

硫循环驱动矿区地下水 As 污染形成 与 As 形态转化的研究进展*

郭家华¹, 周舜杰², 丘艳莹¹, 李钰², 夏俊涛¹, 邹佳慧¹, 江峰¹

1. 广东省环境污染控制与修复技术重点实验室 / 中山大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510275
2. 广东省化学品污染与环境安全重点实验室 / 环境理论化学教育部重点实验室 / 华南师范大学
环境学院, 广东 广州 510006

摘要: 矿区地下水 As 污染导致严重的环境与健康问题。矿区地下水 As 释放与迁移转化过程中, 硫的生物地球化学循环起关键作用, 包括一系列 S-As 复杂的生物化学反应。硫循环对 As 污染的影响机制尚不清楚, 限制了 As 污染控制技术的研发与应用。因此, 厘清生化硫循环对矿区地下水 As 污染形成与 As 形态转化的影响是控制矿区地下水 As 污染的关键。本文综述了硫的还原、氧化以及歧化等多个硫转化过程组成的硫循环机制及其对矿区地下水 As 污染形成与 As 形态转化中的影响。结果表明, 硫还原过程对矿区地下水 As 污染的形成与转化作用具有两面性, 既可导致 As 释放, 亦可使 As 固定; 硫氧化过程可把 As(III) 转化为 As(V) 从而被吸附固定, 同时可介导 As 还原使 As 毒性及可移动性增强; 此外, 自养的硫歧化过程可改变矿区地下水中 S 的价态和形态, 进而对 As 的迁移转化产生显著影响。本文对 S-As 耦合循环对矿区地下水 As 污染控制的意义与发展前景进行了展望, 提出在矿区地下水 As 污染的形成、转化与控制研究中, 应首先明晰地下水硫生物地球化学循环网络并探明其对 As 形态转化的影响, 进而构建 S-As 耦合转化数学模型, 以助于研发更有效的矿区地下水 As 污染控制技术。本综述有助于增进对矿区地下水 As 污染形成及 As 形态转化机制的认识, 为矿区地下水 As 污染有效控制提供可行技术支撑。

关键词: 高硫矿区; 地下水; 砷污染; 硫酸盐还原菌; 硫的生物地球化学循环

中图分类号: X523 文献标志码: A 文章编号: 2097-0137(2022)06-0001-14

Research progress on arsenic formation and conversion in groundwater in mining areas driven by biogeochemical sulfur cycle

GUO Jiahua¹, ZHOU Shunjie², QIU Yanying¹, LI Yu², XIA Juntao¹, ZOU Jiahui¹, JIANG Feng¹

1. Guangdong Provincial Key Lab of Environmental Pollution Control and Remediation Technology /
School of Environmental Science & Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Chemical Pollution and Environmental Safety /
MOE Key Laboratory of Theoretical Chemistry of Environment / School of Environment,
South China Normal University, Guangzhou 510006, China

* 收稿日期: 2021-12-22

录用日期: 2022-03-18

网络首发日期: 2022-05-26

基金项目: 国家自然科学基金(51638005); 中央高校基本科研业务费专项资金(201gzd24); 广东省城市水系统与治理技术国际联合研究中心(2021A0505020010)

作者简介: 郭家华(1994年生), 男; 研究方向: 环境科学; E-mail: guojh57@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 江峰(1980年生), 男; 研究方向: 水污染控制、环境地学; E-mail: jiangf58@mail.sysu.edu.cn

江峰, 教授, 博士生导师, 2019年入选珠江学者岗位计划特聘教授, 同年作为“百人计划”中青年杰出人才引进至中山大学, 现任广东省城市水系统管理与治理技术国际联合研究中心主任。近5年以通信作者在自然指数源刊ES & T和WR发表论文19篇, 授权国内外发明专利10项, 技术成果获2019年“首创水星奖”金奖(独立获得), 担任国际水协会(International Water Association)会刊Water Research的Associate Editor。

Abstract: Arsenic pollution of groundwater in the mining areas leads to serious problems in environmental impact and human health. The biogeochemical cycle of sulfur plays a critical role in the release, migration, and transformation of arsenic in groundwater in the mining areas. Notably, arsenic and sulfur undergo similar chemical and biological redox reactions, and their biogeochemical cycles are often interconnected, making it difficult to clarify the influence of the sulfur cycle on the transformation of arsenic. Accordingly, clarifying the impact mechanism of the biochemical sulfur cycle on the formation and conversion of arsenic is the core to controlling the arsenic pollution in groundwater in mining areas. This article reviews the roles of various biochemical sulfur processes including sulfate reduction, sulfide oxidation, and sulfur disproportionation in the arsenic formation and transformation. It is demonstrated that the dissimilatory sulfate reduction process plays a dual role in the formation and conversion of arsenic in groundwater in mining areas. The sulfur oxidation process has the potential to immobilize arsenic by using free or arsenic-bound sulfur as an electron donor to directly or indirectly transform arsenic and thioarsenat to arsenate, or reduce arsenate. Furthermore, as an important biogeochemical sulfur processes, sulfur disproportionation may also involve in the migration and transformation of arsenic in groundwater. In brief, transformations involving sulfur significantly impact the fate of environmental arsenic. The current status and prospect of the S-As coupling cycle on the arsenic pollution control of groundwater in mining areas were also discussed. Firstly, the reaction conditions of the sulfur biochemical reaction process should be investigated and the mechanism of arsenic transformation during the biogeochemical cycle of sulfur should be developed. Secondly, the sulfur-arsenic coupling transformation biogeochemical model should be constructed by integrating the reaction kinetic model of the sulfur biogeochemical cycle and the arsenic-sulfur hydrochemical model. Finally, the mechanism of arsenic transformation in groundwater should be elucidated to develop the controlling strategies for arsenic pollution. The findings will improve the understanding of arsenic pollution in mining area, and provide scientific advice for arsenic-contaminated mining groundwater treatment.

Key words: high-sulfur mining areas; groundwater; arsenic pollution; sulfate-reducing bacteria; biogeochemical sulfur cycle

1 研究背景

As 和无机砷化合物被列入一类致癌物清单和第一批有毒有害水污染物名录^[1]。人体可能通过食物、水源、大气等途径摄入 As, 从而会损害人体心血管系统、神经系统、呼吸系统, 并对肠道、肝脏、肾脏、皮肤产生毒性, 危害人体健康^[2-3]。其中, 通过饮用水摄入是人体 As 暴露的主要途径, 其中以富 As 地下水为饮用水源是主要原因之一^[4]。地下水 As 污染是一个世界性的环境问题。目前, 全世界约 9 400 万至 2.2 亿人可能接触到高 As 含量的地下水, 其中绝大多数(约 94%)在亚洲国家^[5]。我国超过 20 个省份存在水体 As 污染问题, 约 1 960 万人的健康受到地下水 As 污染的威胁, 对农业生产及居民健康造成严重威胁^[6-8]。

矿区地下水 As 污染情况更为严重。在自然界中, As 大多以硫化物的形式伴生于 Cu、Pb、Zn、

Sn、Ni、Au 与 Co 矿中^[9], 或与 Fe、Al、Mn 的氧化物和氢氧化物、黏土矿物、磷酸盐和碳酸盐矿物结合^[10]。因此, 矿业活动常引发环境 As 污染问题。宋波等关于广西土壤和河流沉积物 As 含量及其污染分布特征的研究发现, 广西工矿区土壤及河流沉积物的 As 含量均远高于非工矿区^[11]。此外, 与非矿区地下水相比, 矿区因采矿、洗矿等为活动导致地形地貌破碎, 土层薄, 分布异质性强, 地下水中缺氧-有氧条件交替出现, 导致氧化-还原等各种微生物过程更为复杂^[12], 使矿区地下水 As 污染情况更为严重。再者, 矿区下水有机物含量低但无机盐离子含量高, 丰富的无机盐离子(如碳酸根等)与 As 竞争吸附位点, 使矿物质对 As 的吸附作用下降^[13], 客观上加速了 As 污染的扩散速度, 容易造成大面积地下水 As 污染超标现象^[14]。研究发现矿区地下水 As 的质量浓度可达到 2 000~3 000 $\mu\text{g/L}$, 远超世界卫生组织规定的饮用

水中总As阈值10 $\mu\text{g/L}$ [15]。在广西西南及西北的有色金属矿区,土壤中As含量远高于全国土壤临界As含量 [16]。特别是广西南丹大厂和车河镇地区,频繁的矿业活动使矿区附近土壤与地下水均存在不同程度的As污染问题,下游的刁江流域As的浓度远超国家规定的地表水III类水质标准 [17]。

矿区地下水的As在迁移转化过程中与其他化学物质如S、Fe等发生相互作用,会导致As的形态、价态与可移动性发生改变。其中,硫的生物地球化学过程起到关键作用。在富铁的矿区地下水环境中,施氏矿物(羟基硫酸高铁)对As有很强的吸附能力,可固定地下水中的As [18]。但缺氧条件下硫酸盐还原菌(SRB, sulfate reducing bacteria)活动会造成施氏矿物分解,导致As的释放 [19]。此外,硫酸盐还原过程会导致硫代砷的形成,作为一种可溶于水的砷硫化合物,硫代砷的形成增强了As的可移动性 [20]。另一方面,硫还原过程产生的硫化物(HS^-)可与As形成雌黄/雄黄沉淀,从而使As固定 [21]。再者,硫氧化菌(SOB, sulfur oxidizing bacteria)驱动的硫氧化过程,可以使土壤/沉积物中的砷硫矿物(如 FeAsS)被氧化从而释放出游离态的As [22]。

因此,硫的生物地球化学循环深度参与到地下水As污染的形成与转化过程中并形成极其复杂的反应体系,但其对地下水As污染形成与转化的影响机制尚未得到系统性的阐释与讨论。本文将对生化硫循环在地下水As污染形成与转化中的作用及S-As耦合循环对矿区地下水As污染控制的研究进展与发展趋势进行综述和展望。

2 矿区地下水As污染形成机制

矿区地下水As污染的形成机制是科学家们重点研究的科学问题。地下水中的As污染的来源可分自然源及人为源。其中,人为源造成的As污染主要是工农业生产过程产生的直接或间接的As污染。在矿区,则主要是含砷矿物的开采、冶炼及尾矿堆放等过程形成含As废水进入到地下水环境,导致地下水As污染。而自然源主要指固相中的As通过风化、还原溶解、解吸等As的地球化学循环过程释放放到地下水中。在矿区,含砷矿物开采、冶炼及尾矿堆放等人为源导致的As释放被认为是地下水As污染的主要原因,该过程往往伴随着氧化-还原环境交替、体系pH值升高等水文地质特征。

2.1 人为源导致矿区地下水As污染

As是地壳中丰富的元素之一,存在于300多种硫铁矿物中,并与Au、Sn、Sb等多种有色金属矿伴生 [23]。含砷矿的开采等人为活动是矿区地下水As污染形成的主要原因,采矿、冶炼及尾矿堆放过程形成的含As废水毒性高、难去除,对采矿区下游的水源造成极大的威胁 [24]。含As废水未经处理直接排放,会导致严重的地下水As污染问题。特别是,我国砷矿资源丰富,世界上已经探明的砷矿资源70%在中国,其中接近六成分布在广西、云南等西南省份 [9]。西南地区喀斯特地貌分布广泛,含砷矿的开采、冶炼及尾矿堆放等过程产生的含As废水,会经裂隙、落水洞、竖井等岩溶通道进入地下水环境 [25]。喀斯特地区不均匀的地下空间结构及强烈的岩溶动力作用导致其地下水系统一旦遭受破坏,修复难度将非常之大。含砷矿与喀斯特地貌在西南地区重合分布,导致该地区土壤及地下水As污染严重。比如湖南石门、广西河池等地都曾发生严重的As污染事件 [26-27],广西刁江流域沉积物As的质量浓度甚至达到1 000 mg/kg 以上 [28],贵州某矿区表层岩溶水和地下水的As质量浓度分别高达676和510 $\mu\text{g/L}$ [29]。

2.2 自然源导致矿区地下水As污染

自然源是地下水As污染的重要来源之一。含砷矿物特别是含砷黄铁矿的还原溶解使沉积物中吸附态As转化为游离态,从而释放到地下水环境中 [30]。地下水As形态和价态的转化是As污染形成的关键,该过程受S、C、P等多种元素的地球化学循环影响,其中微生物起到关键性的作用 [31-32]。

硫的生物地球化学循环过程与As形态、价态的转化密切相关 [33]。硫的生物地球化学循环在地下水As污染的形成与转化中的作用已经引起广泛关注。中国科学院朱永官院士研究团队发现硫的生物地球化学循环与As污染的形成及迁移转化密切相关,多种S-Fe相关微生物直接参与As的氧化还原过程,既可导致As释放,亦可使As固定 [34-36]。与普通地下水不同,矿区地下水中碳含量低而硫含量高,硫的生物地球化学循环有可能是驱动矿区地下水As污染迁移转化的关键因素。硫元素在矿区地下水中以硫酸盐的形式普遍存在,其主要来源于蒸发岩溶解、硫化矿物氧化及大气降雨 [37-38]。研究发现矿区地下水中 SO_4^{2-} 的质量浓度为 $n \times 10 \sim 1\,000 \text{ mg/L}$ [39-40]。已有研究表明,硫酸

盐还原菌驱动的硫酸盐还原过程是许多高砷地下水 As 污染的原因^[41]。在厌氧/缺氧条件下,硫酸盐还原过程使含砷矿物溶解,导致其由矿物释放至水中^[42];而硫酸盐还原过程产生的过量硫化物和碱度,会导致溶解态硫代砷形成,进一步促进了 As 的可移动性^[20]。另一方面,硫还原过程产生的硫化物可与 As 形成雌黄/雄黄沉淀,从而使 As 固定^[43]。在有氧条件下,硫氧化菌驱动的硫氧化过程,可以使土壤/沉积物中的硫砷矿物(如 Fe-AsS)被氧化溶解,从而释放出游离态的 As^[44]。因此,在矿区地下水中硫的生物地球化学过程深度参与到 As 的转化过程中,形成一个复杂的反应体系。

此外,碳的生物地球化学循环亦参与到地下水 As 的迁移转化过程中,首先,有机碳可促进硫-铁还原微生物的活性,使得含 As、Fe 矿物还原溶解,导致 As 释放到地下水中^[45]。同时,地下水有机碳不仅可促使铁矿物还原溶解释放 As,同时还可作为电子供体被砷还原菌利用,使 As(V)还原为 As(III)。由于 As(III)的毒性及可移动性均远高于 As(V),有机碳驱动的 As 还原过程导致地下水 As 污染的加剧^[46-47]。但在矿区,地下水有机物含量相对较低,碳的生物地球化学循环相对较弱。此外,磷酸根、碳酸根等多种离子(离子团)可通过竞争吸附等机制参与到地下水 As 的迁移转化中^[48-49]。地下水固相中的 As 主要与 Fe、Mn 等金属的氧化物或氢氧化物结合,而磷酸根等离子会与砷酸根竞争吸附位点,导致矿物上的 As 被解吸到水相中^[49],此过程一般在富含无机离子的喀斯特矿区地下水较为常见^[13]。

本文将重点综述硫的生物地球化学循环及其对矿区地下水 As 污染形成与 As 形态转化的影响。

3 硫循环对矿区地下水的 As 污染与 As 形态的影响

自然界中存在丰富的硫源,硫元素化学性质活泼,化合价从-2~+6价不等^[50]。硫的生物地球化学循环,指各种价态的硫化合物相互转化,主要包括硫的还原过程、氧化过程和歧化过程^[51],主要由具备相应代谢功能的微生物(如硫酸盐还原菌、硫氧化菌、硫歧化菌等)实现,形成硫循环^[52]。硫循环是自然界重要的元素循环之一,与其他主要元素的循环(C、N、Fe、Mn、As等)紧密相关,对地球生态循环起到至关重要的作用^[53]。

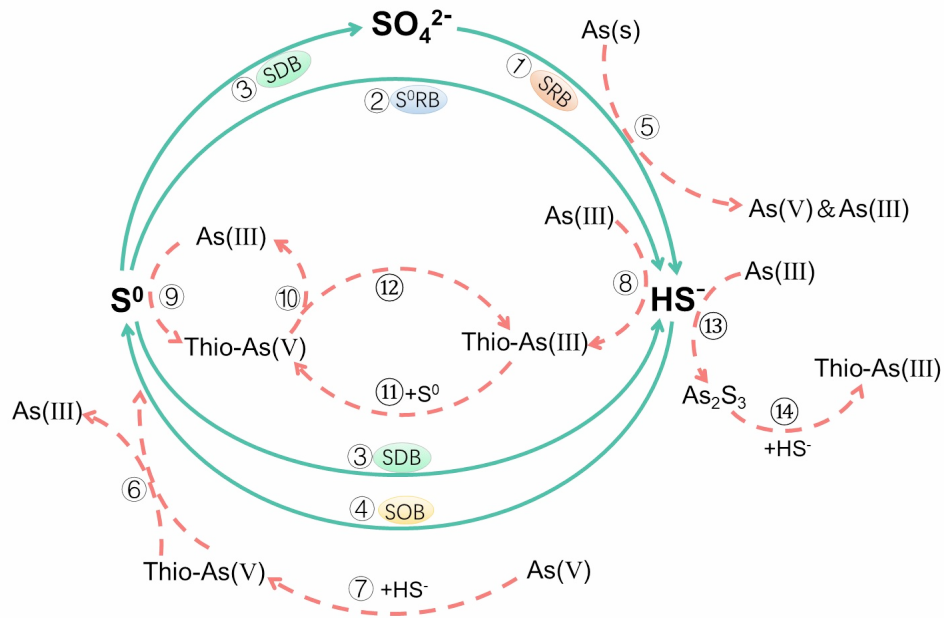
在矿区,采冶活动使含硫矿物中硫的释放到地下水中,硫循环更为活跃。下面总结近年来国内外对硫循环网络的研究进展,主要包括硫还原、硫氧化及硫歧化等硫的生物地球化学过程,并重点讨论各种硫的生物地球化学过程对矿区地下水 As 污染的影响。

硫的生物地球化学循环深度参与到矿区地下水 As 污染的形成与转化过程中,对 As 的形态与价态产生显著影响,S-As 耦合循环机制见图 1 及表 1^[54-56]。

3.1 硫还原对矿区地下水 As 污染的影响

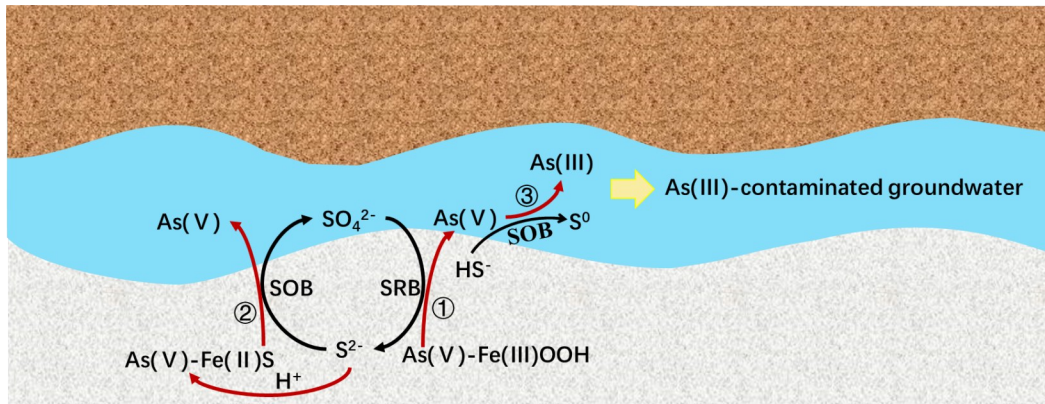
硫还原过程一般由硫还原菌驱动进行。硫还原菌不是一个分类学单元,而是对具有相同功能的微生物类群的总称,一般指在缺氧或厌氧条件下,以有机化合物(化能异养型)或无机化合物(化能自养型)为电子供体,把硫酸盐、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、二甲基亚砷、亚砷、单质硫、聚合硫化物等高价态硫还原成硫化物的原核微生物的类群^[57]。严格来讲,在降解含硫有机物过程中产生硫化物的腐生生物也归于此范畴。硫还原菌属原核生物,分布于细菌和古菌两个域^[58]。硫还原菌在自然界中广泛分布,种类丰富,功能各异,SRB 和单质硫还原菌(S⁰RB, sulfur reducing bacteria)被认为是两大硫还原菌类群^[58]。硫还原菌在自然界硫循环和碳循环中发挥着重要作用。近年来,硫还原菌在重金属处理中的作用越来越受到重视^[59-60]。同时,硫还原菌在地下水中也广泛存在,其驱动的硫还原过程对地下水中 As 的迁移转化有着重要影响。

硫还原过程对矿区地下水 As 污染的形成与转化具有两面性。在实地研究中发现,As 污染区域地下水硫酸盐还原活动与水中 As 浓度上升高度耦合,主要原因是 SRB 驱动的硫酸盐还原反应催化含砷矿物的还原溶解,导致含砷矿物、土壤及地下水沉积物中的 As 从固相释放到水相中(图 1,反应⑤)^[42, 61]。SRB 驱动地下水含砷铁矿物还原溶解并释放 As 的过程如图 2 所示。但硫酸盐还原反应产生的 HS 可将还原 As(V)还原为 As(III)(图 1,反应⑥~⑦)^[62],As(III)进一步与 HS 形成雌黄或雄黄沉淀(图 1,反应⑬)^[63],从而使溶解态 As 转化为固态,限制了地下水 As 污染的程度。然而,若土壤/地下水有机物含量丰富,会加剧硫酸盐还原活动从而产生超量的 HS 和碱度,导致雌黄转化为硫代砷(图 1,反应⑭)^[20],使已经固定的 As 再次转化为溶解态,加剧 As 污染。研究发现,



① 硫酸盐还原过程; ② 单质硫还原过程; ③ 硫歧化过程; ④ 硫氧化过程; ⑤ 含砷矿物溶解过程;
⑥ 砷还原过程; ⑦~⑫ 砷的硫代及去硫代过程; ⑬~⑭ 砷硫矿物沉淀及再溶解过程。
Thio-As(III) 和 Thio-As(V) 分别指硫代亚砷酸盐和硫代砷酸盐; As(s) 指含砷矿物;
SRB 指硫酸盐还原菌; S⁰RB 指单质硫还原菌; SOB 指硫氧化菌; SDB 指硫歧化菌。

图 1 S-As 耦合的生物地球化学过程
Fig. 1 S-As coupling biogeochemical process



① 硫还原驱动含砷铁矿物还原溶解; ② 硫氧化驱动含砷铁矿物溶解; ③ 硫氧化耦合砷还原过程

图 2 硫还原及硫氧化过程驱动地下水 As 迁移转化

Fig. 2 The migration and transformation of arsenic driven by sulfate reduction and sulfur oxidation in groundwater

SRB 驱动的硫酸盐还原过程既可促进砷硫沉淀的形成, 降低地下水中的 As 浓度, 亦会导致固态砷硫化物转化为溶解性硫代砷, 导致地下水中 As 浓度升高。地下水中的 As 浓度因硫酸盐还原而产生波动^[64], 而 Fe 的参与还会进一步加剧波动性。

3.2 硫氧化对矿区地下水 As 污染的影响

硫氧化过程指硫化物被氧化为氧化态硫(单质硫或者硫酸盐等)的过程, 根据是否有微生物参与

可分为生物硫氧化或非生物硫氧化两种。生物硫氧化由硫氧化菌(SOB, sulfur oxidizing bacteria)驱动, 是一种古老的代谢方式^[65]。生物硫氧化是土壤和水体中常见的生化反应之一, 可在火山、温泉等极端环境中发生。硫的生物氧化在自然界硫循环过程中起着重要的作用, 同时与 C、As 等多种元素循环耦合^[66]。驱动硫氧化过程的微生物种类繁多, 涵盖了细菌和古菌中不同营养类型的微

表 1 S-As 耦合的生物地球化学过程的部分方程式¹⁾

Table 1 Equations for the S-As coupling biogeochemical process

过程	化学方程式
①	$\text{SO}_4^{2-} + 2(\text{CH}_2\text{O}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
②	$\text{S}^0 + \frac{1}{2}(\text{CH}_2\text{O}) + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \frac{1}{2}\text{CO}_2$
③	$4\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 3\text{HS}^- + 5\text{H}^+$
④	$2\text{HS}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{S}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HS}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
⑤	$M_x\text{AsO}_4(\text{OH})_y \cdot n\text{H}_2\text{O} + (y+1)\text{H}^+ \rightleftharpoons M_x^{3+} + \text{HAsO}_4^{2-} + (n+y)\text{H}_2\text{O}$ $\text{FeAsS} + \frac{3}{4}\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \frac{5}{2}\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HAsO}_4^{2-} + \frac{7}{4}\text{H}_2\text{S}$
⑥	$\text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{S}^0$ $\text{H}_i\text{AsS}_j\text{O}_{4-j}^{i-3} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_i\text{AsS}_{j+1}\text{O}_{3-j}^{i-3} + \text{OH}^- (i, j \in [0, 3])$ $\text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{S}^0 \rightarrow \text{HAsSO}_3^{2-} + \text{H}^+$
⑦~⑫	$\text{H}_i\text{AsS}_j\text{O}_{3-j}^{i-3} + \text{S}^0 \rightarrow \text{H}_{i-1}\text{AsS}_{j+1}\text{O}_{3-j}^{i-4} + \text{H}^+ (i, j \in [1, 3])$ $\text{HAsSO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{S}^0$ $\text{H}_i\text{AsS}_j\text{O}_{4-j}^{i-3} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{i+1}\text{AsS}_{j-1}\text{O}_{4-j}^{i-2} + \text{S}^0 (i \in [0, 3], j \in [2, 4])$
⑬~⑭	$\text{As}(\text{OH})_3^0 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{S} \rightarrow \frac{1}{2}\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\frac{1}{2}\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{As}(\text{OH})_3^0 + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{S}$ $\frac{1}{2}\text{As}_2\text{S}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \frac{1}{3}\text{H}_2\text{As}_3\text{S}_6^- + \frac{1}{3}\text{H}^+$ $\frac{1}{2}\text{As}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}^- + \text{H}^+ + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{S}$ $\frac{1}{3}\text{H}_2\text{As}_3\text{S}_6^- + \text{HS}^- + \frac{1}{3}\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsS}_2\text{O}^-$ $\text{H}_i\text{AsS}_j\text{O}_{3-j}^{i-3} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}_i\text{AsS}_{j+1}\text{O}_{2-j}^{i-3} + \text{OH}^- (i \in [1, 3], j \in [0, 2])$

1) S^0 表示活性 0 价硫, 包括活化的单质硫和多硫化物的活性 0 价硫 ($\text{HS}_n^- \rightleftharpoons \text{S}^0 + \text{HS}_{n-1}^- (n \geq 2)$).

生物^[67]。在生物硫氧化过程中, 好氧化能细菌和古菌将从电子传递链中获得的能量用于 CO_2 的固定获得碳源^[68]; 而厌氧光合细菌利用光能氧化还原态的硫, 同时固定 CO_2 ^[69]。非生物硫氧化过程则是还原态的硫直接被氧气或硝酸盐等氧化剂氧化为氧化态硫, 该过程无需微生物参与, 多发生在氧化还原电位较高的环境中^[70]。

硫氧化过程与矿区地下水 As 污染的形成与转化过程深度耦合。一方面, 在氧化还原电位较高的环境中, 含硫矿物氧化溶解导致的 As 释放是地下水 As 的主要来源^[24]。同时, 硫氧化过程产生 H^+ , 使含砷矿物酸化溶解释放出 As。此外, 硫氧化过程与 As 还原过程耦合, 使得 As(V) 还原为 As(III)。地下水中硫氧化过程耦合 As 释放及还原过程如图 2 所示。在缺氧条件下, S^2 可以直接把 As(V) 还原为 As(III), 同时 HS^- 被氧化成单质硫, 该过程是雄

黄/雌黄形成的前提^[62]。但该过程受 pH 的限制, 在 $\text{pH}=4.0$ 时的反应速率是 $\text{pH}=7.0$ 时的近 300 倍^[62]。因此, 在酸性地下水环境下 S-As 氧化还原反应可使 As(V) 还原为 As(III), 随后 As(III) 与硫化物形成雄黄/雌黄, 使 As 从水相转为固相。另一方面, SOB 可以直接利用 HS^- 为电子供体, 把 As(V) 还原为 As(III), 该过程在盐碱湖及地下水等缺氧且有机物含量低的环境中发生(图 1, 反应⑦)^[71-73]。考虑 As(III) 的毒性及可移动性远高于 As(V)^[74], SOB 驱动的以硫化物为电子供体的 As 还原过程可能是导致矿区地下水 As 污染形成的主要原因之一。

3.3 砷硫代对矿区地下水 As 污染的影响

As 的硫代与脱硫过程是地下水中 As 迁移转化的核心机制, 也是近年来地下水 As 污染研究的热点^[75-76]。砷代砷是砷酸盐(亚砷酸盐)中的羟基

(-OH)被巯基(-SH)替换之后的产物,由于被替换的羟基数量不同,硫代砷的形态种类繁多。根据As的价态及被取代的羟基数量不同,硫代砷可分为硫代砷酸盐(一硫代砷酸盐($H_nAsSO_3^{n-3}$)、二硫代砷酸盐($H_nAsS_2O_2^{n-3}$)、三硫代砷酸盐($H_nAsS_3O^{n-3}$)、四硫代砷酸盐($H_nAsS_4^{n-3}$)和硫代亚砷酸盐(一硫代亚砷酸盐($H_nAsSO_2^{n-3}$)、二硫代亚砷酸盐($H_nAsS_2O^{n-3}$)、三硫代亚砷酸盐($H_nAsS_3^{n-3}$))^[55, 77-78]。此外,因甲基化作用硫代砷还存在甲基硫代砷和多聚硫代砷等多种形态^[56, 79]。地下水环境中的As一般多种形态并存,pH、氧化还原电位、硫化物含量等环境条件的改变将驱动不同硫代砷形态之间发生相互转化,而微生物在此过程中扮演着重要角色^[80]。在地热水等富硫化物环境中,硫代砷可能成为水环境中As的主要存在形态,在我国云南腾冲、美国黄石公园、冰岛等多地的热泉中都检测出丰富的硫代砷^[20, 81-82]。同时,在浅层地下水中也检测出硫代砷^[83]。

硫的生物地球化学过程产生的 S^0 、 HS^- 和 S_n^{2-} 是硫代砷形成的重要前驱体^[84]。而硫细菌也可以直接参与硫代砷的转化,譬如SOB通过把中间产物 S^0 氧化成硫酸根,可以加速硫代砷酸盐转化为 HS^- 和砷酸^[54]。硫代砷大量存在于中性偏碱含硫环境(如热泉等)^[20],但最近的研究表明即使在低硫环境(如水稻田等)同样广泛存在硫代砷^[85]。因此,地下水中硫的生物地球化学循环将深度参与到As的硫代及脱硫代过程中。但As的硫代过程极为复杂(部分砷硫代反应方程式见表1),目前已知的反应尚未能完全厘清。

3.4 硫歧化对矿区地下水As污染的潜在影响

单质硫歧化是处于中间氧化状态的单质硫在没有外部电子供体和受体的情况下转化为硫化物和硫酸盐。越来越多的证据表明,硫歧化菌(SDB, sulfur-disproportionating bacteria)驱动的 S^0 歧化是硫循环中一个重要的、古老的、生态相关的过程,是地球上最古老的代谢途径之一^[86]。能够进行元素硫歧化代谢过程的微生物如*Desulfobulbus*、*Desulfocapsa*、*Desulfurivibrio*等,栖息于淡水、浅海沉积物、高盐湖、苏打湖、人为环境和各种自然热生态系统(海底热液喷口等)中^[87],也广泛存在于地下水环境中^[88]。它们在碱性营养元素的存在下,以自养方式生长。迄今为止,只有少数研究涉及无机硫化物歧化的途径,含硫化合物歧化反应的生化机制仍然不确定^[89]。有人提出,硫化

化合物的歧化途径和硫氧化途径表现出若干相似性,亚硫酸盐被确定为含硫化合物氧化为硫酸盐的关键中间体,可能包含两种途径。其中被称为APS (adenosine-5'-phosphosulfate)途径的间接途径是硫酸盐还原途径的逆转,负责异化硫酸盐还原的酶以相反方向进行,在这种情况下,ATP是通过底物水平磷酸化产生的,额外的能量可以通过电子传递磷酸化来保存;另一种途径是亚硫酸盐氧化还原酶直接氧化亚硫酸盐到硫酸盐。但负责把单质硫氧化为亚硫酸盐或还原为硫化物的酶尚未确定,需要进一步的研究解释 S^0 歧化途径中这一步骤^[90]。

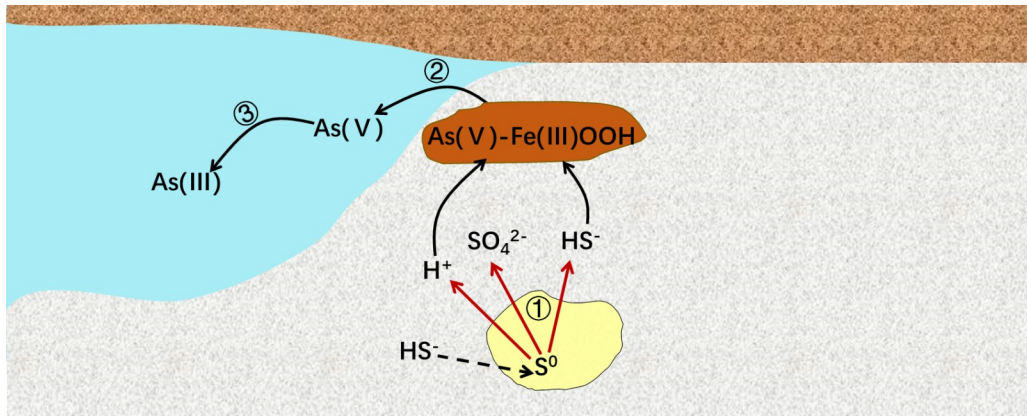
在贫营养的矿区地下水环境中,需要有机碳驱动的硫酸盐还原过程可能被抑制,但硫歧化产生的 HS^- 在地下水缺氧及碱性条件下与 S^0 反应生成多硫化物(S_n^{2-}),降低了硫歧化反应产物 HS^- 的浓度,使得硫歧化反应在热力学上可自发进行^[91-92]。自养的歧化反应可以促使 S^0 转化为硫酸盐和 HS^- (图1,反应③),从而驱动后续的S-As化学反应。虽然,目前并无直接证据表明硫歧化会导致As污染的形成,但由于硫歧化过程产生酸度,会促使含砷铁矿物溶解,有可能导致As由固相释放到水相中。因此,在有机物匮乏的矿区地下水环境中,硫歧化反应可以持续产生 HS^- 及 S_n^{2-} ,这可能是地下水硫砷反应的主要S源之一^[93],对于地下水中As的迁移转化存在潜在影响(如图3)。这一点,在未来的地下水As污染研究中需要着重关注。

综上,硫的生物地球化学循环深度参与矿区地下水As污染的形成与转化过程中,对As的形态与价态产生显著影响。因此,为有效控制地下水As污染的形成,保障饮用水安全,厘清S-As耦合循环在地下水As污染形成与转化中的作用尤为重要。

4 S-As耦合转化对矿区地下水As污染控制的作用

4.1 S-As耦合转化对矿区地下水As污染控制的意义

目前,基于SRB的As污染控制技术已经在实验室中被广泛研究。早在1995年,Rittle等发现As可以在硫酸盐还原过程中沉淀^[94]。随后,Kirk等提出可通过刺激原位SRB的活性以修复含As地下水^[95]。基于此,之后众多研究探索了利用SRB修复含As地下水的可行性^[96-99]。但是,尽管这些研究都表明SRB可一定程度上实现地下水中As浓度下降,但并非全部研究的处理效果都能达到世界



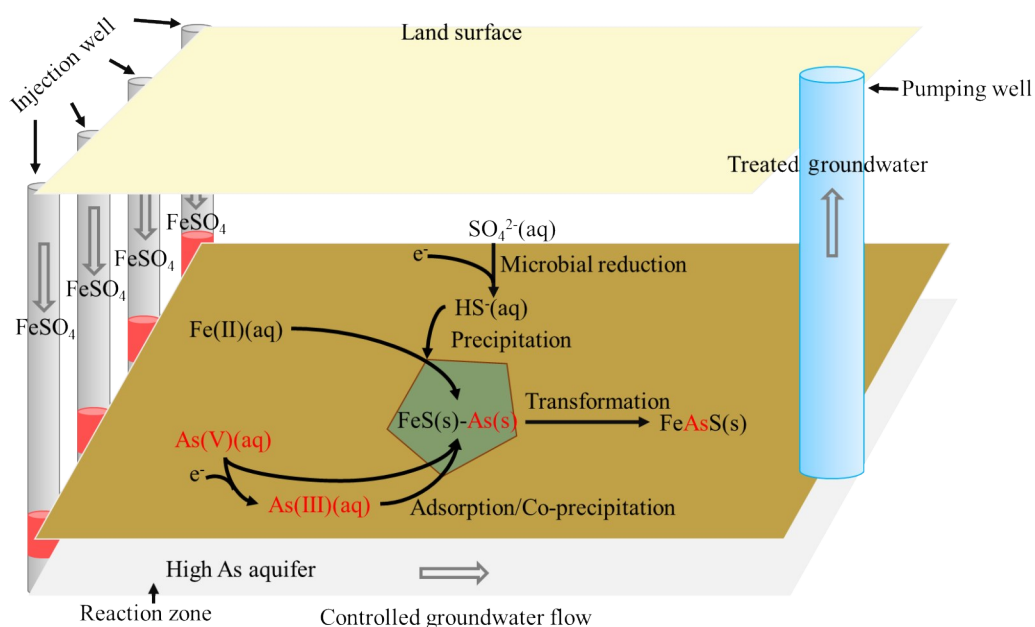
① S歧化过程; ② As释放过程; ③ As还原过程

图3 硫歧化过程驱动地下水As迁移转化

Fig. 3 The migration and transformation of arsenic driven by sulfur disproportionation in groundwater

卫生组织(WHO)低于 $10 \mu\text{g/L}$ 的饮用水标准, 甚至有研究发现刺激SRB活性反而促进了As的释放^[41, 100]。与之相比, 研究发现 S^0 RB驱动的单质硫还原过程因其不产生碱度, 则更趋向于固定游离态As^[101], 可实现对含As废水的稳定高效处理。因此, 基于 S^0 RB的生物硫还原工艺有可能是一种更加稳定高效的As污染控制技术, 有望应用于含As地下水修复。总体而言, 实验室尺度下的研究发现基于硫还原的As污染控制技术效果迥异, 甚至相似的研究会得到相反的结果, 而不同的硫还原过程(硫酸盐还原或单质硫还原)对As的处理效果也存在明显差异。

与此同时, 基于SRB的As污染控制技术也已经应用于含As地下水原位修复中。例如, Ludwig等基于零价铁的可渗透反应墙技术通过把SRB包埋在堆肥中, 实现地下水As的质量浓度由 206 mg/L 降低到 0.01 mg/L ^[102]。但是, 零价铁钝化会导致其吸附活性下降, 降低该技术的修复效果。此外, 往地下含水层直接注入硫酸根或有机碳以刺激SRB活性, 同样可实现对含As地下水的修复, 如图4所示^[103]。有研究发现通过往孟加拉国地下含水层中注入硫酸盐和蜂蜜刺激原生的SRB活性, 可使地下水As的质量浓度由 $200 \mu\text{g/L}$ 降低到符合WHO饮用水标准^[104]。而在国内, 基于SRB的As

图4 基于SRB的含As地下水原位修复技术^[103]Fig. 4 In-situ SRB-based process for arsenic-containing groundwater remediation^[103]

污染控制技术也被应用于含As地下水的原位修复中。通过往大同盆地地下含水层中注入硫化亚铁以刺激SRB活性,研究者发现下游地下水中As浓度可在一个月降低77%^[103]。但是,相比于实验室尺度的小试实验,往不受控的地下水含水层注入的硫源和碳源难以量化。硫源和碳源不足会导致硫还原菌活性低,无法实现对As的有效去除;而过量的硫源和碳源又会导致产生过剩的硫化物和碱度,促使溶解性硫代砷的形成,同时过剩的有机物或硫化氢会导致二次污染。

由上述可知,厘清并操纵S-As耦合转化是控制地下水As污染的关键。但目前对于地下水As污染控制的研究主要集中在硫还原过程,缺乏对硫氧化、硫歧化等其他硫循环过程的综合考虑。探索矿区地下水中硫的生物地球化学循环,可为矿区地下水As污染形成与As形态转化过程提供更清晰完整的信息和更科学合理的解释,拓展对地下水As污染这一重要环境问题的科学认识。再者,目前的地下水As污染控制技术处理效果迥异,难以获得稳定高效处理的效果,因此难以达到饮用水标准。这主要是因为对S-As反应过程不明确,特别是硫代砷的形成与转化机制不明,并缺乏综合的数学模型作为指导,导致硫源和碳源的投加量难以量化。在未来研究中,有必要厘清S-As耦合反应,并在把硫的生物地球化学反应动力学纳入模型考虑的基础上构建契合矿区地下水S-As耦合转化的生物地球化学过程数学模型,并用于指导研发适合于矿区地下水的As污染控制技术。因此,本文将对S-As耦合转化对矿区地下水As污染控制的研究前景进行展望。

4.2 S-As耦合转化对矿区地下水As污染控制的研究前景

4.2.1 矿区地下水生化硫循环网络构建 相较于碳和氮代谢,硫循环代谢途径及酶类研究相对较少^[105],特别是针对矿区地下水的硫生物地球化学循环。因为一般矿区地下水环境有机物缺乏且pH值低,以往研究往往认为微生物在此环境中活性低下,因而并未引起重视^[106]。但据Bell等报道,参与硫循环的微生物数量多、分布广、代谢途径多样化,即使是在硫化物贫乏的深层地下水中,也存在着一个活跃的微生物驱动的硫循环网络^[107]。目前对于矿区硫循环的研究主要集中在对矿山排水中的参与硫循环的微生物群落组成及多样性、微生物代谢特征,以及微生物对矿山废水

极端环境的响应和适应机制等^[108-110]。对地下水环境中的硫循环研究相对有限,缺乏对矿区地下水中以微生物为参与主体的硫循环过程网络的充分认识^[111-112]。因此,明晰矿区地下水生化硫循环网络是探究其对地下水As污染形成与转化的前提条件。

4.2.2 硫循环对矿区地下水中As污染迁移转化的影响机制研究 目前研究较多关注硫酸盐还原过程对As的转化与可移动性的影响。但在矿区贫营养环境中,硫酸盐还原反应可能受到限制,而硫歧化、硫氧化等其他硫生物地球化学过程对As的迁移与转化也有重要影响,但目前关于这方面的研究获得较少关注。硫循环过程的生化反应涉及多种形态(固态和可溶解态)与价态(+6,+4,+2,0,-2)的硫的产生与消耗,进而对As的迁移和转化产生不同作用(如图1)^[113]。此外,矿区地下水环境条件如pH、铁含量与形态、有机物水平、有毒重金属浓度水平、温度等对硫的生物地球化学循环都有显著影响,硫生化反应的机制、关键控制因素及反应动力学数据尚不完备,导致无法全面地阐释矿区地下水硫生物地球化学循环。更为重要的是,S-As耦合的生物地球化学过程,必然伴生S-As水化学反应(如图1)。但由于硫代砷种类繁多、检测困难,S-As水化学反应体系中部分反应过程仅为理论推导,尚未得到实验验证。因此,作为矿区地下水中As污染的主要影响因素,硫的生化反应过程对矿区地下水中As污染迁移转化特性的影响机制需要进一步厘清。

4.2.3 矿区地下水S-As耦合转化过程的数学模型搭建 数学模型是解析地下水中S-As耦合转化复杂反应体系的必要工具,有助于量化分析和精准调控S-As耦合转化过程以实现As污染控制。因此,建立S-As数学模型是研究地下水As污染迁移转化特性的前提条件。然而,目前关于S-As反应的数学模型主要是基于S-As反应热力学及计量学数据所构建的水化学模型,无法系统化描述自然条件下矿区地下水环境中的S-As耦合转化过程。首先,现有模型主要以HS⁻与As之间反应为基础,而缺乏对其他形态/价态硫物质(如S⁰、S_n²⁻等)与As之间反应的考虑,而S⁰、S_n²⁻等多种形态/价态的硫深度参与到As转化过程,特别是As的硫代过程中。其次,As硫代反应的动力学过程研究相当缺乏,目前硫代砷相关水化学过程的各种热力学参数还有不小的争议,如不同研究得出的二硫代砷酸盐一

级电离常数就有近 5 个数量级的差异^[55, 62], 这导致把 As 的硫代反应纳入模型考虑时会出现较大误差。再者, 地下水模型通常重点关注 As 迁移机制, 较少考虑地下水中的生物地球化学硫循环过程模拟, 导致难以预测、评估矿区地下水中含硫物质的来源与归趋。然而, 矿区地下水活跃的硫生物地球化学活动, 必然会导致水体及沉积物中硫的形态、价态及含量发生改变, 进而影响 As 的转化、改变 As 的可移动性。因此, 亟需建立一个以矿区地下水自然环境为背景的、考虑包括铁和 pH 等多要素、整合硫循环过程及硫砷反应过程的 S-As 耦合转化数学模型, 以厘清地下水中 S-As 耦合转化复杂反应体系的机制。

4.2.4 矿区地下水 As 污染协同控制技术研发 矿区含 As 地下水修复技术总体思路是使 As 固定化, 具体包括吸附固定、成矿固定等多种技术手段^[114]。然而, 矿区地下水/土壤 As 污染是一个涉及水相-固相、氧化-还原、吸附-解吸等多界面多过程的复合污染问题, 导致现有的 As 污染控制技术处理效果参差^[75]。首先, 缺乏针对矿区地质特点的 As 污染源头控制技术。当前针对矿区 As 污染源头控制, 主要技术是利用功能材料包裹矿砂, 阻断固态 As 释放或固定土壤/尾矿砂的游离态 As。然而, 这一技术成本高、难以大范围实施; 而且包裹材料难以做到对矿物的完全包裹, 只要有少许空隙, 矿砂中的 As 就可以在各种生物地球化学作用下释放^[75]。其次, 缺乏针对矿区水文特征的 As 迁移阻断技术。在矿区地下水中 As 迁移过程中, 可通过可渗透反应墙等技术把地下水中的 As 固定, 从而阻断 As 的迁移路径^[115]。然而, 季节性水文变化会使得 As 的源、汇位置不断变化, 针对单一固定途径的 As 迁移阻断技术适用性不高^[116]。再者, 缺乏针对矿区水质条件的 As 污染原位修复

技术。原位修复技术是减轻地下水 As 污染情况的最有效手段。通过往地下水中注入硫酸盐以刺激 SRB 活性的硫酸盐还原法固定 As 技术被认为是一种有前景的含 As 地下水原位修复技术^[103]。但与普通 As 污染区不同, 矿区地下水中富含硫酸盐但缺乏有机物, 微生物活性的限制因素受有机营养和水体 pH 值等限制, 因此需针对矿区地下水水质条件探索适用性更高的 As 污染控制技术。目前, 硫化零价铁被认为是一种新型含 As 地下水修复技术^[117-118]。最近研究发现, 基于硫还原菌的生物硫化零价铁相比于传统化学法或物理法制备的硫化零价铁更具优势^[119-120]。在未来研究中, 可探索基于硫还原菌的生物硫化零价铁-可渗透反应活性墙联合技术, 实现对含 As 地下水的有效修复。因此, 针对矿区地下水 As 污染特点, 在未来的研究中应着重结合 S-As 耦合转化过程数学模型的优化计算, 确定适合控制 As 污染的 S-As 反应调控方法, 研发适用于矿区地下水的系统化 As 污染控制技术。

5 结 论

硫的生物地球化学循环在地下水 As 释放和迁移转化过程中起关键作用。厘清并调控地下水中硫循环对 As 转化的影响, 是有效控制矿区地下水 As 污染的必要前提。本文综述了 S-As 之间复杂的水化学反应, 讨论了硫的还原、氧化以及歧化等各个生化硫循环过程在矿区地下水 As 污染的形成与转化中的作用。在未来的研究中, 明晰矿区地下水硫生物地球化学反应机制及其对 As 转化的影响, 构建适合矿区地下水环境的 S-As 耦合转化的生物地球化学过程数学模型, 研发多尺度地下水 As 污染多场耦合模拟预测技术, 并据此研发地下水 As 污染原位多技术协同治理与防控体系, 是矿区地下水 As 污染控制研究的重要发展趋势。

参考文献:

- [1] RATNAIKE R N. Acute and chronic arsenic toxicity[J]. Postgraduate Medical Journal, 2003, 79(933): 391-396.
- [2] LI G, SUN G X, WILLIAMS P N, et al. Inorganic arsenic in Chinese food and its cancer risk[J]. Environment International, 2011, 37(7): 1219-1225.
- [3] HUGHES M F. Arsenic toxicity and potential mechanisms of action[J]. Toxicology Letters, 2002, 133(1): 1-16.
- [4] SMITH A H, LINGAS E O, RAHMAN M. Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: A public health emergency[J]. Bulletin of the World Health Organization, 2000, 78: 1093-1103.
- [5] PODGORSKI J, BERG M. Global threat of arsenic in groundwater[J]. Science, 2020, 368(6493): 845-850.
- [6] RODRIGUEZ-LADO L, SUN G, BERG M, et al. Groundwater arsenic contamination throughout China[J]. Science, 2013, 341(6148): 866-868.
- [7] GUO H, WEN D, LIU Z, et al. A review of high arsenic groundwater in Mainland and Taiwan, China: Distribution, characteristics and geochemical processes[J]. Applied Geochemistry, 2014, 41: 196-217.

- [8] 郭华明,郭琦,贾永锋,等.中国不同区域高砷地下水化学特征及形成过程[J].地球科学与环境学报,2013,35(3):83-96.
- [9] 肖细元,陈同斌,廖晓勇,等.中国主要含砷矿产资源的区域分布与As污染问题[J].地理研究,2008,27(1):201-212.
- [10] 王萍,王世亮,刘少卿,等.砷的发生、形态、污染源及地球化学循环[J].环境科学与技术,2010,33(7):90-97.
- [11] 宋波,刘畅,陈同斌.广西土壤和沉积物砷含量及污染分布特征[J].自然资源学报,2017,32(4):654-668.
- [12] LIU M, XU X, WANG D, et al. Karst catchments exhibited higher degradation stress from climate change than the non-karst catchments in southwest China: An ecohydrological perspective[J]. Journal of Hydrology, 2016, 535: 173-180.
- [13] 韦磊.地下水As污染形成机制研究进展[J].低碳世界,2019,9(5):24-25.
- [14] 缪钟灵.喀斯特区域地下水污染问题初步探讨[J].中国地质,1983(1):16-19.
- [15] LIU C P, LUO C L, GAO Y, et al. Arsenic contamination and potential health risk implications at an abandoned tungsten mine, southern China [J]. Environmental Pollution, 2010, 158(3): 820-826.
- [16] 李玲,张国平,刘虹,等.广西大厂矿区土壤-植物系统中Sb、As的迁移转化特征[J].环境科学学报,2010,30(11):2305-2313.
- [17] 周永章,宋书巧,张澄博,等.河流对矿山及矿山开发的水环境地球化学响应——以广西刁江水系为例[J].地质通报,2005,24(10/11):66-70.
- [18] BURTON E D, BUSH R T, JOHNSTON S G, et al. Sorption of arsenic(V) and arsenic(III) to schwertmannite[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(24): 9202-9207.
- [19] KUMAR N, COUTURE R M, MILLOT R, et al. Microbial sulfate reduction enhances arsenic mobility downstream of zerovalent-iron-based permeable reactive barrier[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(14): 7610-7617.
- [20] PLANER-FRIEDRICH B, LONDON J, McCLESKEY R B, et al. Thioarsenates in geothermal waters of Yellowstone National Park: Determination, preservation, and geochemical importance[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(15): 5245-5251.
- [21] SAUNDERS J A, LEE M K, DHAKAL P, et al. Bioremediation of arsenic-contaminated groundwater by sequestration of arsenic in biogenic pyrite [J]. Applied Geochemistry, 2018, 96: 233-243.
- [22] CORKHILL C L, WINCOTT P L, LLOYD J R, et al. The oxidative dissolution of arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu₃AsS₄) by *Leptospirillum ferrooxidans* [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(23): 5616-5633.
- [23] DRAHOTA P, FILIPPI M. Secondary arsenic minerals in the environment: A review [J]. Environment International, 2009, 35: 1243-1255.
- [24] LENGKE M F, SANPAWANITCHAKIT C, TEMPEL R N. The oxidation and dissolution of arsenic-bearing sulfides [J]. The Canadian Mineralogist, 2009, 47(3): 593-613.
- [25] 周永章,宋书巧,杨志军,等.河流沿岸土壤对上游矿山及矿山开发的环境地球化学响应——以广西刁江流域为例[J].地质通报,2005,24(10/11):71-77.
- [26] 曾敏,廖柏寒,曾清如,等.湖南郴州、石门、冷水江3个矿区As污染状况的初步调查[J].农业环境科学学报,2006,25(2):418-421.
- [27] 项萌,张国平,李玲,等.广西河池铅锑矿冶炼区土壤中锑等重金属的分布特征及影响因素分析[J].地球与环境,2010,38(4):495-500.
- [28] 蹇丽,李慧君,吴琳,等.广西高砷区采矿业污染河流治理探讨[J].环境科学与管理,2012,37(4):108-111+148.
- [29] SUN J, WU P, HAN Z, et al. Influence of wastewater from a high Arsenic coal mine on quality of epikarst water [J]. Research of Environmental Sciences, 2009, 22(12): 1440-1444.
- [30] ISLAM F S, GAULT A G, BOOTHMAN C, et al. Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments [J]. Nature, 2004, 430(6995): 68-71.
- [31] 罗婷,景传勇.地下水As污染形成机制研究进展[J].环境化学,2011,30(1):77-83.
- [32] 贾永锋,郭华明.高砷地下水研究的热点及发展趋势[J].地球科学进展,2013,28(1):51-61.
- [33] YE L, MENG X, JING C. Influence of sulfur on the mobility of arsenic and antimony during oxic-anoxic cycles: Differences and competition[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 288: 51-67.
- [34] ZHU Y G, XUE X M, KAPPLER A, et al. Linking genes to microbial biogeochemical cycling: Lessons from arsenic [J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(13): 7326-7339.
- [35] HU Z Y, ZHU Y G, LI M, et al. Sulfur(S)-induced enhancement of iron plaque formation in the rhizosphere reduces arsenic accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) seedlings [J]. Environmental Pollution, 2007, 147(2): 387-393.
- [36] BAO P, LI G X, SUN G X, et al. The role of sulfate-reducing prokaryotes in the coupling of element biogeochemical cycling [J]. Science of the Total Environment, 2018, 613/614: 398-408.
- [37] LU Z, STREETS D G, ZHANG Q, et al. Sulfur dioxide emissions in China and sulfur trends in East Asia since 2000 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(13): 6311-6331.
- [38] BOTTRELL S H, NEWTON R J. Reconstruction of changes in global sulfur cycling from marine sulfate isotopes [J]. Earth-Science Reviews, 2006, 75(1/2/3/4): 59-83.
- [39] GRAUPNER B J, KOCH C, PROMMER H. Prediction of diffuse sulfate emissions from a former mining district and associated groundwater discharges to surface waters [J]. Journal of Hydrology, 2014, 513: 169-178.
- [40] ZHANG X, LI X, GAO X. Hydrochemistry and coal mining activity induced karst water quality degradation in the Niangzi-guan karst water system, China [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(7): 6286-6299.
- [41] SUN J, QUICKSALL A N, CHILLRUD S N, et al. Arsenic mobilization from sediments in microcosms under sulfate

- reduction[J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 254–261.
- [42] WANG J, ZENG X C, ZHU X, et al. Sulfate enhances the dissimilatory arsenate-respiring prokaryotes-mediated mobilization, reduction and release of insoluble arsenic and iron from the arsenic-rich sediments into groundwater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 339: 409–417.
- [43] ALAM R, MCPHEDRAN K. Applications of biological sulfate reduction for remediation of arsenic—A review [J]. *Chemosphere*, 2019, 222: 932–944.
- [44] DENG S, GU G, WU Z, et al. Bioleaching of arsenopyrite by mixed cultures of iron-oxidizing and sulfur-oxidizing microorganisms[J]. *Chemosphere*, 2017, 185: 403–411.
- [45] ACHARYYA S, LAHIRI S, RAYMAHASHAY B, et al. Arsenic toxicity of groundwater in parts of the Bengal basin in India and Bangladesh: The role of Quaternary stratigraphy and Holocene sea-level fluctuation[J]. *Environmental Geology*, 2000, 39(10): 1127–1137.
- [46] NEWMAN D K, KENNEDY E K, COATES J D, et al. Dissimilatory arsenate and sulfate reduction in *Desulfotomaculum auripigmentum* sp.nov[J]. *Archives of Microbiology*, 1997, 168(5): 380–388.
- [47] ZOBRIST J, DOWDLE P R, DAVIS J A, et al. Mobilization of arsenite by dissimilatory reduction of adsorbed arsenate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(22): 4747–4753.
- [48] APPELO C, van der WEIDEN M J J, TOURNASSAT C, et al. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic [J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(14): 3096–3103.
- [49] HONGSHAO Z, STANFORTH R. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(24): 4753–4757.
- [50] WASMUND K, MUBMANN M, LOY A. The life sulfuric: Microbial ecology of sulfur cycling in marine sediments[J]. *Environmental Microbiology Reports*, 2017, 9(4): 323–344.
- [51] SIEVERT S M, KIENE R P, SCHULZ-VOGT H N. The sulfur cycle[J]. *Oceanography*, 2007, 20(2): 117–123.
- [52] LELOUP J, FOSSING H, KOHLS K, et al. Sulfate-reducing bacteria in marine sediment(Aarhus Bay, Denmark): Abundance and diversity related to geochemical zonation[J]. *Environmental Microbiology*, 2009, 11(5): 1278–1291.
- [53] THIEL J, BYRNE J M, KAPPLER A, et al. Pyrite formation from FeS and H₂S is mediated through microbial redox activity [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2019, 116(14): 6897–6902.
- [54] PLANER-FRIEDRICH B, HÄRTIG C, LOHMAYER R, et al. Anaerobic chemolithotrophic growth of the haloalkaliphilic bacterium strain MLMS-1 by disproportionation of monothioarsenate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6554–6563.
- [55] HELZ G R, TOSSELL J A. Thermodynamic model for arsenic speciation in sulfidic waters: A novel use of ab initio computations [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72(18): 4457–4468.
- [56] HELZ G R, TOSSELL J A, CHARNOCK J M, et al. Oligomerization in As(III) sulfide solutions: Theoretical constraints and spectroscopic evidence[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(22): 4591–4604.
- [57] MUYZER G, STAMS A J. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria [J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2008, 6(6): 441–454.
- [58] RABUS R, HANSEN T A, WIDDEL F. Dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing prokaryotes [M]// ROSENBERG E, ed. *The Prokaryotes*. Berlin: Springer-Verlag, 2013: 659–768.
- [59] HAO T, XIANG P, MACKEY H R, et al. A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2014, 65: 1–21.
- [60] ZHANG L, LIN X, ZHANG Z, et al. Elemental sulfur as an electron acceptor for organic matter removal in a new high-rate anaerobic biological wastewater treatment process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 331: 16–22.
- [61] WANG S, HE X Y, PAN R, et al. The effect of microbial sulfidogenesis on the stability of As-Fe coprecipitate with low Fe/As molar ratio under anaerobic conditions [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(8): 7267–7277.
- [62] ROCHETTE E A, BOSTICK B C, LI G, et al. Kinetics of arsenate reduction by dissolved sulfide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34(22): 4714–4720.
- [63] O'DAY P A, VLASSOPOULOS D, ROOT R, et al. The influence of sulfur and iron on dissolved arsenic concentrations in the shallow subsurface under changing redox conditions [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2004, 101(38): 13703–13708.
- [64] XU L, WU X, WANG S, et al. Speciation change and redistribution of arsenic in soil under anaerobic microbial activities [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 538–546.
- [65] FRIEDRICH C G, BARDISCHEWSKY F, ROTHER D, et al. Prokaryotic sulfur oxidation [J]. *Current Opinion in Microbiology*, 2005, 8(3): 253–259.
- [66] FRIEDRICH C G, ROTHER D, BARDISCHEWSKY F, et al. Oxidation of reduced inorganic sulfur compounds by bacteria: Emergence of a common mechanism? [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2001, 67(7): 2873–2882.
- [67] FRIEDRICH C G, QUENTMEIER A, BARDISCHEWSKY F, et al. Novel genes coding for lithotrophic sulfur oxidation of *Paracoccus pantotrophus* GB17 [J]. *Journal of Bacteriology*, 2000, 182(17): 4677–4687.
- [68] BELLER H R, CHAIN P S, LETAIN T E, et al. The genome sequence of the obligately chemolithoautotrophic, facultatively anaerobic bacterium *Thiobacillus denitrificans*[J]. *Journal of Bacteriology*, 2006, 188(4): 1473–1488.
- [69] GHOSH W, DAM B. Biochemistry and molecular biology of lithotrophic sulfur oxidation by taxonomically and ecologically diverse bacteria and archaea[J]. *FEMS Microbiology Reviews*, 2009, 33(6): 999–1043.
- [70] FRY B, RUF W, GEST H, et al. Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O₂ in aqueous solution[J]. *Chemical*

- Geology: Isotope Geoscience Section, 1988, 73(3): 205–210.
- [71] FISHER J C, WALLSCHLÄGER D, PLANER-FRIEDRICH B, et al. A new role for sulfur in arsenic cycling [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(1): 81–85.
- [72] HOEFT S E, KULP T R, STOLZ J F, et al. Dissimilatory arsenate reduction with sulfide as electron donor: Experiments with mono lake water and isolation of strain MLMS-1, a chemotrophic arsenate respirer [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2004, 70(5): 2741–2747.
- [73] HOLLIBAUGH J T, BUDINOFF C, HOLLIBAUGH R A, et al. Sulfide oxidation coupled to arsenate reduction by a diverse microbial community in a soda lake [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2006, 72(3): 2043–2049.
- [74] SMEDLEY P L, KINNIBURGH D G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters [J]. Applied Geochemistry, 2002, 17(5): 517–568.
- [75] KUMAR N, NOEL V, PLANER-FRIEDRICH B, et al. Redox heterogeneities promote thioarsenate formation and release into groundwater from low arsenic sediments [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(6): 3237–3244.
- [76] SUN S, XIE X, LI J, et al. Distribution and formation of thioarsenate in high arsenic groundwater from the Datong Basin, northern China [J]. Journal of Hydrology, 2020, 590: 125268.
- [77] ZAKAZNOVA-HERZOG V P, SEWARD T M. A spectrophotometric study of the formation and deprotonation of thioarsenite species in aqueous solution at 22 °C [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 83: 48–60.
- [78] BOSTICK B, FENDORF S, BROWN G. In situ analysis of thioarsenite complexes in neutral to alkaline arsenic sulphide solutions [J]. Mineralogical Magazine, 2005, 69(5): 781–795.
- [79] FRICKE M, ZELLER M, CULLEN W, et al. Dimethylthioarsinic anhydride: A standard for arsenic speciation [J]. Anal Chim Acta, 2007, 583(1): 78–83.
- [80] 严克涛, 郭清海. 地下水环境中的硫代砷研究进展 [J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(6): 132–141+178.
- [81] GUO Q, PLANER-FRIEDRICH B, LIU M, et al. Arsenic and thioarsenic species in the hot springs of the Rehai magmatic geothermal system, Tengchong volcanic region, China [J]. Chemical Geology, 2017, 453: 12–20.
- [82] KELLER N S, STEFÁNSSON A, SIGFÚSSON B. Arsenic speciation in natural sulfidic geothermal waters [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 142: 15–26.
- [83] SUESS E, WALLSCHLÄGER D, PLANER-FRIEDRICH B. Stabilization of thioarsenates in iron-rich waters [J]. Chemosphere, 2011, 83(11): 1524–1531.
- [84] STAUDER S, RAUE B, SACHER F. Thioarsenates in sulfidic waters [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(16): 5933–5939.
- [85] WANG J, KERL C F, HU P, et al. Thiolated arsenic species observed in rice paddy pore waters [J]. Nature Geoscience, 2020, 13(4): 282–287.
- [86] THAMDRUP B, FINSTER K, HANSEN J W, et al. Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron or manganese [J]. Applied and Environmental Microbiology, 1993, 59(1): 101–108.
- [87] SLOBODKIN A, SLOBODKINA G. Diversity of sulfur-disproportionating microorganisms [J]. Microbiology, 2019, 88(5): 509–522.
- [88] MÜLLER H, MAROZAVA S, PROBST A J, et al. Groundwater cable bacteria conserve energy by sulfur disproportionation [J]. The ISME Journal, 2020, 14(2): 623–634.
- [89] FINSTER K. Microbiological disproportionation of inorganic sulfur compounds [J]. Journal of Sulfur Chemistry, 2008, 29(3/4): 281–292.
- [90] FREDERIKSEN T M, FINSTER K. Sulfite-oxido-reductase is involved in the oxidation of sulfite in *Desulfocapsa sulfoexigens* during disproportionation of thiosulfate and elemental sulfur [J]. Biodegradation, 2003, 14(3): 189–198.
- [91] POSER A, LOHMAYER R, VOGT C, et al. Disproportionation of elemental sulfur by haloalkaliphilic bacteria from soda lakes [J]. Extremophiles, 2013, 17(6): 1003–1012.
- [92] QIU Y Y, ZHANG L, MU X, et al. Overlooked pathways of denitrification in a sulfur-based denitrification system with organic supplementation [J]. Water Research, 2020, 169: 115084.
- [93] GUO H, ZHOU Y, JIA Y, et al. Sulfur cycling-related biogeochemical processes of arsenic mobilization in the western Hetao Basin, China: Evidence from multiple isotope approaches [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(23): 12650–12659.
- [94] RITTLE K A, DREVER J I, COLBERG P J S. Precipitation of arsenic during bacterial sulfate reduction [J]. Geomicrobiology Journal, 1995, 13(1): 1–11.
- [95] KIRK M F, HOLM T R, PARK J, et al. Bacterial sulfate reduction limits natural arsenic contamination in groundwater [J]. Geology, 2004, 32(11): 953–956.
- [96] KEIMOWITZ A, MAILLOUX B, COLE P, et al. Laboratory investigations of enhanced sulfate reduction as a groundwater arsenic remediation strategy [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(19): 6718–6724.
- [97] TECLU D, TIVCHEV G, LAING M, et al. Bioremoval of arsenic species from contaminated waters by sulphate-reducing bacteria [J]. Water Research, 2008, 42(19): 4885–4893.
- [98] SAALFIELD S L, BOSTICK B C. Changes in iron, sulfur, and arsenic speciation associated with bacterial sulfate reduction in ferrihydrite-rich systems [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(23): 8787–8793.
- [99] OMOREGIE E O, MCOUTURE R M, van CAPPELLEN P, et al. Arsenic bioremediation by biogenic iron oxides and sulfides [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2013, 79(14): 4325–4335.
- [100] MAGUFFIN S C, JIN Q. Testing biostimulated sulfate reduction as a strategy of arsenic remediation in iron-rich aquifers [J]. Chemical Geology, 2018, 493: 80–86.
- [101] SUN J, HONG Y, GUO J, et al. Arsenite removal without thioarsenite formation in a sulfidogenic system driven by

- sulfur reducing bacteria under acidic conditions [J]. *Water Research*, 2019, 151: 362–370.
- [102] LUDWIG R D, SMYTH D J, BLOWES D W, et al. Treatment of arsenic, heavy metals, and acidity using a mixed ZVI-compost PRB [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(6): 1970–1976.
- [103] PI K, WANG Y, XIE X, et al. Remediation of arsenic-contaminated groundwater by in-situ stimulating biogenic precipitation of iron sulfides [J]. *Water Research*, 2017, 109: 337–346.
- [104] SAUNDERS J, LEE M K, SHAMSUDDUHA M, et al. Geochemistry and mineralogy of arsenic in (natural) anaerobic groundwaters [J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(11): 3205–3214.
- [105] HAUSMANN B, PELIKAN C, HERBOLD C W, et al. Peatland acidobacteria with a dissimilatory sulfur metabolism [J]. *The ISME Journal*, 2018, 12(7): 1729–1742.
- [106] ANANTHARAMAN K, HAUSMANN B, JUNGBLUTH S P, et al. Expanded diversity of microbial groups that shape the dissimilatory sulfur cycle [J]. *The ISME Journal*, 2018, 12(7): 1715–1728.
- [107] BELL E, LAMMINMAKI T, ALNEBERG J, et al. Active sulfur cycling in the terrestrial deep subsurface [J]. *The ISME Journal*, 2020, 14(5): 1260–1272.
- [108] HUA Z S, HAN Y J, CHEN L X, et al. Ecological roles of dominant and rare prokaryotes in acid mine drainage revealed by metagenomics and metatranscriptomics [J]. *The ISME Journal*, 2015, 9(6): 1280–1294.
- [109] CHEN L X, HU M, HUANG L N, et al. Comparative metagenomic and metatranscriptomic analyses of microbial communities in acid mine drainage [J]. *The ISME Journal*, 2015, 9(7): 1579–1592.
- [110] KUANG J, HUANG L, HE Z, et al. Predicting taxonomic and functional structure of microbial communities in acid mine drainage [J]. *The ISME Journal*, 2016, 10(6): 1527–1539.
- [111] CHEN X, ZHENG L, DONG X, et al. Sources and mixing of sulfate contamination in the water environment of a typical coal mining city, China: Evidence from stable isotope characteristics [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2020, 42(9): 2865–2879.
- [112] MIAO Z, CARROLL K C, BRUSSEAU M L. Characterization and quantification of groundwater sulfate sources at a mining site in an arid climate: The Monument Valley site in Arizona, USA [J]. *Journal of Hydrology*, 2013, 504: 207–215.
- [113] BATTAGLIA-BRUNET F, CROUZET C, BURNOL A, et al. Precipitation of arsenic sulphide from acidic water in a fixed-film bioreactor [J]. *Water Research*, 2012, 46(12): 3923–3933.
- [114] SARKAR S, BLANEY L M, GUPTA A, et al. Arsenic removal from groundwater and its safe containment in a rural environment: Validation of a sustainable approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(12): 4268–4273.
- [115] GIBERT O, de PABLO J, CORTINA J L, et al. In situ removal of arsenic from groundwater by using permeable reactive barriers of organic matter/limestone/zero-valent iron mixtures [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, 32(4): 373–378.
- [116] WEN B, ZHOU A, ZHOU J, et al. Coupled S and Sr isotope evidences for elevated arsenic concentrations in groundwater from the world's largest antimony mine, central China [J]. *Journal of Hydrology*, 2018, 557: 211–221.
- [117] KANEL S R, MANNING B, CHARLET L, et al. Removal of arsenic (III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(5): 1291–1298.
- [118] KANEL S R, MGRENECHE J, CHOI H. Arsenic (V) removal from groundwater using nano scale zero-valent iron as a colloidal reactive barrier material [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(6): 2045–2050.
- [119] ZACARÍAS-ESTRADA O L, BALLINAS-CASARRUBIAS L, MONTERO-CABRERA M E, et al. Arsenic removal and activity of a sulfate reducing bacteria-enriched anaerobic sludge using zero valent iron as electron donor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121392.
- [120] ISLAM S, REDWAN A, MILLERICK K, et al. Effect of copresence of zerovalent iron and sulfate reducing bacteria on reductive dechlorination of trichloroethylene [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 4851–4861.

(责任编辑 秦社彩)