

厌氧微生物作用下沉积物中 砷的形态转化与环境行为研究

王洁^{1,2}, 许丽英^{1*}, 王新¹, 贾永锋¹

1. 中国科学院 沈阳应用生态研究所, 污染生态与工程重点实验室, 沈阳 110016; 2. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 为了研究厌氧微生物作用下沉积物中砷的形态转化及固液界面的分配过程对砷的环境行为与归趋的影响, 通过采集锦州湾清洁沉积物进行负载砷, 利用微生物培养与非生物培养实验, 对比研究厌氧微生物作用下砷铁硫共还原条件下污染体系中砷的环境行为与归趋。实验结果表明在培养的 42 d 周期内, 液相的总砷量首先砷浓度保持降低趋势, 而后再次升高。在培养第 3~7 d 时液相的 As^{5+} 迅速被还原, 约 26% 的溶解态砷从液相移除, 97% 以上的 As^{5+} 被还原为 As^{3+} 。同时微生物作用下固相中 90% 以上铁氧化物矿物逐渐转化为次生的亚铁矿物, 固相中结晶态铁氧化物发生明显活化, 而硫酸盐还原产物硫离子综合调控体系中游离的亚铁离子和 As^{3+} 。因此, 厌氧微生物还原条件下, 砷, 铁, 硫同步发生还原, 硫离子调控体系中砷和铁环境行为, 硫化亚铁成为亚铁矿物的主要形态, 硫化砷是砷的主要归趋。

关键词: 沉积物; 砷; 微生物还原; 形态转化

中图分类号: P595 文章编号: 1007-2802(2015)02-0310-06 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.02.011

Transformation and Environmental Behavior of Arsenic in Sediments Under Microbial Activities

WANG Jie^{1,2}, XU Li-ying^{1*}, WANG Xin¹, JIA Yong-feng¹

1. Key Laboratory of Pollution Ecology and Environmental Engineering, Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: The goal of this study is to find out the fate of arsenic in reductive environments like sediment environment where the fate of arsenic is strongly influenced by microbial activities. A clean sediment loaded with arsenic was used in this experiment to simulate the transformation of arsenic under activities of microbial in the reductive environment. The concentration fluctuation of aqueous arsenic, P-extraction arsenic and the HCl-extraction arsenic were observed. Arsenic, iron oxides and sulfate were reduced strongly. More than 97% arsenic as well as iron oxides were reduced and 26% dissoluble arsenic turned into insoluble forms after 3~7 days. Meanwhile the sediment system became more complex with the participation of produced sulfides. Based on evidences, we concluded that the fate of arsenic is strongly impacted by products of Fe and S. The reductions of Fe, As and S were happened simultaneously, S^{2-} controls the environmental behaviors of Fe, the ferric form FeS is the main species of S, and AsS is the main destination of arsenic.

Key words: sediment; arsenic; microbial reduction; speciation transformation

砷(As)是一种广泛存在且有毒性的类重金属元素,其常在水环境中被发现(Fisher *et al.*, 2008)。由于水环境是砷产生毒害效应的主要途径,进入水体的砷大部分被富集在沉积物中(Couture *et al.*, 2010),并且这些砷长期处于固液界面交换的动态

过程中,由于环境条件改变或沉积物微生物的作用均可能重新进入上覆水或向地下水传输,并经由食物和饮用水等途径对人群健康构成潜在威胁。孟加拉国砷对地下水污染,这地区的砷污染也曾造成 200 万人集体砷中毒。2010 年孟加拉国发布的水污

收稿日期: 2014-08-01 收到, 2014-09-10 改回

基金项目: 国家自然科学基金项目(41273133)

第一作者简介: 王洁(1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 砷的环境地球化学. E-mail: m190511@126.com.

* 通讯作者简介: 许丽英(1976-), 女, 硕士生导师, 研究方向: 重金属的环境地球化学. E-mail: xuliying@iae.ac.cn.

染调查报告显示,仍有近两千万人在使用含砷量超过 50 $\mu\text{g/L}$ 的饮用水。因此水体砷污染问题受到广泛关注。

砷在环境中主要以三价砷和五价砷形态而存在,其中无机的砷化物是主要的赋存形态,在氧化态条件下主要为砷酸盐 As^{5+} ,而相对还原态条件下则以亚砷酸盐 As^{3+} 为主 (Smedley and Kinniburgh, 2002)。不同形态的砷,其环境迁移性以及生物毒性也不相同。而环境中微生物的存在对砷的形态转化具有不可忽视的影响。特别是厌氧条件下,微生物的活动对沉积物中的砷,及其中大量存在的铁氧化物、硫酸盐的还原作用可以直接或者间接的影响砷的形态,进而影响着砷元素在环境中的地球化学行为。在厌氧环境下, As^{5+} 可以轻易地在微生物作用下直接被还原成迁移性更强且毒性更大的 As^{3+} (Dowdle *et al.*, 1996)。同时微生物还可以作用于对砷有强大吸附能力且大量存在于沉积物中的铁氧化物、锰氧化物等, Smedley 等在研究孟加拉地下水污染时发现,这些对砷有吸附作用的铁氧化物矿物介质的还原性溶解也是造成砷从沉积物中释放的原因之一。由于微生物作用而释放出的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 可能与 As^{5+} 形成如砷酸铁、砷酸亚铁 (Jonsson and Sherman, 2008) 等铁砷共沉淀次生矿物,也可能与铁氧化物反应生成绿锈 (Root *et al.*, 2007)、菱铁矿、针铁矿等铁次生矿物 (Islam *et al.*, 2005)。沉积物中一般含有大量的硫酸盐,微生物对于硫酸盐的还原使体系中各物质相互作用变得更加复杂。而硫酸盐的还原所产生的 S^{2-} 也可直接参与砷和铁的固持,形成砷或铁的硫化物沉淀如黄铁矿、马基诺矿等的铁硫矿物。这些生物和化学的还原,沉淀过程造成砷的环境行为与归趋变得极其复杂。由于自然沉积物的环境介质也极其复杂,因此微生物作用下 Fe、S 与 As 相互作用的复杂性,使砷在沉积物固液界面行为与归趋仍需系统深入的研究。

本研究主要利用清洁沉积物负载砷,模拟沉积物与水体互相影响作用的污染环境,研究厌氧微生物作用下砷在固液界面的分配,以及微生物还原作用下 As-Fe-S 的形态转化,探讨砷在沉积物中以及水体中的环境归趋行为,以期砷污染修复提供重要科学依据。

1 材料与方法

1.1 砷污染模拟

清洁沉积物样品取自锦州湾 0~10 cm 的沉积物样品,消解后测得砷、铁本底值分别为 27.0 mg/kg

和 27.5 mg/g,硫酸盐为 5.88 mg/g。将沉积物加入含有砷的培养液中,经过 24 h 的再分配,沉积物 As(T) 含量为 73.39 mg/kg, As^{3+} 含量为 8.04 mg/kg。液相中初始总砷浓度为 1.01 mg/L, As^{3+} 浓度为 0.15 mg/L。体系中 As(T) 量约为 100 mg/kg 沉积物。以此沉积物为研究对象,通过生物实验和非生物实验进行对比培养,研究微生物作用下砷的形态转化和与环境归趋。

1.2 厌氧微生物培养实验

配制基础培养基(加硫体系)(g/L): $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 0.1; NH_4Cl , 0.25; $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.06; $\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.06; 酵母粉提取物 0.5 g; 乳酸钠 2 g; 无水 Na_2SO_4 , 10 mmol/L; 用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 值为 7.0~7.2。

培养基溶液用无氧水配制,配制及分瓶过程均通入氮气以确保厌氧。在厌氧手套箱中,将 5 mL 负载砷的沉积物悬浊液加入到 25 mL 培养基中,使最终体积为 30 mL,其中沉积物干重为 0.36 g。非生物对照组加入沉积物后,采用高压灭菌方式进行灭菌处理,121℃ 灭菌 20 min 后作为非生物对照组进行培养。将所有培养瓶放如 30℃ 恒温培养箱、170 r/min 条件下避光培养,按预定培养时间进行取样。

为避免氧化,取样过程均在厌氧手套箱中进行,样品摇匀后取 5 mL 悬浊液,用 0.22 μm 滤膜过滤。液相用于分析 As^{3+} 、 As^{5+} 、 Fe^{2+} 、 S^{2-} 。过滤后的固体分别用于盐酸及磷酸盐提取。

1.3 固相提取方法

1.3.1 盐酸提取 取 5 mL 过滤液,将过滤后的固体置于厌氧瓶中,加入 1 mol/L HCl,在 170 r/min 震荡提取 2 h,后用 0.22 μm 滤膜过滤,滤液用于分析盐酸提取态 As^{3+} 、 As^{5+} 、 Fe^{2+} 的含量。

1.3.2 磷酸提取 在过滤后的固体加入 5 mL 浓度为 1 M pH 值为 5 的 KH_2PO_4 溶液,在 35℃ 下 170 r/min 震荡提取 24 h,后 0.22 μm 滤膜过滤,滤液用于分析磷酸提取态 As^{3+} 、 As^{5+} 的含量。

1.4 分析方法

砷形态测定,采用原子荧光仪(AFS-2202,北京海光公司)测定。 As^{3+} 用 0.4 mol/L 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲溶液稀释待测样品; As^{5+} 用 5% HCl 稀释,浓度测定前用还原剂(含 5% 硫脲和 5% 抗坏血酸)还原 6 h 以上,还原剂占稀释总体积的 10%。

铁形态测定, Fe^{2+} 采用邻菲罗啉分光光度法(国标 GB/T 3049-2006),测定波长为 510 nm。Fe(T)

采用原子吸收光谱法(国标 GB/T 11911-1989)测定。

硫形态测定,液相中 S^{2-} 采用亚甲基蓝分光光度法(国标 GB/T 16488-1996),测定波长为 665 nm。

2 结果与分析

2.1 液相砷-铁-硫的转化与再分配

在本实验的沉积物培养过程中可以看出微生物对砷的形态转化,强烈影响砷的稳定性,是砷发生还原和释放的主要原因(Duan *et al.*, 2009)。如图 1 所示,在培养的 42 d 内,随着培养时间的延长,液相的总砷量首先砷浓度保持降低趋势,而后再次升高,第 20 天后液相砷的积累趋向平缓,并少许降低趋势。当培养的一周时,液相中 As(T) 浓度不断下降,在第 7 天浓度到达最低点(0.75 mg/L)与初始相比浓度下降了 26.01%,液相中总砷浓度再次升高,即微生物作用下液相中的砷发生又一次的固液相再分配,26.01% 液相的砷再次被固持。此后,微生物继续转化过程中,7 d 后体系固持的砷又再次发生释放,培养 20 d 时,液相砷浓度达到了 1.19 mg/L。

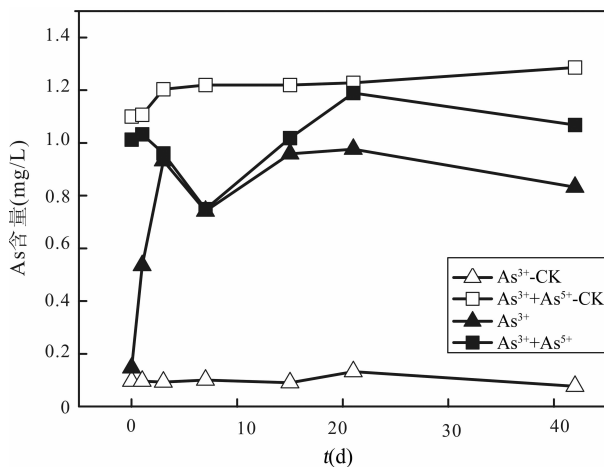


图 1 液相中砷浓度变化

Fig.1 Variation of dissolved As concentration in the liquid phase

砷的固持与释放过程直接取决于体系内砷的形态以及固相固砷矿物的形态转化。本研究中液相砷的再分配也伴随着砷的还原。微生物和非生物对比培养结果(图 1)可以看出在微生物作用下体系中的 As^{3+} 浓度迅速增加,培养第 1 天时,生物组培养液相中即有 51.77% $As(T)$ 被还原成 As^{3+} ,到培养第 3 天时,97.09% $As(T)$ 被还原为 As^{3+} ,浓度增加到 0.93 mg/L,远远高于灭菌对照组 As^{3+} 的浓度,

相当于非生物对照组液相 As^{3+} 浓度的 10.09 倍。而整个培养过程非生物对照组液相 As^{3+} 的浓度基本保持不变。培养第 7 天后液相砷出现 2 次升高的现象,说明固相砷发生活化,再次释放,砷还原的速度略低于砷释放的速度,此时液相中亚砷酸盐约占总砷量的 98.95%降低到培养结束的 77.93%。可见沉积物中砷的还原与释放主要受微生物活动的影响。

铁还原菌、硫还原菌广泛存在于厌氧环境中,可以将沉积物、底层土壤等环境中的含铁矿物、硫酸盐还原(Lowe and Dichristina, 2000)。本研究中,伴随砷的还原,体系中的 Fe^{3+} 和硫酸盐也发生还原。图 2 中显示,微生物作用下,液相中的铁迅速发生还原,在第 3 天时液相 Fe^{2+} 从 1.40 mg/L 增加到 8.23 mg/L。

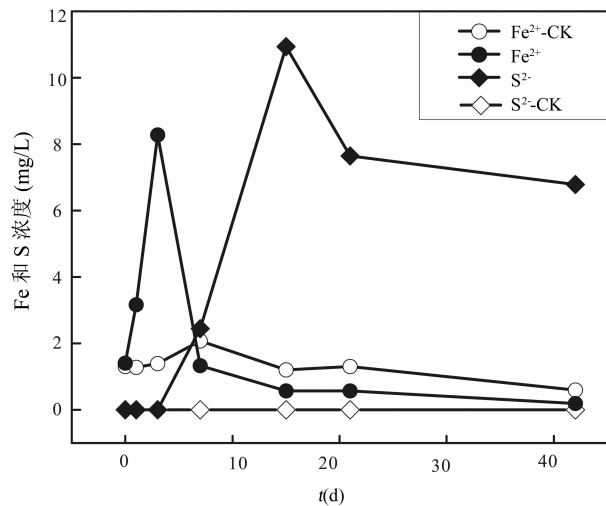


图 2 液相中 Fe^{2+} 及 S^{2-} 浓度变化

Fig.2 Variation of dissolved Fe^{2+} and S^{2-} concentration in the liquid phase

此后,由于微生物的硫酸盐还原作用所产生的硫离子 S^{2-} 可以和液相积累的 Fe^{2+} 产生黑色的硫化亚铁(FeS)沉淀(图 3),沉积物变成黑色。因此随着硫酸盐还原作用的逐渐增强,液相 Fe^{2+} 的浓度迅速降低,到培养第 7 天时,液相 84.90% 的释放的 Fe^{2+} 都被沉淀进入固相。这一过程中,液相的 As^{5+} 可以随着硫化亚铁沉的产生于淀过程中发生共沉淀,从液相被去除。并且 As^{3+} 也可以与硫离子形成硫化砷沉淀,从而通过硫离子控制液相的砷和铁的浓度。因此第 7 天时液相中积累的 As^{3+} 和 Fe^{2+} 都降低到最低程度,此时液相中亚铁离子的浓度大约 0.56 mg/L。此后液相硫离子浓度开始迅速增加,在培养的第 15 天时达到高峰,约为 11.01 mg/L。据

报道 (Islam *et al.*, 2005), 大量游离的硫离子可以与 As^{5+} , As^{3+} 或硫化砷相结合形成硫代砷酸盐或亚砷酸盐, 这一过程将引起以硫化砷固定的砷再次释放进入液相。这可能是培养第 7 天以后液相砷再次升高的原因。

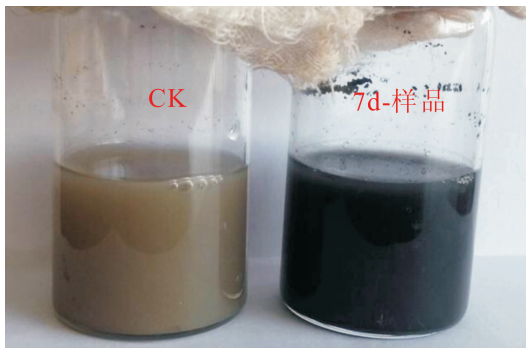


图 3 样品第 7 天与空白对照

Fig.3 Sample of 7th day and the CK

2.2 磷酸盐提取

As 在土壤和沉积物中常吸附在铁铝氧化物、含锰矿物或者黏土矿物表面, 这种吸附行为是一种去除土壤、沉积物中 As 的重要机制 (Muhammad, 1997), 同时对环境中砷的归趋也有重要影响 (Fisher *et al.*, 2008)。在本实验中微生物作用下液相的总砷量首先砷浓度保持降低趋势, 而后再次升高, 这一过程中固相中矿物吸附的砷的形态与分配比例也将发生变化。特别是随着铁和硫还原过程固相中固砷矿物的组成结构发生改变, 因此采用磷酸盐提取固相中吸附态的砷, 探讨固相中吸附态的砷的形态与再分配过程与液相砷的固持与释放等环境行为的关联。

本实验中, 生物培养组吸附态 As(T) 呈现先上升后下降的趋势 (图 4), 这一过程与液相砷的动态分配呈相反的过程。当培养第 3 天时, 吸附态总砷达到最大浓度值 28.28 mg/kg, 比培养第 1 天的砷含量增加了 52.59%, 随后便呈现出了下降态势。说明在培养的 3 d 内液相中减少的砷以吸附态形式被吸持在沉积物固相, 因此这个阶段液相砷浓度出现降低, 而固相吸附态的砷逐渐增加。培养的第 3 天到第 7 天之间, 液相砷主要都被还原为 As^{3+} , 并且保持下降, 但此时吸附态的砷也呈降低趋势, 说明培养 3 d 后液相降低的砷不是以吸附被去除, 而是进入了其他形态被固定。

吸附态的砷降低的原因与固相中固砷的矿物基质的结构和组成的变化直接关联。微生物还原作用可以造成结晶的或弱结晶的铁氧化物矿物/氢

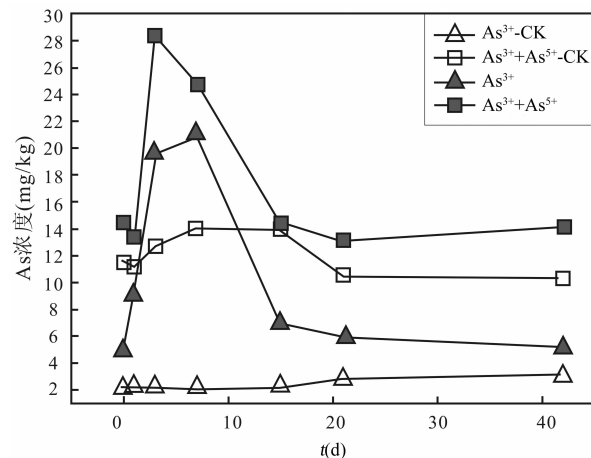


图 4 固相磷酸盐提取砷浓度变化

Fig.4 Variation of phosphate-extracted As concentration

氧化物矿物转化为混合价态的亚铁矿物, 以及造成二价铁释放进入液相。并随着微生物铁还原的继续, 高铁矿物为主固砷基质逐渐减少, 固砷的能力发生改变。实验中发现培养进行到第 3 天以后, 吸附态的砷开始降低, 吸附态砷含量在培养第 15 天后基本达到稳定。说明固相的高铁的矿物的比例逐渐降低, 而液相的亚铁离子却不继续积累已经开始降低, 说明固相中铁还原持续发生, 被还原的亚铁离子没有发生释放, 直接以其他矿物形态沉淀在固相中。在这个过程中, 液相积累的硫离子浓度迅速增加, 释放的亚铁开始迅速沉淀, 与液相中砷的浓度变化保持一致, 可见, 硫离子调控这液相中砷和铁的浓度, 并且液相的砷很可能与沉淀的硫化亚铁相结合或者游离的 As^{3+} 与硫离子直接沉淀形成硫化砷, 因此没有进入吸附态中。

As^{3+} 在固相上的吸附与 As(T) 具有相似的趋势, 由于液相中 As^{3+} 占 80% 以上, 因此随着微生物还原的进行被吸附其上的砷主要以 As^{3+} 形式存在, 原有部分吸附态的 As^{5+} 也被转化为 As^{3+} , 因此固相吸附的 As^{3+} 占到总砷的 50%~60%, 培养第 7 天约占 84.76%, 此时液相 As^{3+} 浓度降低到最低点, 很可能部分的 As^{3+} 再次被吸附到固相, 因此沉积物的吸附作用是液相 As^{3+} 降低的原因之一。整个培养过程中, 非生物对照组吸附的 As(T) 存在一定的变化, 这应该与砷负载的吸附平衡有关, 而乳酸盐, 柠檬酸盐等有机酸可以一定程度引起吸附解吸的变化 (石荣等, 2009)。由于对照组中吸附态的 As^{3+} 量基本不变, 因此对照中 As(T) 的少许变化不是由微生物还原造成的。负载的砷作为砷的源, 逐渐向不同形态的砷转化和重新分配, 培养后期砷的增加可能

是吸附态砷的归趋路径之一。液相中溶解态和吸附态的 As(T) 的减低说明微生物作用造成的吸附态的砷转化为其他形态。

2.3 盐酸提取态的砷和铁的形态转化

盐酸提取态可以提取沉积物中无定型铁锰氧化物以及硫化亚铁矿物结合的砷、及其吸附态的砷 (Bostick and Fendorf, 2003), 而结晶态氧化物矿物结合的砷, 和硫化物矿物结合的砷则无法被提取。本研究中微生物还原作用下已经造成沉积物固相的组成的变化, 高铁矿物逐渐被转化为亚铁矿物, 因此不同矿物吸附能力的不同, 进而直接影响砷的固持与解吸。通过盐酸提取法, 可以检测沉积物中铁氧化物矿物结合的砷的形态转化与不同形态间的分配的变化 (Keon *et al.*, 2001)。

本实验检测发现随着培养时间的增长, 微生物作用下沉积物中盐酸可提取态 As(T) 主要呈先下降后缓慢上升趋势, 这一过程与液相砷的形态转化过程相一致。如图 5 所示, 整体上结果显示从培养初期到第 14 天之间, 沉积物中盐酸可提取的 As(T) 不断降低, 从 14.53 mg/kg 左右一直降低到最低点 3.87 mg/kg。而从培养第 14 天到培养终点第 42 天这段时间, As(T) 又缓慢上升至 10.74 mg/kg, 其中增加的主要为 As^{5+} 。灭菌对照组中 As^{5+} 含量几乎一直没有明显变化。这一现象表明培养的初期到第 14 天, 微生物还原作用下沉积物中的砷形态转化趋向更加稳定, 盐酸可提取的砷逐渐减少, 而磷酸提取态保持降低, 液相中的砷也没有大幅度增加, 说明砷转化为更加稳定的盐酸无法提取的形态。

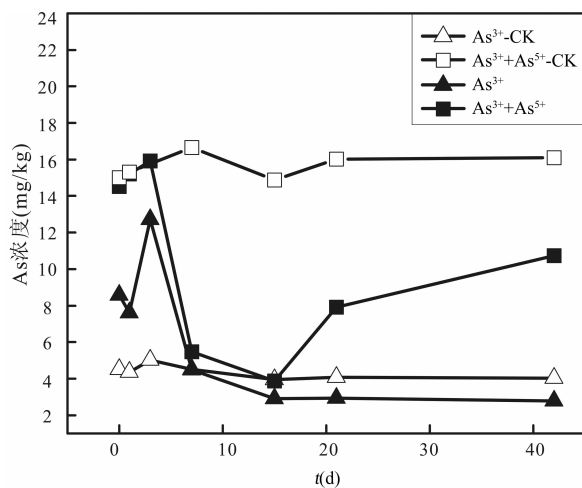


图 5 盐酸提取态砷含量变化

Fig.5 Variation of HCl-extracted As concentration

盐酸提取态的 As^{3+} 量在固相中首先呈现一种上升趋势后下降的趋势。固相中的 As^{3+} 在第 3 天达到

最大值 12.71 mg/kg, 这一时刻中液相没有出现硫离子的大量积累, 亚铁离子也保持较高浓度, 但盐酸提取态亚铁离子已经开始迅速升高说明, 硫酸盐开始还原时, 硫离子没有释放就直接与亚铁离子沉淀进入固相。这一过程中亚铁离子也可能与固相剩余三价铁结合形成磁铁矿 (Fe_3O_4), 磁铁矿对 As^{3+} 也具有较好的吸附能力 (Borch *et al.*, 2010)。培养第 3 天后盐酸可提取的 As^{3+} 的增加与液相中 As^{3+} 的减少相对应。而微生物的硫酸盐还原作用越发旺盛, 游离态的 As^{3+} 与硫离子的离子积已经远远大于硫化砷的 K_{sp} , 因此很可能液相释放的 As^{3+} 逐渐以硫化砷形态被沉淀下来, 成为盐酸无法提取的相对更稳定的砷形态。非生物对照组 As^{3+} 维持在 4~5 mg/kg 变化不大。

非常值得关注的是, 当培养进行到第 14 天时, 约 77% 的盐酸可提取的砷被转化盐酸不可提取的形态。但盐酸可提取的砷酸盐浓度出现大幅增长, 固液分配平衡下液相 As^{5+} 的浓度和吸附态 As^{5+} 的含量各有少许升高。这一结果与于慧鑫和贾永峰 (2011) 针对硫化亚铁共沉淀结合的 As^{3+} 的发现相类似, 硫化亚铁共沉淀结合的 As^{3+} 逐渐被转化为 As^{5+} , 而硫化亚铁逐渐转化为黄铁矿 (Bostick and Fendorf, 2003)。这一过程中的机理非常复杂, 目前还需进一步研究。

沉积物中铁氧化物矿物是主要的固砷基质。盐酸可提取的砷的分配的变化, 是与铁的形态转化直接关联。从图 6 给出了培养过程中盐酸可提取的铁的形态与分配的变化。从图可以看出, 与培养初期相比固相中盐酸可提取的总铁的量增加了 2.65 倍, 说明微生物还原作用造成了固相中盐酸不可提取的结晶态铁氧化物矿物活化。铁的还原过程固

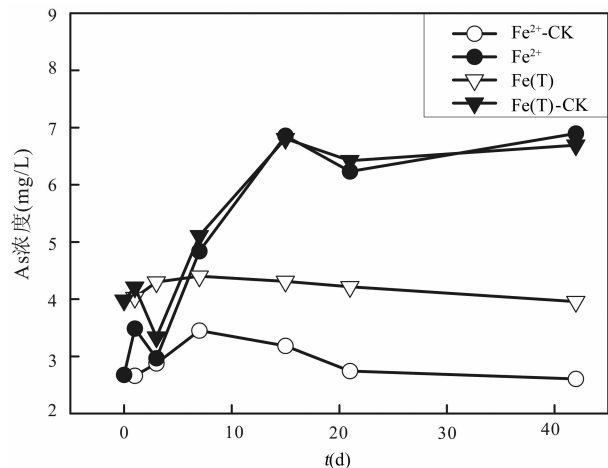


图 6 盐酸提取中 Fe 含量变化

Fig.6 Variation of HCl-extracted Fe concentration

相中盐酸可提取的矿物中亚铁的也发生变化,在培养 3 d 内固相中盐酸可提取的二价铁先出现降低,相对应在液相二价铁的释放达到最大值,此刻属于固相中铁氧化物的还原性溶解过程。培养后期盐酸可提取的总铁中铁的形态几乎全部以亚铁离子为主,亚铁占盐酸提取总铁的 95% 以上,表明沉积物中无定形的铁氧化物矿物主要都被转化为亚铁矿物,也就是硫化亚铁为主的次生矿物。

微生物还原产出大量的硫离子可以间接还原与固相中的铁氧化,产生亚铁矿物和单质硫,这一过程中单质硫的沉淀过程也可以结合部分的砷,成为盐酸不可提取的形态之一。也曾有研究发现在微生物作用下,常温单质硫可能会把 As^{3+} 氧化成 As^{5+} , 因此硫酸盐还原过程严重影响 As 的地球化学过程 (Palmer *et al.*, 1976)。但这一机理是否是后期盐酸提取态铁增加的主要原因仍需进一步研究。厌氧微生物还原条件下次生矿物的类型比较复杂,同时沉积物介质的组分也极其复杂,很难利用同步辐射、X 射线衍射分析等手段进行准确表征,特别沉积物体系中新生的硫化砷和吸附或液相游离的硫代砷等组分的表征难度比较大。因此这部分产物的表征还需要进一步研究。

3 结论

(1) 厌氧微生物作用是 As 活化释放以及固液界面再分配的主要因素,微生物还原作用导致沉积物中吸附态的 As 逐渐向溶解态和盐酸提取态逐渐迁移。

(2) 微生物还原性溶解导致沉积物固相固 As 基质发生转化,进而对 As 的吸附能力下降,固相中结晶态铁氧化物矿物的还原与活化,间接造成 As 的活化与释放。

(3) 硫酸盐还原作用产生的硫离子减少固相中还原的铁的流失和砷的释放,产物分别是硫化亚铁和硫化砷。

参考文献 (References):

- Borch T, Kretzschmar R, Kappler A, Cappellen P V, Ginder M, Voegelin A, Cambello K. 2010. Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics. *Environmental Science & Technology*, 44 (1): 15–23
- Bostick B C, Fendorf S. 2003. Arsenic sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS_2). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5): 909–921
- Couture R M, Gobeil C, Tessier A. 2010. Arsenic, iron and sulfur co-diagenesis in lake sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (4): 1238–1255
- Dowdle P R, Laverman A M, Oremland R S. 1996. Bacterial Dissimilatory Reduction of Arsenic(V) to Arsenic(III) in Anoxic Sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, 62: 51664–51669
- Duan M Y, Xie Z M, Wang Y X, Xie X J. 2009. Microcosm studies on iron and arsenic mobilization from aquifer sediments under different conditions of microbial activity and carbon source. *Environmental Geology*, 57(5): 997–1003
- Fisher J C, Wallschlager D, Planer-Friedrich B, Hollibaugh J T. 2008. A new role for sulfur in arsenic cycling. *Environmental Science & Technology*, 42: 81–85
- Islam F S, Pederick R L, Gault A G, Adams L K, Polya D A, Charnock J M, Lloyd J R. 2005. Interactions between the Fe(III) -reducing bacterium *Geobacter sulfurreducens* and arsenate, and capture of the metalloid by biogenic Fe(II) . *Applied and Environmental Microbiology*, 71(12): 8642–8648
- Jonsson J, Sherman D M. 2008. Sorption of As(III) and As(V) to siderite, greenrust and magnetite: Implications for arsenic release in anoxic groundwaters. *Chemical Geology*, 255(2): 173–181
- Keon N E, Swartz C H, Babander D J, Harvey C, Hemond H F. 2001. Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology*, 35: 2778–2784
- Lowe K L, Dichristina T J. 2000. Microbiological and geochemical characterization of microbial Fe(III) reduction in salt marsh sediments. *Geomicrobiology*, 17: 163–178
- Muhammad S. 1997. Arsenic chemistry in soils: An overview of thermodynamic predictions and field observations. *Water, Air, and Soil Pollution*, 93(1–4): 117–136
- Palmer B R, Nami F, Fuerstenau M C. 1976. Reduction of arsenic acid with aqueous sulfur dioxide. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 7B: 385–390
- Root R A, Dixit S, Campbell K M, Jew A D, Hering J G, O'Day P A. 2007. Arsenic sequestration by sorption processes in high-iron sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71: 5782–5803
- Smedley P L, Kinniburgh D G. 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17: 517–568
- 国标 GB/T 3049-2006.《工业用化工产品-铁含量测定的通用方法 1, 10-菲罗啉分光光度法》
- 国标 GB/T 11911-1989.《水质-铁锰的测定-火焰原子吸收分光光度法》
- 国标 GB/T 16488-1996.《水质-硫化物的测定-亚甲基蓝分光光度法》
- 石荣, 贾永锋, 王承智, 陈亮, 吕洪涛. 2009. 溶解性有机酸对砷在土壤矿物表面吸附-解吸行为的影响. *土壤通报*, 4: 761–766
- 于慧鑫, 贾永锋. 2011. FeS 与 As 共沉淀体系对 As 的固持作用研究. 第六届全国环境化学大会暨环境科学仪器与分析仪器展览会摘要集. 北京: 中国化学学会