

地下水系统砷-铁耦合行为的反应性溶质运移模拟

孙静¹, 刘意章¹, 李超^{1,2}, 刘承帅^{1,3}

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550081; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 广东省科学院生态环境与土壤研究所, 广东省农业环境综合治理重点实验室, 广州 510650

摘要: 定量厘清砷在铁矿物相转变影响下的释放迁移规律, 对破译高砷地下水成因机制至关重要。然而, 地下水系统中水文-生物地球化学多过程交互作用极其复杂, 因此量化研究难度大。反应性溶质运移模拟作为一种耦合了生物地球化学过程和地质水文过程的数值模拟方法, 可有效解译复杂多过程系统, 从而实现观测数据的定量解析。本文介绍了反应性溶质运移模型的主要特点; 阐述了影响地下水系统中砷行为的两类关键地球化学过程(铁矿物的氧化/还原过程、砷在矿物表面的吸附/解吸过程)的模拟方法; 结合近年来的典型研究案例, 分析了模型如何用于识别和量化不同水文-生物地球化学过程对高砷地下水形成和衰减的控制作用; 并进一步剖析了当前研究中仍需完善的问题。

关键词: 地下水; 砷; 铁矿物; 反应性溶质运移模型

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2022)01-0081-11 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2021.40.103

Reactive Transport Modeling of the Coupled Fate of Arsenic and Iron in Groundwater Systems

SUN Jing¹, LIU Yi-zhang¹, LI Chao^{1,2}, LIU Cheng-shuai^{1,3}

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-Environmental Pollution Control and Management, Institute of Eco-Environmental Science and Soil Science, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract: A quantitative analysis of how arsenic release and migration occur during iron mineral transformation is essential for deciphering the formation mechanism of arsenic rich groundwater. Nevertheless, groundwater systems are often affected by complex interactions between flow, solute transport and biogeochemical processes, and therefore process-based quantification is challenging. As a numerical modeling method that couples biogeochemical and hydrogeological processes, reactive transport modeling can distill complex systems into their salient components and achieve an in-depth, quantitative analysis of the observation data. In this context, this paper has reviewed the key characteristics of reactive transport models, illustrated how to simulate the two most important geochemical processes that regulate the behavior of arsenic (i. e., the reduction-oxidation of iron minerals and the adsorption-desorption of arsenic on mineral surfaces), showed how such models can aid in identifying and quantifying hydro-biogeochemical controls over groundwater arsenic dynamics using recent research cases, and pointed out several aspects that should be further undertaken and improved.

Key words: groundwater; arsenic; iron minerals; reactive transport model

0 引言

高砷地下水(砷浓度大于 10 $\mu\text{g/L}$ 的地下水)威胁全球数亿人的饮用水安全(Podgorski and Berg, 2020), 是近年来环境水文地球科学领域的热点研

究课题(郭华明等, 2013; 贾永锋和郭华明, 2013; Guo et al., 2014; Jia et al., 2018; Wang et al., 2019)。有关砷在地下水系统中的赋存形态和释放迁移过程目前已形成了较一致的认识: 砷在含水层中常与含铁矿物共存, 主要以砷酸根和亚砷酸根形

收稿编号: 2021-144, 2021-9-5 收到, 2021-11-5 改回

基金项目: 国家重点研发计划课题(2020YFC1807701)

第一作者简介: 孙静(1987-), 女, 研究员, 获第 18 届侯德封奖, 研究方向: 地下水有害元素地球化学。E-mail: sunjing@mail.gyig.ac.cn.

态吸附在铁氧化物矿物表面,或以砷硫化物矿物形式与黄铁矿共存;含砷铁氧化物的还原性溶解、含砷硫化物的氧化性溶解、砷酸根和亚砷酸根从铁矿物表面解吸附等,均可能导致含水层固相的砷释放至水中(Smedley and Kinniburgh, 2002; McArthur et al., 2004; Fendorf et al., 2010)。因此,地下水系统中砷的行为与归趋通常与铁耦合。定量厘清砷-铁耦合行为规律,对破译高砷地下水成因机制至关重要。然而,地下水系统中水文-生物地球化学多过程交互作用极其复杂,对其进行定量化研究难度较大。

近二十年来,计算性能的持续进步促进了数值模拟技术在不同学科领域研究中的开发和完善。反应性溶质运移模拟(Reactive Transport Modeling)作为一种强有力的数值模拟方法,其应用范围也在不断扩大(许天福等, 2012; Maher and Mayer, 2019)。在高砷地下水形成和演化研究方面,反应性溶质运移模型提供了检验过程机制概念模型的有效手段,帮助实现地下水系统中砷的浓度分布和迁移转化行为的定量解析,可用于评估污染羽形成历史、预测未来演化趋势,也可用于高砷地下水修复方案的设计和优化(余倩等, 2013; Prommer et al., 2019)。本文对利用反应性溶质运移模型开展水文地球化学研究的优势进行概述,对构建地下水砷-铁耦合行为的反应性溶质运移模型方法进行总结,并对一些典型应用案例进行梳理和分析,以期对反应性溶质运移模拟方法更好地用于量化地下水系统中砷的行为和归趋研究提供借鉴。

1 反应性溶质运移模型的特点和优势

在地下水系统中,砷的浓度分布与迁移转化行为受生物地球化学过程和水文地质过程的共同控制(Fendorf et al., 2010)。铁矿物的氧化/还原反应和矿物表面发生的吸附/解吸反应是影响砷环境行为的关键地球化学过程(Zheng et al., 2004);而对流、弥散和扩散等物理过程导致的运移、稀释和混合作用也会对地下水的水化学组成产生重要影响(Zheng and Wang, 1999)。为了识别和量化这些过程对砷行为与归趋的贡献,需要一种可将水文地质学和环境地球化学高度融合的跨学科研究方法。其中地下水砷行为的研究在环境地球化学和水文地质学领域都取得了巨大进展。然而,地球化学家常忽视地下水流动等水文地质过程对砷行为的影响,水文地质学家也往往使用线性固-液分配模型

(K_d)去简化生物地球化学过程的贡献,从而导致真正实现学科深度交叉与融合的研究仍极为有限(Klump et al., 2006)。作为一种将地球化学过程和水文地质过程耦合在一起的、基于过程的数值模拟方法,反应性溶质运移模拟有效促进了学科之间的深度交叉、各类数据的高度融合,实现了对水文-生物地球化学多过程耦合效应的深入理解(Prommer et al., 2019)。

传统模拟地下水化学数据的方法,是利用较大数据集和统计学方法建立经验模型,从而了解水化学变化的趋势并识别出控制因素(Stumm and Morgan, 1996)。尽管这类统计学方法在推导引起地下水成分变化的初步概念模型方面很有用,但却无法确定该概念模型在化学热力学或动力学原理上是否可行。在笔者看来,与分析检测技术类似,反应性溶质运移模型也是一种分析工具,但可用于分析过程。建模时,溶质运移物理过程通常使用基于菲克定律的对流-弥散方程来定义,而地球化学反应过程需要遵循热力学定律以及动力学速率方程,同时系统中溶质、溶液、固体、气体以及电子之间必须服从质量守恒定律(Maher and Mayer, 2019; Prommer et al., 2019)。因此,与经验模型不同,使用反应性溶质运移模型进行研究,能够检验概念模型在化学原理上是否可行,从而在此基础上检验概念模型中假设的过程能否引起现实中观测的数据结果。

Lichtner(1996)认为:“定量模型要求研究者将一个通常很模糊的假设带入真实数据进行检验,从而迫使研究者沿着这种量化的思路去验证、推翻又或者是去修正最原始的假设”。反应性溶质运移模拟方法的开发,最初是出于对实验室或野外现场观测数据进行严格定量分析的需要(Maher and Mayer, 2019)。应用反应性溶质运移模拟方法进行地下水污染迁移转化研究,能够以严格定量的方式,检验水文-生物地球化学过程概念模型是否合理。如果模型输出值与实际观测值之间存在较大的残差,则表明对应的概念模型中存在至少一个水文-生物地球化学过程还未得到正确描述。在这种情况下,必须修改概念模型,直到模型的计算结果能够良好地重现观测数据。这个迭代的过程最终会推导出合理的水文-生物地球化学反应关系网,从而取得对含水层水化学组分时空变化数据的深入定量理解。对于水文-生物地球化学过程错综复杂的系统,可能产生一系列在定性环境中合理的概念模型。在这种情况下,应用反应性溶质运移模拟

方法进行研究的优势更能得到体现,因为可以利用反应性溶质运移模型来检验哪个概念模型能够在定量环境下保持合理,从而有效识别正确的模型 (Prommer et al., 2019)。概念模型和对应的数值模型被验证成功后,则可以在此基础上,应用数值模型量化特定的单个水文-生物地球化学过程对总体的贡献,并解译不同过程之间的相互作用;还可以量化反应速率等参数值,并随后将参数用于模型预测,以了解污染物未来的迁移转化行为,指导下一步的实验和采样工作,或评估修复工程方案的作用及其效率。

2 地下水砷-铁耦合行为的反应性溶质运移模型构建

2.1 反应性溶质运移建模的总体方法

构建反应性溶质运移模型通常分两个阶段(图1)。第一阶段,在模拟反应性溶质之前,首先构建地下水流模型(Groundwater Flow Model)和溶质运移模型(Solute Transport Model),模拟示踪剂随地下水迁移过程中所表现出惰性或高度可预测性的行为,从而揭示含水层的水文地质结构及其对地下水流和溶质运移特征的影响,以便在此基础上进一步识别更为复杂的地球化学过程(Appelo and Postma, 2005; Prommer et al., 2019)。对于实验室研究和地下水人工回补工程等系统,其水流场信息和

初始水化学成分通常较为明确,因此这类系统的地下水流和溶质运移物理过程较为容易被定义,其水流和溶质运移模型的构建就较为容易。然而,在地下水停留时间长、含水层特征数据密度低、非均质性高的天然系统中,往往难以对模型中水流和溶质运移物理过程的参数进行限定(Sun et al., 2020; 郭芷琳等, 2021)。基于对水文地质和地球物理调查数据的理解,建模者应该尽可能地构建匹配真实地下条件的水文地质概念模型,通过手动试错或模型自动校准技术,率定渗透系数、孔隙度等模型参数,直到数值模型的输出结果能够重现观测的地下水流特征和示踪剂浓度数据。

在理解地下水流和溶质运移物理过程的基础上,第二阶段将着重于反应性(地球化学)过程,重点在于地球化学反应关系网概念模型的构建及其数字化,并与相关水化学组分的时空变化观测数据进行拟合(Appelo and Postma, 2005; Prommer et al., 2019)。构建符合特定场地特征和地球化学原理的合理概念模型,需要地球化学专业知识。虽然自动模型校准技术能够以半自动化的方式率定化学反应速率等模型参数,从而协助模型的构建,但这类技术的运用要以合理的概念模型为前提,因此无法取代地球化学家的专业知识(Yeh, 1986; Doherty, 2015)。然而,即使拥有良好的地球化学专业知识,第二阶段模型的构建也很困难,因为很多概

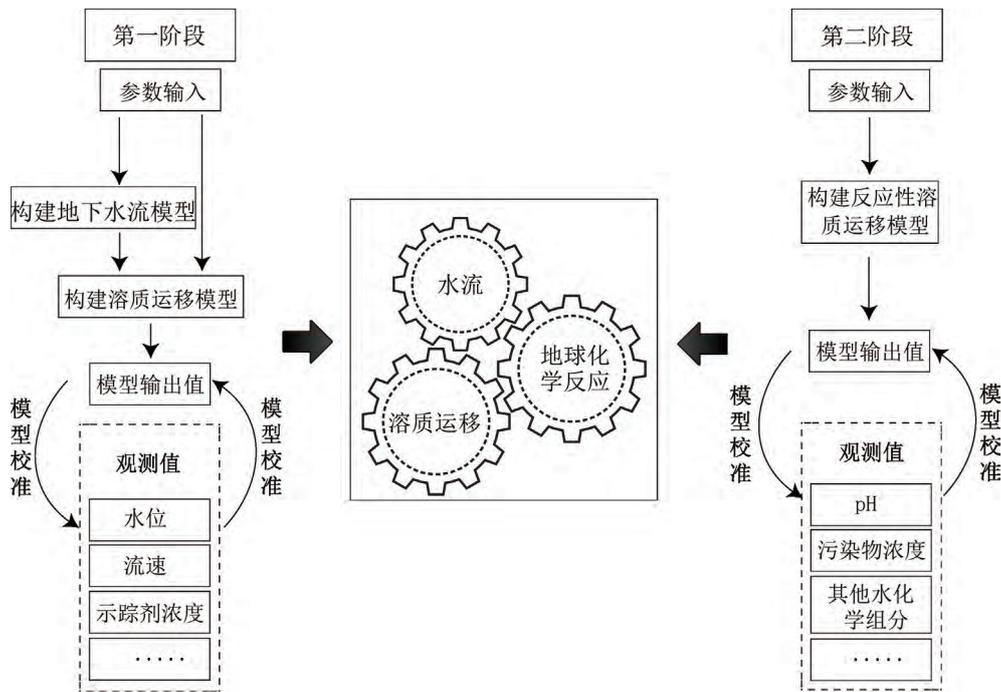


图1 反应性溶质运移建模的总体方法

Fig. 1 General approach for developing a reactive transport model

念模型虽然具有定性意义,但是在定量环境中进行检验时往往会被发现并不可行。虽然这类情况令人沮丧,但这也正是反应性溶质运移模型对于深入理解水文-生物地球化学过程的贡献所在,笔者将在第三部分应用案例里做出介绍。影响地下水系统中砷的浓度分布和迁移转化行为最重要的两类(生物)地球化学过程为:①铁矿物的氧化/还原过程;②砷在铁矿物表面的吸附/解吸过程(Smedley and Kinniburgh, 2002; McArthur et al., 2004; Fendorf et al., 2010)。下面将重点介绍这两类地球化学过程的模拟方法。

2.2 铁矿物氧化/还原过程的模拟方法

地下水系统中,元素的地球化学循环在很大程度上受到微生物介导的氧化还原过程的影响,而且溶解态或沉积物结合态有机碳的矿化降解通常为其中的氧化反应(Wang and Van Cappellen, 1996; Eckert and Appelo, 2002)。当铁氧化物矿物是最主要的氧化剂时,可以假设氧化还原反应是一个由电子供体有机碳的氧化和电子受体铁氧化物的还原耦合组成的单一反应,通过建立一个不可逆的动力学过程来进行模拟,例如 Rawson 等(2016)使用:

$$r_{\text{lac}} = \alpha \times \left(\frac{C_{\text{Fe}(\text{OH})_3}}{k_{\text{Fe}(\text{OH})_3} + C_{\text{Fe}(\text{OH})_3}} \right) \times \left(\frac{C_{\text{lac}}}{k_{\text{lac}} + C_{\text{lac}}} \right) \quad (1)$$

式中, r_{lac} 是乳酸根的降解速率; α 是速率常数; $C_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ 和 C_{lac} 分别是三价铁矿物和乳酸根; $k_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$ 和 k_{lac} 是半饱和常数。

然而,在多数天然含水层中,有机碳的降解会消耗多种电子受体,在热力学原理的约束下,通常按溶解氧、硝酸根、四价锰矿物、三价铁矿物以及硫酸根还原顺序,逐一进行(Stumm and Morgan, 1996)。模拟这类系统的砷-铁耦合行为时,不能仅考虑三价铁的还原过程,还应考虑含水层中其他化学组分的时空变化。这类系统中有机碳矿化降解驱动的氧化还原反应,可以通过两步法,即所谓的部分平衡法(Partial Equilibration Approach)来模拟(Postma and Jakobsen, 1996)。两步法将电子供给步骤(即有机碳降解)与电子接受步骤分开,第一步被假定为动力学控制的速率限制步骤,而第二步可以简单地模拟为热力学控制的平衡(瞬时)反应。利用两步法,在数值模型内部只需以与去除有机碳底物相同的速率添加无机碳,无需明确定义电子接受反应及其消耗顺序,而是假设各种电子受体之间存在氧化还原平衡,就可以让其按照热力学控制的顺序自动消耗。这类系统中,有机碳降解步骤通常

使用一个相对简单的 Monod 型速率表达式来进行模拟,例如 Wallis 等(2020)使用:

$$r_{\text{om}} = k_{\text{ox}} \times \left(\frac{C_{\text{ox}}}{2.9 \times 10^{-4} + C_{\text{ox}}} \right) + k_{\text{nitr}} \times \left(\frac{C_{\text{nitr}}}{1.55 \times 10^{-4} + C_{\text{nitr}}} \right) \times \left(\frac{K_{\text{ox_inh}}}{K_{\text{ox_inh}} + C_{\text{ox}}} \right) + k_{\text{Fe}} \times \left(\frac{C_{\text{Fe}}}{1.0 \times 10^{-6} + C_{\text{Fe}}} \right) + k_{\text{sul}} \times \left(\frac{C_{\text{sul}}}{1.0 \times 10^{-4} + C_{\text{sul}}} \right) \times \left(\frac{K_{\text{ox_inh}}}{K_{\text{ox_inh}} + C_{\text{ox}}} \right) \times \left(\frac{K_{\text{nitr_inh}}}{K_{\text{nitr_inh}} + C_{\text{nitr}}} \right) \quad (2)$$

式中, r_{om} 是有机碳的总降解速率, k_{ox} 、 k_{nitr} 、 k_{Fe} 和 k_{sul} 分别是好氧、反硝化、三价铁和硫酸盐还原条件下有机碳降解的最大速率常数; C_{ox} 、 C_{nitr} 、 C_{Fe} 和 C_{sul} 分别是溶解氧、硝酸根、三价铁矿物和硫酸根的浓度; $K_{\text{ox_inh}}$ 和 $K_{\text{nitr_inh}}$ 是抑制常数。

作为砷的重要赋存载体,铁氧化物矿物的还原转化对砷的释放迁移有着重要影响(Zheng et al., 2004; Guo et al., 2014)。砷等微量元素有时可以作为铁氧化物矿物的杂质成分存在,当矿物发生溶解,砷会随着矿物结构的侵蚀而成比例地发生释放,其动力学方程式:

$$r_{\text{As}} = A_{\text{s}} \times r_{\text{mineral}} \quad (3)$$

式中, r_{As} 是砷的释放速率, r_{mineral} 是矿物的溶解速率, A_{s} 是该矿物中砷的含量。

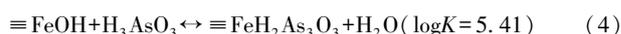
此外,黄铁矿等的氧化性溶解也通常伴随着包括砷在内多种微量金属的释放,其动力学方程式与式(3)类似。相反,原始矿物转变所释放出的砷可能被次生铁矿物以共沉淀的形式重新固定,其共沉淀过程的模拟即可采用式(3)的逆向反应。因此,铁矿物的氧化还原过程并不一定会提高溶解态砷的浓度,甚至可能引起砷浓度的衰减(O' Day et al., 2004; Coker et al., 2006)。在地下水系统中,相较此类矿物共溶解/沉淀过程,矿物表面发生的吸附/解吸过程更大程度上控制了砷的迁移,决定了其是否会对下游受体产生危害。

2.3 砷吸附/解吸过程的模拟方法

针对吸附行为的传统数值模型一般是经验模型,其中最常用的模型包括 K_d 线性固-液分配模型,以及 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型(Jeppu et al., 2012; Mai et al., 2014)。 K_d 模型所描述的过程通常不仅是吸附/解吸反应,而是囊括了吸附/解吸、沉淀/溶解等存在固-液分配行为的多种反应。该模型中的分配常数 K_d , 与阻滞常数 R_f (即水或示踪剂的运移速度相对于反应性溶质的运移速度的比值)本质上是相同的,认为在地下水流

动过程中,某溶质的水相浓度与其被分配到固相上的浓度之间保持线性关系。这类模型假设含水层对溶质的固定能力是无限大的。虽然这一假设适用于模拟某些有机污染物的固-液分配行为,但是并不适用于砷,因为砷可占据的吸附位点是有限的(Dixit and Hering, 2003)。相较 K_d 模型,Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型可以描述含水层介质的有限吸附能力。吸附等温线通常由批次平衡实验测量所得,然后将测得的参数值应用到模型中,以预测实验室或野外尺度上砷的迁移行为。然而, K_d 、Langmuir 和 Freundlich 吸附关系都仅在它们被测量的条件下有效,因此,这类经验吸附模型只在具有相对恒定的地球化学条件的情况下适用。在较复杂的实验室条件和天然含水层中,影响砷吸附/解吸反应的因素很多。铁矿物的氧化还原转化极大地控制着砷的吸附/解吸行为,而要在模型中描述砷在矿物转化过程中的动态释放和再吸附,使用经验吸附模型是不够的。此外,砷自身的氧化还原价态具有可变性,而砷的不同氧化态具有不同的吸附特性(Dixit and Hering, 2003):在氧化条件下,五价砷是最主要的砷形态,在环境常见 pH 在 6~8 条件下容易吸附在铁氧化物矿物的表面;相反,在还原条件下,三价砷是最主要的砷形态,其吸附能力较弱。除含水层的氧化还原条件外,pH、砷的浓度、竞争性溶质(如磷酸根离子)的浓度等因素都会影响砷的吸附。然而,简单的经验吸附模型无法解释矿物学和水化学在空间和/或时间上的变化对吸附的潜在影响(Rathi et al., 2020)。

表面络合模型(Surface Complexation Model)能更有效描述地球化学条件具有时空变化性的系统中砷与矿物表面相互作用。表面络合模型是经验吸附模型的发展,虽然相对于经验吸附模型,表面络合模型需要更多模型参数的输入,其计算量也更大,但是通过使用表面络合反应描述吸附/解吸行为,并通过热力学数据库直接耦合吸附/解吸和其他地球化学平衡,表面络合模型能有效模拟砷的吸附程度随地球化学条件变化而变化的现象(Davis and Kent, 1990; Goldberg and Criscenti, 2008)。表面络合模型研究中最有影响力的工作是 Dzombak 和 Morel(1990),该工作通过建立扩散双层表面络合模型,成功拟合了水合氧化铁吸附砷酸根和亚砷酸根以及其他多种离子的现有实验室数据。例如,亚砷酸根离子表面络合模型的化学反应方程式与热力学常数(log K)为:



Dzombak 和 Morel(1990)的表面络合模型已被广泛应用于地球化学模拟和反应性溶质运移模拟研究,其相应的数据库被很多常用模拟软件采纳。不过,由于该模型是基于水合氧化铁纯矿物的吸附数据而建立的,因此无法直接用来解释天然沉积物所表现出的复杂吸附行为。如何将表面络合模型应用于自然体系吸附行为的模拟,以及如何确定相关模型参数(例如沉积物表面吸附位点的密度、表面络合物的类型及其相关反应的热力学常数),现在仍存在争议。针对天然沉积物,常用的表面络合模型构建方法有两种,即组分可加法(Component Additivity Approach)和广义复合法(Generalized Composite Approach)(Davis et al., 1998)。组分可加法假设沉积物中的吸附剂相由可识别和量化的单个纯矿物组成,其中每种矿物的表面络合反应是已知的。根据沉积物中不同矿物的含量,以加和的形式组合在一起,即可通过热力学平衡计算,确定矿物混合物上的总体吸附情况。在这种模拟方法里,每种矿物上的吸附位点数与矿物含量呈化学计量关系,因此吸附位点数随着矿物含量随时空的变化而变化。而广义复合法认为天然沉积物的吸附特性过于复杂,难以根据单个矿物吸附贡献的加和去量化这种过程。因此,广义复合法需要采集天然沉积物的吸附实验数据,通过对数据进行拟合,来针对性地建立天然沉积物的表面络合模型。虽然广义复合法模型无法在分子尺度上准确地描述表面络合物形态,但是通常可以更准确地描述自然系统的宏观吸附行为(Payne et al., 2013)。

3 地下水砷-铁耦合行为的反应性溶质运移模型应用案例

通过分析反应性溶质运移模型在地下水系统中的典型应用案例,可深入理解如何在不同的空间和时间尺度上运用反应性溶质运移模型量化中间过程,从而深入理解观测数据,评估特定的自然因素或人类活动对地下水质量的影响。以下将从室内实验、野外实验和野外观测三个方面分别介绍两个应用案例。

3.1 室内实验的模型解析

基于 Tufano 和 Fendorf(2008)的室内柱实验,Rawson 等(2016)建立了反应性溶质运移模型,研究微生物介导的异化铁还原过程对砷行为的影响。此项实验的固相使用三价砷吸附的合成水铁矿,液相使用含乳酸根的合成地下水,微生物柱进一步添

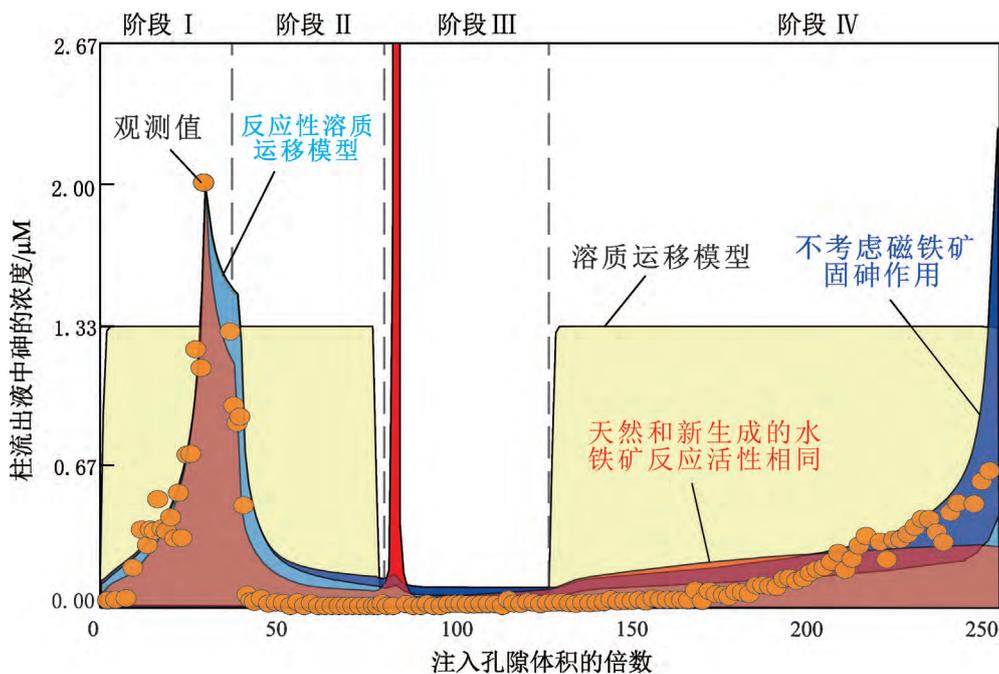
加异化铁还原菌,结果发现相比非生物柱,微生物柱中砷的释放量更低。Tufano 和 Fendorf(2008)认为这是由于水铁矿被还原形成次生磁铁矿,所释放出的三价砷会被磁铁矿重新固定。因此,Rawson 等(2016)在模型中添加乳酸根降解驱动的水铁矿还原过程式(1),并进一步设计反应项:

$$r_{\text{mgt_pptn}} = -k_{\text{mgt_pptn}} \times \max\left(0, \left[1 - \frac{1}{SR_{\text{mgt}}}\right]\right) \times \left(\frac{[Fh] - C_m}{[Fh]}\right) \times \left(\frac{C_{\text{Fe,II}}}{K_{\text{mgt_pptn}}^{\text{thres}} + C_{\text{Fe,II}}}\right)^3 \quad (5)$$

用以模拟二价铁共存时水铁矿向磁铁矿的转化过程。模型的定量计算结果表明,如果利用表面吸附来重现实验结果,磁铁矿的吸附位点密度要比文献值高两个数量级;而利用共沉淀(砷置换磁铁矿晶格结构中一部分的铁)来进行计算,则磁铁矿结构中砷和铁的摩尔比过高。由于这两种定性概念模型在定量框架中都行不通,因此 Rawson 等(2016)进一步完善模型发现,假设在实验柱的装填过程中或由于“二价铁活化矿物”的氧化作用,一部分三价砷被氧化形成吸附能力更高的五价砷,则模型计算结果可以重现观测数据,同时模型参数能够与相应的文献值保持一致。在这个案例中,如果没有模型的定量计算,则无法发现该实验中还曾发生砷氧化这个有利于固砷的重要过程。

基于 Sun 等(2016)的室内柱实验, Sun 等

(2018)利用模型进一步研究一种基于磁铁矿的地下水砷修复方法。该方法通过注入硝酸根和二价铁溶液来促进磁铁矿在含水层中原位生成,从而实现砷的原位固定。与水铁矿等铁矿物不同,磁铁矿在典型高砷含水层的氧化还原条件下稳定性较高,因此是一种长效固砷矿物。由于 Sun 等(2016)使用了天然沉积物进行实验,其砷-铁耦合循环转化过程较为复杂,因此 Sun 等(2018)建立了该实验的反应性溶质运移模型,并在此基础上设计了一系列模型变体,利用模型与其变体计算结果的差异,分析了不同过程对溶解态砷浓度的贡献(图2)。通过与不考虑磁铁矿固砷作用的模型变体对比证实,当水铁矿接近耗尽时,砷的固定最终依赖于磁铁矿。此外,天然和新生成的水铁矿反应活性不同,其区别主要体现在天然水铁矿的吸附位点密度仅为新生成水铁矿的~25%,而二者反应活性相同的模型变体无法重现实验结果。基于实验室尺度的模型框架,Sun 等(2018)进一步开展了场地尺度的预测模拟,评估了不同的硝酸根和二价铁溶液注入方案对原位生成磁铁矿和拦截地下水砷的效果。模型预测结果表明,在后期仅注入二价铁(停止注入硝酸根),可以促进更多的水铁矿向磁铁矿转化,从而可以更长效地固砷。在这个案例中,仅凭实验数据难以区分和量化磁铁矿对砷行为的影响,而模型解决了这一核心问题,并进一步协助场地修复方案的



据 Sun 等(2018)修改

图2 室内实验中砷-铁耦合迁移转化过程模拟案例图

Fig. 2 Reactive transport modeling of the coupled fate of arsenic and iron in a laboratory experiment

设计,模型预测衍生的假设目前正在通过野外现场实验进行检验。

3.2 野外现场实验的模型解析

Rawson 等(2017)将 Rawson 等(2016)开发的反应性溶质运移模型进一步拓展,用于分析 Neidhardt 等(2014)在印度西孟加拉邦高砷含水层开展野外现场实验,研究有机碳降解驱动的铁还原过程如何影响地下水砷的浓度。该实验向含水层注入蔗糖,引起地下水铁的浓度上升 36 倍,而砷浓度的上升幅度不足 1.5 倍。Neidhardt 等(2014)将砷-铁的共释放归因于含砷铁氧化物矿物的还原溶解,并将砷-铁释放比例的差异归因于砷在残留铁矿物上的再吸附和次生铁矿物的重新固定作用。Rawson 等(2017)通过模型计算发现,蔗糖的降解过程会伴随 pH 下降,从而导致砷发生解吸附才是砷释放的主要机制,而原本假设的铁氧化物还原溶解导致的砷释放机制对砷浓度的影响较小。模拟结果进一步表明,溶解态砷浓度发生回降是由于砷在次生磁铁矿表面形成无定形共沉淀,而非砷的再吸附。在这个案例中,反应性溶质运移模型沿着量化的思路,推翻和修正了原始的定性概念模型,获取了对砷-铁耦合行为的深入理解。

针对煤层气开采产生的大量共生水,深井回灌被认为是最有效的水管理手段之一,但可能引起水岩反应,导致含水层矿物中天然赋存的有害元素释放输出。为研究煤层气共生水深井回灌对地下水质的影响,Rathi 等(2017)在澳大利亚苏拉特盆地开展了单井注入-抽出实验(Push-Pull Test)及其模拟工作。实验观测结果发现,回灌引起了地下水砷污染(图 3)。由于回灌水进行过脱氧预处理,但 pH 较高,因此在最初的概念模型中,砷的释放被归因于砷在碱性条件下发生解吸附。然而,该概念模型对应的反应性溶质运移模型根本无法重现实验结果。通过修改概念模型,假设回灌水仍残余微量的

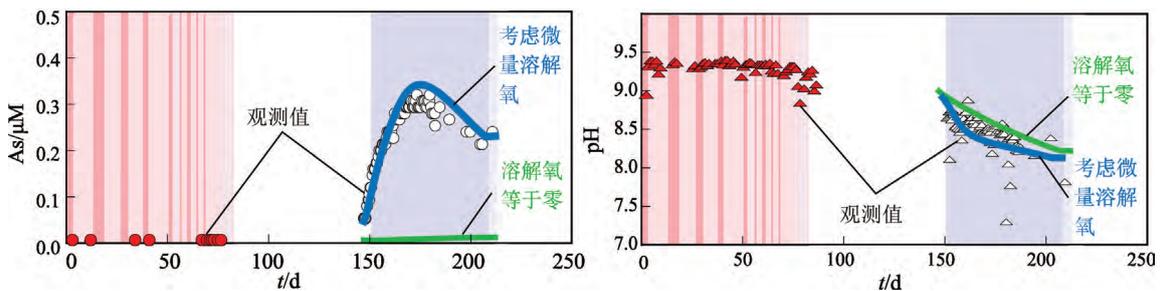
溶解氧,并设计反应项:

$$r_{\text{pyr}} = (C_{\text{O}_2}^{0.5} + f_2 C_{\text{NO}_3^-}^{0.5}) C_{\text{H}^+}^{-0.11} \times \left(10^{-10.19} \times \frac{A_{\text{pyr}}}{V} \right) \left(\frac{C}{C_0} \right)_{\text{pyr}}^{0.67} \frac{f(T)}{f(T_{\text{ref}})} \quad (6)$$

用以模拟其引起的含砷黄铁矿氧化性溶解过程,以及砷随着黄铁矿结构的侵蚀而发生的成比例释放过程式(3),则模型能够重现地下水砷浓度的变化,并同时再现其他所有水化学组分(如硫酸根离子)的观测结果。在这个案例中,如果没有模型的定量计算,则很难发现脱氧处理后的回灌水仍含微量的溶解氧这个引发砷释放的重要因素。为检验溶解氧的存在对砷归趋的控制作用,Prommer 等(2018)进一步开展了多次注入-抽出实验,结果证实未对煤层气共生水进行脱氧预处理时,回灌会引起砷的大量释放,而对回灌水进行脱氧处理后,无论是否调节 pH 值,地下水砷浓度都较低。

3.3 野外观测数据的模型解析

以柬埔寨金边南部湄公河三角洲地区的观测数据为基础,Kocar 等(2014)建立反应性溶质运移模型,研究地下水中的砷浓度如何受水文-生物地球化学过程控制。通过考虑浅层湿地土壤富含天然有机碳从而驱动含砷氧化铁还原溶解这一生物地球化学因素,以及研究区含水层的渗透系数存在较大变化这一水文地质因素,模型成功再现了一维剖面内以及沿地下水流动方向数百米的二维断面上观测到的地下水砷浓度变化趋势:湿地土壤孔隙水在到达下层含水层之前逐渐累积起高浓度的砷,这部分砷随后沿着水流方向,横向流入湄公河;假设砷的释放速率是稳定的,在含水层中渗透率高的区域,地下水流动速度较快,导致砷无法累积,地下水砷的浓度低,反之在渗透率低的区域砷浓度高。然而,虽然高渗透率情况下的低砷模拟值能够与观测值保持一致,但是低渗透率情况下的高砷模拟值



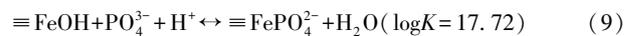
据 Rathi 等(2017)修改

图 3 野外现场实验中砷-铁耦合迁移转化过程模拟案例图

Fig. 3 Reactive transport modeling of the coupled fate of arsenic and iron in field experiments

比最大观测值还高 5 倍。在这个案例中,模型证实了地下水中的砷来源于浅层湿地土壤砷的释放输出,证实了地下水流速快会导致砷浓度降低,但同时也揭示了一个知识缺口,即控制溶解态砷浓度上限的水文-生物地球化学因素目前仍未明确。

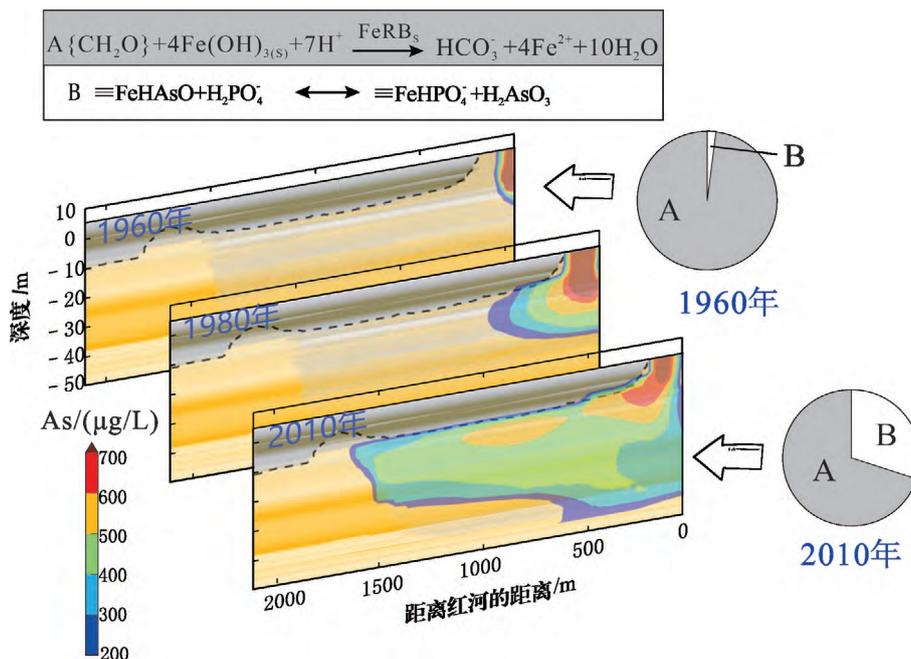
以位于越南河内东南方向、红河岸边 Van Phuc 地区的观测数据为基础,Wallis 等(2020)利用反应性溶质运移模型,研究 1950-2010 年间河内地下水开采活动如何影响 Van Phuc 高砷地下水的演化(图 4)。模拟结果发现,河岸带中砷的释放输出和地下水流的搬运作用,是 Van Phuc 大型砷污染羽形成的主要原因。一方面,河岸带,即河水-地下水交互带,富含高活性的天然有机碳和含砷铁氧化物矿物,并由于处在河流沉积区得以不断补充,导致了活跃的氧化还原反应式(2)和持续的砷释放;另一方面,由于河内地区自 1950 年以来进行地下水开采并且规模越来越大,引起 Van Phuc 地下水发生倒流,导致红河持续补给地下水,促进了河岸带释放的砷向外迁移。基于模型进一步计算发现,含水层矿物吸附的砷发生解吸附也是高砷地下水形成的重要原因。与仅含碳、氢、氧的乳酸和蔗糖不同,研究区天然有机质的化学计量组成为 $(\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{11}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{2.1}$,其降解过程会释放磷酸根离子。因此,该反应性溶质运移模型耦合表面络合模型,并设计反应项:



用以模拟磷酸根离子(式 7-9)与亚砷酸根离子(式 4)在铁矿物表面产生的吸附竞争行为。模型定量计算结果表明,河岸带释放输出的砷占 1960 年 Van Phuc 地下水砷总量的 90% 以上,2010 年仍占三分之二,而其余的地下水砷,则来源于砷在磷酸根离子共存时的竞争性解吸附。在这个案例中,模型重建了研究区地下水流场以及生物地球化学过程的时空动态演化,并通过定量计算,揭示了河岸带是生物地球化学反应的热点区、是地下水砷的主要来源。

4 总结与展望

水文-生物地球化学多过程之间的相互作用非常复杂,其过程量化研究一直是水文地球化学领域的难题。而反应性溶质运移模型是识别复杂多过程系统中主要控制过程的有效工具,为研究地下水系统中污染物的环境行为和迁移转化过程提供了定量框架,有助于深入解析从而解决重要的地下水环境质量变化和管理问题。除砷以外,反应性溶质运移模型目前还被广泛用于定量研究其他重(类)金属(Walter et al., 1994; 马腾和王焰新, 2000)、放射性核素(De Windt and Spycher, 2019)、



据 Wallis 等(2020)修改

图 4 野外条件下砷-铁耦合迁移转化过程模拟案例图

Fig. 4 Reactive transport modeling of the coupled fate of arsenic and iron under field conditions

有机污染物 (Ng et al., 2015)、农业污染物 (Zhang et al., 2013) 等的水文地球化学行为。反应性溶质运移模型在地下水污染过程和防控研究中已经发挥了关键作用,然而仍存在一些难点亟需突破,以下是笔者认为较为重要的几个难点及其可能的解决方法。

(1) 模型及其参数常受非唯一性的困扰。如果模型计算结果无法重现观测数据,则模型不正确或至少不完善;但当模拟值可以重现观测值时,也不能肯定模型是正确的,因为无法排除还存在另一个模型也能重现数据。在建模过程中,不能为了数据拟合而盲目添加过程,添加的过程必须建立在观测数据和/或文献调研的基础之上。如前文介绍的煤层气共生水深井回灌研究 (Rathi et al., 2017; Prommer et al., 2018),在回灌水已经进行脱氧预处理的情况下仍考虑含砷黄铁矿的氧化性溶解,是因为如果忽略这个过程,就无法解释地下水中高浓度的硫酸根离子。渗透系数、孔隙度等水文地质参数与生物地球化学反应的热力学常数、动力学方程及其初始参数等,也应当尽可能地选取实际测量值和/或文献值。虽然模型具有非唯一性,但如果概念模型的构建及其数值模型参数的选择有据可依,模拟值可以重现观测值就能够作为模型正确性的一个证据。此外,量化模型参数的不确定性目前已成为地下水流模拟的常规操作,而反应性溶质运移模拟也应当进行参数的不确定性分析,从而更有效地发现并量化模型参数的非唯一性。

(2) 生物地球化学过程的模型参数难以被率定。生物地球化学过程对地下水污染物运移的影响并不是线性的,因此相比地下水流模型和溶质运移模型,反应性溶质运移模型的非线性程度很高,其参数难以被率定 (Siade et al., 2021)。类似于地下水流模拟的趋势,反应性溶质运移模拟也会逐渐转向使用模型自动校准工具。粒子群优化算法 (Particle Swarm Optimization) 等先进的非线性模型自动校准算法,可以求解复杂非线性系统的极值点,但这类算法需要大量的计算资源 (Siade et al., 2019)。在未来十年,高性能计算集群和云计算等计算资源将进一步得到增强,高效完成反应性溶质运移模型参数的自动优化及其不确定性分析将成为可能。需要指出的是,反应性溶质运移模型能否被有效校准,一定程度上取决于观测数据。如果缺失关键数据,则模型参数的不确定性必然较大。然而,这也是模型不确定性分析的用处所在,可以此评估需要获取什么方面的数据,以便针对性地进行

实验和/或野外数据采集,从而在进一步建模时实现更精确的参数率定。

(3) 土壤和沉积物数据很少被用于建模。地下水的水化学成分受水岩相互作用的控制,如地下水砷的浓度受土壤/沉积物中铁矿物含量和矿物相转化的影响,因此“水土不分家”。对于反应性溶质运移模型,液相(水化学)和固相(矿物学)数据同样重要 (Prommer et al., 2019)。然而,到目前为止,反应性溶质运移模型通常是使用水化学数据来构建和校准的。其重要原因是,相比水化学数据,土壤和沉积物方面的数据量往往较少,这并不是反应性溶质运移模拟技术本身可以解决的。但是,固相数据很少被用于建模,一定程度上是由于如何将固相数据转换为对应的模型可用观测数据集,目前相关方法还很有限。应当在室内实验的建模过程中加强对土壤和沉积物数据的利用,从中汲取经验,以便总结出可靠的方法并将其应用于野外尺度的模型构建。

毋庸置疑,反应性溶质运移模拟已经成为评估和量化地下水系统中砷的行为与归趋的重要方法。为应对南亚、东南亚地区由于全新世含水层中砷的富集引起的高砷暴露问题,同时满足用水需求,目前一个有效策略是转向深层更新世含水层进行地下水开采,但这可能会导致浅部高砷地下水向深部迁移。尽管通过构建数值模型,一些研究已经对更新世含水层取水的可持续性进行了评估,量化了不同用水方案以及含水层非均质性对地下水流和溶质运移的重要影响 (Michael and Voss, 2008; Radloff et al., 2011; Michael and Khan, 2016),但这些研究尚未深入探讨不同生物地球化学过程对地下水砷富集和衰减的控制作用。当前,学者们对与砷相关的水文-生物地球化学过程的理解已较为成熟,而如何构建合理的概念模型和反应性溶质运移模型,用于更准确地预测深层含水层的安全性及其时间尺度,是今后研究中需要特别关注的一个重要问题。

致谢: 感谢西澳大学、澳大利亚联邦科学与工业研究组织的同事,尤其是 Henning Prommer 教授对本文提供的指导和帮助。

参考文献 (References):

- Appelo C, Postma D. 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. 2nd ed. Rotterdam; Balkema
- Coker V S, Gault A G, Pearce C I, van der Laan G, Telling N D, Charnock J M, Polya D A, Lloyd J R. 2006. XAS and XMCD evi-

- dence for species-dependent partitioning of arsenic during microbial reduction of ferrihydrite to magnetite. *Environmental Science & Technology*, 40(24): 7745-7750
- Davis J A, Kent D B. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 23(1): 177-260
- Davis J A, Coston J A, Kent D B, Fuller C C. 1998. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environmental Science & Technology*, 32(19): 2820-2828
- De Windt L, Spycher N F. 2019. Reactive transport modeling: A key performance assessment tool for the geologic disposal of nuclear waste. *Elements*, 15(2): 99-102
- Dixit S, Hering J G. 2003. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals; Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, 37(18): 4182-4189
- Doherty J. 2015. Calibration and uncertainty analysis for complex environmental models. Brisbane, Australia; Watermark Numerical Computing
- Dzombak D A, Morel F M M. 1990. Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. New York: Wiley-Interscience
- Eckert P, Appelo C A J. 2002. Hydrogeochemical modeling of enhanced benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX) remediation with nitrate. *Water Resources Research*, 38(8): 1130
- 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
- Goldberg S Jr, Criscenti L J. 2008. Modeling adsorption of metals and metalloids by soil components. In: Violante A, Huang P M, Gadd G M (eds.). *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*. Hoboken: John Wiley & Sons, 215-264
- Guo H M, Wen D G, Liu Z Y, Jia Y F, Guo Q. 2014. A review of high arsenic groundwater in Mainland and Taiwan, China; Distribution, characteristics and geochemical processes. *Applied Geochemistry*, 41: 196-217
- Jeppu G P, Clement T P, Barnett M O, Lee K K. 2012. A modified batch reactor system to study equilibrium-reactive transport problems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129-130: 2-9
- Jia Y F, Xi B D, Jiang Y H, Guo H M, Yang Y, Lian X Y, Han S B. 2018. Distribution, formation and human-induced evolution of geogenic contaminated groundwater in China: A review. *Science of the Total Environment*, 643: 967-993
- Klump S, Kipfer R, Cirpka O A, Harvey C F, Brennwald M S, Ashfaq K N, Badruzzaman A B M, Hug S J, Imboden D M. 2006. Groundwater dynamics and arsenic mobilization in Bangladesh assessed using noble gases and tritium. *Environmental Science & Technology*, 40(1): 243-250
- Kocar B D, Benner S G, Fendorf S. 2014. Deciphering and predicting spatial and temporal concentrations of arsenic within the Mekong Delta aquifer. *Environmental Chemistry*, 11(5): 579-594
- Lichtner P C. 1996. Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 34(1): 1-81
- Maher K, Mayer K U. 2019. Tracking diverse minerals, hungry organisms, and dangerous contaminants using reactive transport models. *Elements*, 15(2): 81-86
- Mai N T H, Postma D, Trang P T K, Jessen S, Viet P H, Larsen F. 2014. Adsorption and desorption of arsenic to aquifer sediment on the Red River floodplain at Nam Du, Vietnam. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 142: 587-600
- 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(8): 1255-1293
- Michael H A, Voss C I. 2008. Evaluation of the sustainability of deep groundwater as an arsenic-safe resource in the Bengal Basin. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(25): 8531-8536
- Michael H A, Khan M R. 2016. Impacts of physical and chemical aquifer heterogeneity on basin-scale solute transport: Vulnerability of deep groundwater to arsenic contamination in Bangladesh. *Advances in Water Resources*, 98: 147-58
- Neidhardt H, Berner Z A, Freikowski D, Biswas A, Majumder S, Winter J, Gallert C, Chatterjee D, Norra S. 2014. Organic carbon induced mobilization of iron and manganese in a West Bengal aquifer and the muted response of groundwater arsenic concentrations. *Chemical Geology*, 367: 51-62
- Ng G H C, Bekins B A, Cozzarelli I M, Baedecker M J, Bennett P C, Amos R T, Herkelrath W N. 2015. Reactive transport modeling of geochemical controls on secondary water quality impacts at a crude oil spill site near Bemidji, MN. *Water Resources Research*, 51(6): 4156-4183
- O'Day P A, Vlassopoulos D, Root R, Rivera N. 2004. The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 101(38): 13703-13708
- Payne T E, Brendler V, Ochs M, Baeyens B, Brown P L, Davis J A, Ekberg C, Kulik D A, Lutzenkirchen J, Missana T, Tachi Y, von Loon L R, Altmann S. 2013. Guidelines for thermodynamic sorption modelling in the context of radioactive waste disposal. *Environmental Modelling & Software*, 42: 143-156
- Podgorski J, Berg M. 2020. Global threat of arsenic in groundwater. *Science*, 368(6493): 845-850
- Postma D, Jakobsen R. 1996. Redox zonation: Equilibrium constraints on the Fe(III)/SO₄²⁻-reduction interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(17): 3169-3175
- Prommer H, Sun J, Helm L, Rathi B, Siade A J, Morris R. 2018. Deoxygenation prevents arsenic mobilization during deepwell injection into sulfide-bearing aquifers. *Environmental Science & Technology*, 52(23): 13801-13810
- Prommer H, Sun J, Kocar B D. 2019. Using reactive transport models to quantify and predict groundwater quality. *Elements*, 15(2): 87-92
- Radloff K A, Zheng Y, Michael H A, Stute M, Bostick B C, Mihajlov

- I, Bounds M, Huq M R, Choudhury I, Rahman M W, Schlosser P, Ahmed K M, van Geen A. 2011. Arsenic migration to deep groundwater in Bangladesh influenced by adsorption and water demand. *Nature Geoscience*, 4(11): 793–798
- Rathi B, Siade A J, Donn M J, Helm L, Morris R, Davis J A, Berg M, Prommer H. 2017. Multiscale characterization and quantification of arsenic mobilization and attenuation during injection of treated coal seam gas coproduced water into deep aquifers. *Water Resources Research*, 53(12): 10779–10801
- Rathi B, Jamieson J, Sun J, Siade A J, Zhu M Q, Cirpka O A, Prommer H. 2020. Process-based modeling of arsenic(III) oxidation by manganese oxides under circumneutral pH conditions. *Water Research*, 185: 116195
- Rawson J, Prommer H, Siade A, Carr J, Berg M, Davis J A, Fendorf S. 2016. Numerical modeling of arsenic mobility during reductive iron-mineral transformations. *Environmental Science & Technology*, 50(5): 2459–2467
- Rawson J, Siade A, Sun J, Neidhardt H, Berg M, Prommer H. 2017. Quantifying reactive transport processes governing arsenic mobility after injection of reactive organic carbon into a bengal delta aquifer. *Environmental Science & Technology*, 51(15): 8471–8480
- Siade A J, Rathi B, Prommer H, Welter D, Doherty J. 2019. Using heuristic multi-objective optimization for quantifying predictive uncertainty associated with groundwater flow and reactive transport models. *Journal of Hydrology*, 577: 123999
- Siade A J, Bostick B C, Cirpka O A, Prommer H. 2021. Unraveling biogeochemical complexity through better integration of experiments and modeling. *Environmental Science: Processes & Impacts*, accepted
- 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
- Stumm W, Morgan J J. 1996. *Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters*. Cram101 Textbook Outlines to Accompany, 179(11): A277
- Sun J, Chillrud S N, Mailloux B J, Bostick B C. 2016. In situ magnetite formation and long-term arsenic immobilization under advective flow conditions. *Environmental Science & Technology*, 50(18): 10162–10171
- Sun J, Prommer H, Siade A J, Chillrud S N, Mailloux B J, Bostick B C. 2018. Model-based analysis of arsenic immobilization via iron mineral transformation under advective flows. *Environmental Science & Technology*, 52(16): 9243–9253
- Sun J, Donn M J, Gerber P, Higginson S, Siade A J, Schafer D, Seibert S, Prommer H. 2020. Assessing and managing large-scale geochemical impacts from groundwater replenishment with highly treated reclaimed wastewater. *Water Resources Research*, 56(11): e2020WR028066
- Tufano K J, Fendorf S. 2008. Confounding impacts of iron reduction on arsenic retention. *Environmental Science & Technology*, 42(13): 4777–4783
- Wallis I, Prommer H, Berg M, Siade A J, Sun J, Kipfer R. 2020. The river-groundwater interface as a hotspot for arsenic release. *Nature Geoscience*, 13(4): 288–295
- Walter A L, Frind E O, Blowes D W, Ptacek C J, Molson J W. 1994. Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater; 2. Metal mobility in aquifers impacted by acidic mine tailings discharge. *Water Resources Research*, 30(11): 3149–3158
- Wang Y F, Van Cappellen P. 1996. A multicomponent reactive transport model of early diagenesis: Application to redox cycling in coastal marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(16): 2993–3014
- Wang Y X, Pi K F, Fendorf S, Deng Y M, Xie X J. 2019. Sedimentogenesis and hydrobiogeochemistry of high arsenic Late Pleistocene-Holocene aquifer systems. *Earth-Science Reviews*, 189: 79–98
- Yeh W W G. 1986. Review of parameter identification procedures in groundwater hydrology: The inverse problem. *Water Resources Research*, 22(2): 95–108
- Zhang Y C, Prommer H, Broers H P, Slomp C P, Greskowiak J, van der Grift B, Van Cappellen P. 2013. Model-based integration and analysis of biogeochemical and isotopic dynamics in a nitrate-polluted pyritic aquifer. *Environmental Science & Technology*, 47(18): 10415–10422
- Zheng C, Wang P P. 1999. MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems; documentation and user's guide. DTIC Document
- Zheng Y, Stute M, van Geen A, Gavrieli I, Dhar R, Simpson H J, Schlosser P, Ahmed K M. 2004. Redox control of arsenic mobilization in Bangladesh groundwater. *Applied Geochemistry*, 19(2): 201–214
- 郭华明, 郭琦, 贾永锋, 刘泽云, 姜玉肖. 2013. 中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程. *地球科学与环境学报*, 35(3): 83–96
- 郭芷琳, 马瑞, 张勇, 郑春苗. 2021. 地下水污染物在高度非均质介质中的迁移过程: 机理与数值模拟综述. *中国科学: 地球科学*, 51(11): 1817–1836
- 贾永锋, 郭华明. 2013. 高砷地下水研究的热点及发展趋势. *地球科学进展*, 28(1): 51–61
- 马腾, 王焰新. 2000. U(VI)在浅层地下水系统中迁移的反应-输运耦合模拟——以我国南方核工业某尾矿库为例. *地球科学-中国地质大学学报*, 25(5): 456–461
- 许天福, 金光荣, 岳高凡, 雷宏武, 王福刚. 2012. 地下多组分反应溶质运移数值模拟: 地质资源和环境研究的新方法. *吉林大学学报(地球科学版)*, 42(5): 1410–1425
- 余倩, 谢先军, 马瑞, 王焰新. 2013. 地下水系统中砷迁移富集过程的水文地球化学模拟. *地质科技情报*, 32(6): 116–122

(本文责任编辑:刘莹;英文审校:肖保华)

III



孙静, 1987年生, 中科院地球化学研究所研究员。获第18届侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖。主要从事环境水文地球化学研究, 重点关注地质来源的劣质地下水问题, 既有对有害元素的赋存形态特征、固-液分配行为、迁移转化

规律等基础理论研究领域的定量化认知, 也有对地下水污染防治技术和预测预警平台等应用问题的探索。近5年发表SCI论文40余篇。曾获哥伦比亚大学优秀研究奖、澳大利亚联邦科学工业研究组织优秀研究奖, 任第392次中国科协青年科学家论坛执行主席。现任国际期刊 *Frontiers in Water* 和 *Solid Earth Sciences* 副主编、中文核心期刊《地质科技通报》编委。



唐明金, 1984年生, 中国科学院广州地球化学研究所研究员, 博士生导师。2016年入选中国科学院百人计划, 2017年入选广东省珠江人才计划, 2020年获基金委优青项目资助; 自2017年起担任 *Atmospheric Measurement Techniques* 副主编, 2020年获第18届侯

德封矿物岩石地球化学青年科学家奖、第8届中国颗粒学会气溶胶青年科学家奖。主要从事气溶胶化学与地球化学研究, 关注矿质气溶胶的大气化学过程及其环境、气候和生物地球化学效应。目前已在 *Chemical Reviews*、*Journal of Geophysical Research* 和 *Atmospheric Chemistry and Physics* 等期刊上发表SCI论文近70篇, 其中30多篇为第一或通讯作者。



李诺, 1984年生, 中国科学院新疆生态与地理研究所研究员, 博士生导师, 德国洪堡高级研究员 (Experienced Researcher)。从事热液成矿作用研究, 主持国家自然科学基金优秀青年科学基金项目、面上项目 and 新疆联合基金项目等。

研究成果: (1) 发现了多子晶富 CO_2 包裹体, 提出了新的斑岩钼矿类型-碰撞型, 阐明了同-后碰撞体制斑岩钼矿与陆缘弧体制、弧后裂谷体制斑岩钼矿的本质差异; (2) 探讨天山-兴蒙造山带晚古生代-中生代铜钼金成矿规律, 揭示地壳成熟度对斑岩铜钼金成矿的控制, 提出蒙古-鄂霍茨克洋和古太平洋的俯冲导致东西部成矿差异。发表论文60余篇, 出版专著一本, SCI引用2700余次 (H-index为29), 目前担任 *Ore Geology Reviews* 副主编、《矿床地质》编委。



凌宗成, 1981年生, 山东大学空间科学与物理学院/空间科学研究院教授, 博士生导师, 国家万人计划青年拔尖人才, 山东省杰出青年基金获得者, 2020年获第18届侯德封矿物岩石地球化学青年科学家奖。

现任山东大学行星科学团队课题组长、中国矿物岩石地球化学学会陨石及天体化学专业委员会委员、国际地质拉曼科学咨询委员会 (GRISAC) 委员等学术兼职。从事深空探测与行星科学领域研究, 研究方向为行星遥感与光谱学、陨石学及天体化学、行星探测载荷技术等。承担国家自然科学基金、科技部基础性工作专项课题、民用航天技术预先研究等项目, 在 *Nature Communications*、*JGR-planet*、*Icarus* 等杂志发表论文100余篇, 被引1400余次, 研究成果获评2015年度十大天文科技进展。