02、04、06、13 号点 25m 处 δ^{13} C 值与通顺河 δ^{13} C 值也较接近,由此可以推 测通顺河南侧地下水受到了通顺河补给,并带入 了一定量的 DOM,而且随着深度的增加,DOM 的贡献量减小, 所以 10m 处的地下水 δ^{13} C 值最接 近-25.81‰, 50m 处的最偏离。SY10、11、12 分 布在屡丰河边, 屡丰河对这些点处地下水的影响 可能是其 DOM 的 δ^{13} C 值与通顺河相差较大的原 因。SY03 附近池塘采集的地表水 δ^{13} C 值为 -25.62‰, SY03 点 10m 处 DOM 的 δ¹³C 值为 -25.79‰, 几乎一致, 因此 SY03 点地下水 DOM 可能同时受北面通顺河和附近池塘的影响,随着 水位的变化三者之间存在相互的周期性补给排泄 关系。



地下水中的 DOM 可能不是单一来源,除了内部沉积物本身的溶解,外源池塘、表层土壤、地表农作物的影响不可忽视。SY04 和 SY06 点的

甘蔗(C4 植物)测试结果显示, δ^{13} C 值(-13.27‰~-12.46‰)与 Ashish(Ashish et al., 2012)测试的 C4 植物 δ^{13} C 值(-12‰)接近,而 SY08 附近水稻的 δ^{13} C 值(-27.86‰~-27.17‰)与 Ashish 发表的 C3 植物 δ^{13} C 值(-27‰)基本一致。 SY04 地表以下 5cm 采集的表层土壤有机质 δ^{13} C 值为-25.57‰~-24.56‰。这与 C3 植物水稻的 δ^{13} C 值比较接近,说明 SY04 点附近表层土壤受水稻 残渣腐烂堆积影响较大。在大气降水以及地表渠灌的作用下,表层土壤有机质可能会通过土壤渗透进入地下水,由此对地下水 DOM 的 δ^{13} C 值产生影响。

4 结论

江汉平原沙湖原种场地下水 DOM 的 δ^{13} C 值 为-26.09‰~-23.9‰,通顺河对地下水 DOM 的贡献可能要比东荆河大很多,农作物、地表土壤、池塘水对地下水 DOM 的 δ^{13} C 值也有一定影响。

参 考 文 献 / References

- Alexandre O, Dragosh C, Jean B P, Marc L, Yves G 2008. Elemental, isotopic, and spectroscopic assessment of chemical fractionation of dissolved organic matter sampled with a portable reverse osmosis system. Environmental Science and Technology, 42: 2490~2495.
- Ashish M, Andrea S, Loka Bharathi P A, Gerd G. 2012. Online stable isotope analysis of dissolved organic carbon size classes using size exclusion chromatography coupled to an isotope ratio mass spectrometer. Environmental Science and Technology, 46: 10123~10129.
- Duan Yanhua, Gan Yiqun, Wang Yanxin, Deng Yamin, Guo Xinxin, Dong Chuangju. 2014. Temporal variation of groundwater level and arsenic concentration at Jianghan Plain, central China. Journal of Geochemical Exploration: 1~14.
- Gandhi H, Wiegner T N, Ostrom P H, Kaplan L A, Ostrom N E. 2004.

 Isotopic(C-13) analysis of dissolved organic carbon in stream water using an elemental analyzer coupled to a stable isotope ratio mass spectrometer.Rapid Communications in Mass Spectrometry, 18(8): 903~906.
- Harvey C F, Christopher H S, Badruzzaman A B M. 2002. Arsenic mobility and groundwater extraction in Bangladesh. Science, 298: 1602~1606.
- Hossain M. A, Shafi M. T, Golam A. 2013. Is organic matter a source or redox driver or both for arsenic releasein groundwater? Physics and

Chemistry of the Earth, 58(60): 49~56.

McArthur J M, Banerjee D M, Hudson-Edwards K A, Mishra R, Purohit R, Ravenscroft P, Cronin A, Howarth R J, Chatterjee, A, Talukder T, Lowry D, Houghton S, Chadha D K . 2004. Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic ground water: the example of West Bengal and its worldwide implications. Applied Geochemistry, 19: 1255~1293.

Suiling W, Catherine N M. 2006. Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater. Environmental Geochemistry and Health, 28(3): 197~214.

Thibault L, Anne-Catherine P, Gerard G, Jean-Noel T, Anne J.. 2011.

Carbon isotopes as tracers of dissolved organic carbon sources and water pathways in headwater catchments [J]. Journal of Hydrology, 402: 228~238.