https://doi.org/10.3799/dqkx.2021.105

腾冲热泉中砷的甲基化和巯基化过程

严克涛[1],郭清海[1,2*],罗　黎[1]

1. 中国地质大学环境学院,湖北武汉 430074
2. 中国地质大学生物地质与环境地质国家重点实验室,湖北武汉 430074

摘　要: 为了研究热泉中砷的形态及其分布、转化规律,针对云南腾冲热泉各种砷形态进行了IC-ICP-MS测试和水文地球化学分析.在91处热泉中检出了11种砷形态,包括(亚)砷酸盐、无机硫代砷和甲基(硫代)砷.其中(亚)砷酸盐含量>无机硫代砷含量>甲基砷含量.热泉中无机硫代砷含量及其巯基化程度与硫/砷比正相关.甲基砷含量低是富硫化物热泉中甲基硫代砷形成的主要限制因素,硫/砷摩尔比、总砷、温度、pH、Eh和TDS可影响甲基硫代砷的形成和转化.甲基硫代砷在热泉地表流径上可经历脱巯基、脱甲基然后被沉积物吸附,也可在流径下游重新形成.砷的巯基化和甲基化形态在热泉中广泛分布,甲基硫代砷在热泉环境中具有高迁移性和重现性,应引起相关研究重视.

关键词: 砷形态;甲基硫代砷;热泉;腾冲;水文地质.

中图分类号: P595　　**文章编号:** 1000-2383(2022)02-622-11　　**收稿日期:** 2021-11-03

Methylation and Thiolation of Arsenic in Tengchong Hot Springs

Yan Ketao[1], Guo Qinghai[1,2*], Luo Li[1]

1. *School of Environmental Studies*, *China University of Geosciences*, *Wuhan* 430074, *China*
2. *State Key Laboratory of Biogeology and Environmental Geology*, *China University of Geosciences*, *Wuhan* 430074, *China*

Abstract: In order to study the speciation of arsenic (As) in hot springs and their distribution and transformation patterns, IC-ICP-MS quantification and hydrogeochemical analyses were conducted for various arsenic species in Tengchong hot springs in Yunnan Province. In 91 hot spring samples, 11 As species were detected, which include arsenate, arsenite, inorganic thioarsenates, methylated oxyarsenates and methylated thioarsenates. Arsenate and arsenite were predominate species followed by inorganic thioarsenates, unlike inorganic species, methylated As occurred as minor species in Tengchong hot springs. The content of thioarsenates and their degree of thiolation are positively correlated with S/As molar ratios. The lack of methylated oxyarsenates was probably the reason for low methylated thioarsenate levels, besides, the S/As molar ratio, total As, temperature, pH, Eh and TDS can also affect the formation and transformation of methylated thioarsenates. Methylated thioarsenates may undergo a series of transformations and interfacial reactions on the surface drainage of hot springs such as de-thiolation, de-methylation and then adsorption by sediments. Other As species can be converted to methylated thioarsenate in downstream areas with relatively low temperatures, low flow rates and significant microbial activity. The thiolated and methylated species of As are widely distributed in hot springs, and the highly toxic methylated thioarsenates have high mobility and are likely to reappear in hot spring

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 41861134028).

作者简介: 严克涛(1992—),男,博士研究生,主要从事地热环境中砷的环境地球化学研究. ORCID: 0000-0003-1770-0348. E-mail: yanktwork@gmail.com

* **通讯作者:** 郭清海,ORCID: 0000-0001-6602-9664. E-mail: qhguo2006@gmail.com

引用格式: 严克涛,郭清海,罗黎,2022.腾冲热泉中砷的甲基化和巯基化过程.地球科学,47(2):622-632.

Citation: Yan Ketao, Guo Qinghai, Luo Li, 2022. Methylation and Thiolation of Arsenic in Tengchong Hot Springs. *Earth Science*, 47(02): 622-632.

drainage environment, which should attract the attention of relevant studies.

Key words: Arsenic species; methylated thioarsenates; hot spring; Tengchong; hydrogeology.

0　引言

砷(As)是全球公认的致癌物，长期摄入As会引起人体多个器官的疾病(Sharma *et al.*, 2014)，一些天然富As水体是引发地方性As中毒事件的根本原因(Rodríguez-Lado *et al.*, 2013). 深入研究发现，水环境中As的存在形态可显著影响其化学性质、毒性和生物可利用性(Naranmandura *et al.*, 2011; Couture *et al.*, 2013; Hinrichsen *et al.*, 2015; Kerl *et al.*, 2019b). 然而，由于样品保存和As形态检测方法的限制，以往研究很少关注天然水环境中除了亚砷酸盐(iAs^{III})、砷酸盐(iAs^{V})、一甲基砷(MMA)和二甲基砷(DMA)以外的As形态. 直到Planer-Friedrich *et al.*(2007)在热泉中检出无机硫代砷，以及Wallschläger and London(2008)在地下水中检出甲基硫代砷，这两类As形态才逐渐被越来越多的环境地球化学研究纳入考虑范畴. 天然水环境中的无机硫代砷主要包括一硫代砷酸盐(MTA)、二硫代砷酸盐(DTA)、三硫代砷砷酸盐(TriTA)和四硫代砷酸盐(TetraTA)，甲基硫代砷主要包括一甲基一硫代砷酸盐(MMMTA)，一甲基二硫代砷酸盐(MMDTA)，二甲基一硫代砷酸盐(DMMTA)和二甲基二硫代砷酸盐(DMDTA).

热泉(地热水)是环境中重要的As排放来源，在经历了高温、高压且漫长的水岩相互作用或来自深部岩浆组分的输入后(刘明亮等，2019；宋小庆等，2019)，热泉中As含量可高达125 mg/L(Guo *et al.*, 2019). 热泉中As形态种类丰富，如美国黄石热泉中除常规As形态外，无机硫代砷和甲基硫代砷含量占总As比例分别达到83%和6.44%(Planer-Friedrich *et al.*, 2007)，新西兰热泉Champagne Pool中甲基硫代砷含量可占总As的8.3%(Hug *et al.*, 2014). 由于热泉环境是时刻变化的，其中的As也在各种形态之间不停转化. 深部热泉中的主要As形态是亚砷酸盐(Ballantyne and Moore, 1988)；在热泉上升至浅地表时，部分硫化物可被氧化为单质硫之后与亚砷酸盐反应(巯基化)生成各种无机硫代砷(Planer-Friedrich *et al.*, 2015，如反应式1和2)；在热泉涌出地表后，地面的微生物活动可催化亚砷酸和砷酸盐之间的相互转化(Langner *et al.*, 2001)，也可通过氧化与As结合的负二价硫而分解一硫代砷(Planer-Friedrich *et al.*, 2015). 此外，多份研究表明水环境中的亚砷酸盐可被一些细菌、古菌或真核微生物转化为甲基砷(Planer-Friedrich *et al.*, 2006; Qin *et al.*, 2009). 在硫化物存在的水环境中，甲基砷中的羟基可被巯基替换(巯基化)而形成甲基硫代砷(Conklin *et al.*, 2008). 因此，在富含硫化物的还原性水体中有利于砷的巯基化过程进行，而在一些特定微生物活动显著的水环境中，砷的甲基化过程会导致更多的砷以甲基砷形态出现，在两种条件均满足的水环境中则有利于甲基硫代砷的形成.

$$[H_2AsO_3]^- + S^0 \rightarrow [HAsSO_3]^{2-} + H^+, \quad (1)$$

$$[HAsSO_3]^{2-} + [HS]^- \rightarrow [HAsS_2O_3]^{2-} + [OH]^-. \quad (2)$$

尽管细胞研究表明甲基硫代砷的毒性高于亚砷酸盐和二甲基亚砷酸盐(Naranmandura *et al.*, 2007, 2011)，但有关天然水环境中甲基硫代砷的研究仍然较少，我们对甲基硫代砷在水环境中分布和转化规律的了解十分有限. 一些研究发现市政垃圾填埋渗滤液、热泉和水稻田孔隙水中存在甲基硫代砷，其中的微生物活动、硫化物、甲基砷和氧化还原电位等因素可在不同方面影响甲基硫代砷的形成和转化(Planer-Friedrich *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2011; Hug *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2020a, 2020b). 除了基于天然水环境样品的研究，室内试验研究表明pH条件可显著影响甲基砷的巯基化过程，甲基硫代砷形成的最适pH范围在5到7之间，pH过低的环境中只能形成单巯基化形态，而pH过高的碱性环境能抑制巯基化过程的发生(Conklin *et al.*, 2008). 此外，三价铁的存在会加快DMDTA脱巯基向DMMTA转化(Kim *et al.*, 2016)，这种高毒性的DMMTA在稻田水环境中能被水稻根系大量吸收，甚至可能参与谷粒中的As富集过程(Kerl *et al.*, 2019a). 从已有研究可知，天然水中的甲基硫代砷对人类健康构成威胁，其一般出现在中性偏酸性且富含硫化物的还原性水环境中，甲基砷的出现可能是甲基硫代砷出现的先决条件，而三价铁的存在可加速部分甲基硫代砷的脱巯基过程.

位于我国西南部的腾冲地区是典型的高温地热显示区，其地表出露的热泉温度最高达到当地沸

点(97.5 ℃)(Guo *et al.*, 2012). 腾冲地区发育有多个高温水热系统,出露有各种水化学类型的热泉. 基于As含量、硫化物含量、pH范围和微生物活动等方面的考量,腾冲热泉可能是甲基硫代砷存在的理想水环境(Guo *et al.*, 2012; 2017b; 庄亚芹等, 2016; Wu *et al.*, 2017). 然而,鲜有研究报道腾冲地区热泉中的甲基硫代砷,人们对高毒性的甲基硫代砷在热泉环境中的形成、分布和迁移转化规律仍不够了解,本文将是国内热泉环境中有关甲基硫代砷形态的首次报道. 本研究以腾冲热泉为例,描述了热泉环境中As形态的多样性,探究了其中As的巯基化和甲基化过程的影响因素,以及甲基硫代砷在热泉流径上的形态转化规律,对进一步掌握地热环境As循环路径和评估As对当地居民的健康风险有重要意义.

1 研究区概况

由于早期的火山喷发等岩浆活动,腾冲地区出露了较大面积的火山岩. 出露地层不连续,主要包含了元古代片麻岩、古生界板岩、寒武纪砂岩、泥盆系灰岩、石炭系白云岩和石灰岩、二叠系灰岩、三叠系白云岩、中新统砾岩、上新世砂岩、更新世和全新世的冲积沉积物(如图1). 腾冲位于地中海—喜马拉雅全球地热带东段(廖志杰和赵平, 1999),受到上新世至晚更新世强烈的岩浆活动影响,腾冲地区现存接近100座火山,是我国著名的火山密集区. 区内地热显示类型包括沸泉,温泉,硅华和水热爆炸等(Guo *et al.*, 2012). 区域内出露的主要火山岩包括新近纪和第四纪的玄武岩、安山岩、英安岩、安山玄武岩和橄榄玄武岩等,累计出露面积超过1 000 km^2(佟伟和章铭陶, 1989). 区域内还广泛出露了喜马拉雅期和燕山期岩浆侵入岩,包括二长花岗岩、黑云母二长花岗岩和花岗斑岩,根据各地热区的出露岩性初步判断这些侵入岩很可能是组成深部热储的围岩. 此外,有地球物理探测资料表明腾冲地热区下方最浅7 km处存在岩浆囊(白登海等, 1994),指示该区域强烈的地热显示可能与深部岩浆有密切联系.

2 样品采集与测试

本研究于2019年4月在腾冲采集了7个地热区(热海,瑞滇,邦腊掌,朗蒲,太和,户蚌和大塘)的共计91件热泉样品. 图1绘制了各样品的地理位置和区域地质概况,附表1列出了热泉样品的现场参数. 为了测试不同水化指标,每件样品均采集了4份,所有样品均在现场经0.45 μm滤膜过滤后采集,所有采样瓶均依次经过5%盐酸、超纯水和待采样品分别涮洗3遍后再装入样品. 对于As形态分析样品,将3 mL过滤后的热泉直接装入5 mL冻存管内,立即用干冰速冻,对于铁含量较高样品,速冻前加入47 μL DTPA螯合剂以降低体系中的铁对As形态检测的影响(Wang *et al.*, 2020a). 阳离子和微量元素样品在装入50 mL塑料瓶之后依次加入数滴30%双氧水和7~8 M硝酸,置于避光阴凉条件保存和运输. 阴离子和DOC样品均无前处理,分别用50 mL塑料瓶和60 mL棕色玻璃管采集. As形态样品在干冰环境中运输至德国拜罗伊特大学环境地球化学实验室进行As形态测试.

采样点的热泉温度使用水银温度计现场测试,pH和EC使用赛默飞Orion Star A320便携式水质分析仪和相应电极在现场测试,pH电极在每次测试之前用pH值分别为4.01,7.00和9.21的pH标准缓冲液进行校准. 热泉氧化还原电位Eh采用雷磁DZB-718和ORP探头进行现场测试. 样品总碱度用0.1 M盐酸和甲基橙显色剂在现场滴定计算,经PHREEQC程序和WATEQ4F数据库计算样品中的CO_3^{2-}, HCO_3^-和溶解态CO_2含量. 此外,在现场采用亚甲基蓝和邻菲罗啉分光光度法检测样品中的还原性硫化物和亚铁含量,使用哈希DR900手持比色计进行测试. 热泉样品中的Na, K, Ca, Mg, Si, As, Li, Rb和Cs含量使用ICP-MS(赛默飞iCAP RQ)测试;样品中的F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, PO_4^{3-}和SO_4^{2-}等阴离子含量由配备了电导检测器的离子色谱(戴安ICS-900)测试,使用Dionex AS23阴离子交换柱作为分离柱. As形态样品分析在离子色谱—质谱联用系统(IC-ICP-MS, Dionex ICS-3000和赛默飞XSeries2)上测试,采用100 mM NaOH淋洗液进行梯度淋洗(流速:1.2 mL/min, 0~3 min: 2.5 mM NaOH; 3~5 min: 2.5~20 mM NaOH; 5~10 min: 20 mM NaOH; 10~20 min: 20~100 mM NaOH; 20~24 min: 2.5 mM NaOH),样品As形态含量见附表2.

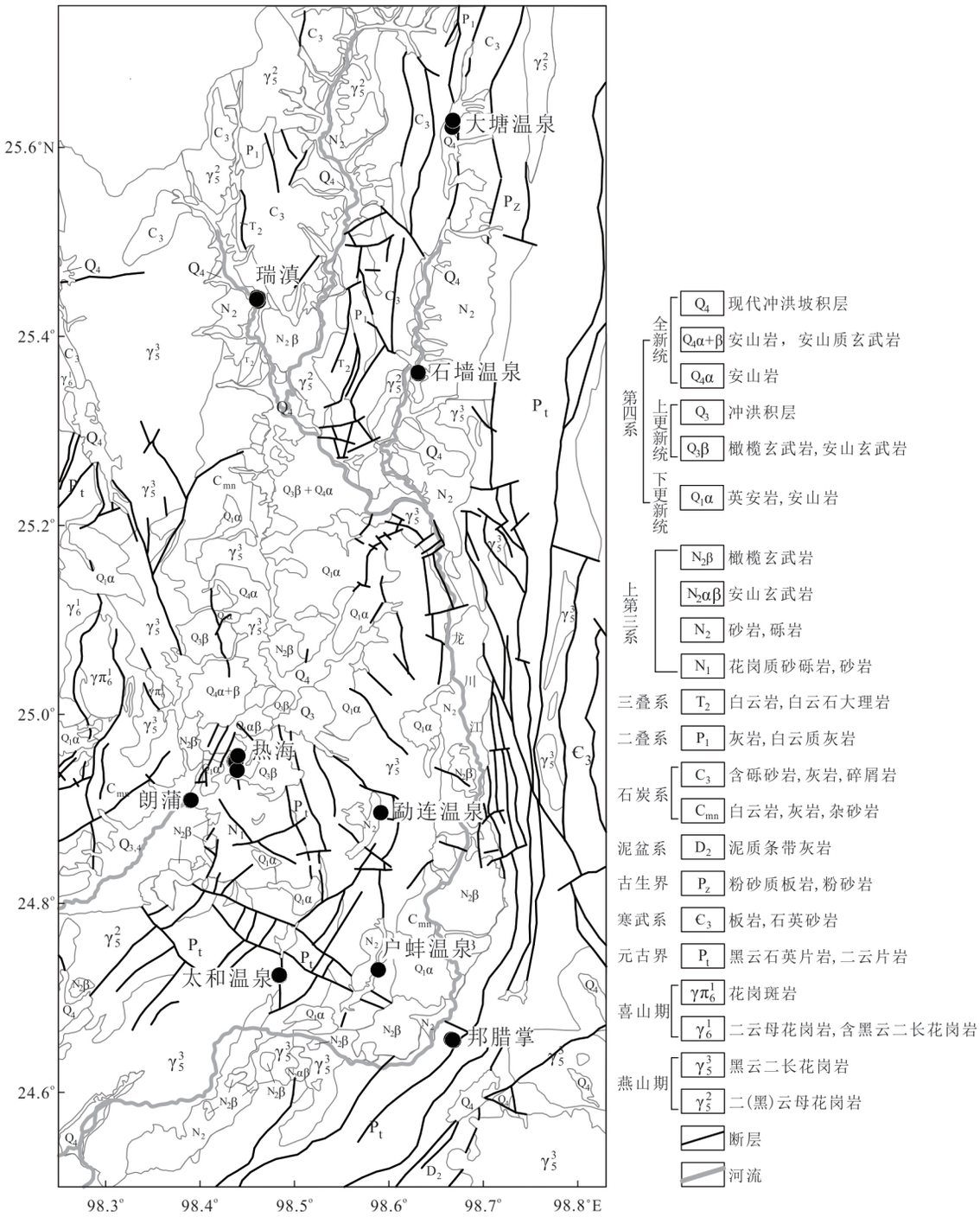

图 1　腾冲地热区地质图和采样点分布(参考自 Guo *et al.*, 2012)

Fig. 1　Sampling location and geological map of Tengchong geothermal area (modified from Guo *et al.*, 2012)

3　结果与讨论

3.1　水化学特征

腾冲热泉的 pH 变化范围较大,酸性泉 pH 可低至 2.03,碱性泉 pH 最高达到 9.67(附表 1),热海地热区是酸性热泉的主要出露区. 热泉 Eh 的范围介于 −540 mV 到 550 mV 之间,较低的 Eh 多出现在中性和偏碱性的热泉中,酸性热泉的 Eh 值一般大于零. 腾冲地区不同地热区样品中主量离子组成差异较大,形成了多种水化学类型,热海酸性热泉均为 Na(Ca)-SO_4 型,中性偏碱性热泉均为 Na-Cl;而腾冲其他热泉一般为 Na(Ca)-HCO_3 型. 热海中性偏碱性热泉、朗蒲热泉和瑞滇热泉的溶解性总固体

(TDS)(均值1 235.95 mg/L)普遍高于其他热泉(均值542.04 mg/L),可能与热泉成因和深部热泉与浅层低TDS水的混合程度相关.在特征组分方面,热海和瑞滇热泉的Si、As、Li、Rb和Cs含量较高,而户蚌和大塘热泉中这些组分含量较低.

3.2 总As含量

中性偏碱性热泉中As含量明显高于酸性热泉,热海及周边地区的酸性热泉乃蒸汽加热型成因(Guo *et al.*, 2017),意味着这些热泉仅接受了深部蒸汽组分(如H_2S和CO_2)的输入,其余组分含量(如As)仍保持在浅层地下水的正常水平.相反,中性偏碱性热泉一般为深部地热流体上升后直接出露,地热流体在深部经历了长期的水岩相互作用,从围岩矿物淋滤出大量的As(Webster and Nordstrom, 2003).然而,尽管一些热泉的pH接近,其在As含量方面却有显著差异,部分热海和瑞滇的中性偏碱性热泉中As含量超过1 000 μg/L,而另一部分中性偏碱性热泉As含量不超过200 μg/L(图2a),据Ellis and Mahon(1964)的研究,水岩作用温度和热储围岩矿物是影响热泉中As含量的关键因素.此外,热泉与浅层低As冷水的混合在降低As含量的同时不会显著影响其pH值,因此pH接近的样品中As含量的差异反映了不同地热区热储温度和围岩矿物的差异,或者相同地热区内热泉与低As水混合程度的差异.热泉Eh与As含量之间存在显著负相关关系(图2b),本研究采集的样品均直接在热泉泉口或者尽可能接近泉口位置采集,而一般热泉在经历了深循环后呈强还原性,所采集样品Eh的差别指示了热泉在浅层经历混合(氧化)程度的差异,因此,部分中性偏碱性热泉表现出高Eh和低As的原因与热泉在浅地表经历的混合过程相关.由于水岩作用,在相同地热区内热泉的As含量与TDS呈正相关关系(图2c),类似Eh,TDS偏低在某种程度上指示了热泉与低TDS水的混合,偏高可能说明热泉在近地表经历了减压沸腾而被浓缩.因此,As含量会随着TDS的升高而上升,但该依赖关系仅适用于来自同一地热系统的热泉.在泉口温度方面,仅有泉口温度超过60℃的热泉中As含量超过了0.3 mg/L,但并非热泉温度越高则越富集As(图2d).一方面因为低As的酸性热泉在地热蒸汽的烘烤下很容易达到较高的温度,另一方面,受到地面沸点的限制和泉口环境影响,泉口温度很难准确反映真正影响热泉As含量的热储水岩相互作用温度.因此,泉口温度不能单独作为预测热泉As含量高低的指标,尽管如此,泉口温度较低的热泉一般不富集As.总的来说,除了热储温度和围岩矿物类型,热泉的As含量与其pH,Eh和TDS密切相关.

3.3 腾冲热泉中的As形态

除了常见的iAs^{III},iAs^{V},MMA和DMA,腾冲热泉中还检出了无机和甲基硫代砷形态(附表2).在所有检出的As形态中,占比超过总As含量20%的形态包括iAs^{III},iAs^{V},MTA,DTA和TriTA(附表2),说明无机As巯基化在腾冲热泉中普遍存在.总体来说,在所有采集的样品中,亚砷酸盐和砷酸盐占总As比例的均值分别为27.2%和49.8%,说明亚砷酸盐和砷酸盐是主要As形态.然而,在热海和邦腊掌的中性偏碱性热泉样品中,这两种形态一起平均只占总As含量的58.5%和58.2%,说明其他As形态在这两个地热区中性偏碱性热泉中As的地球化学行为方面有不可忽视的影响,相反,瑞滇和大塘热泉中几乎所有的As均为亚砷酸盐或者砷酸盐.

本次研究中,腾冲热泉硫代砷的平均比例为22.4%,具体来说,在热海、朗蒲、瑞滇、邦腊掌、太和、户蚌和大塘热泉中硫代砷的比例分别为:25.5%, 12.2%, 0.6%, 41.7%, 24.2%, 21.4%和0.4%.硫代砷平均比例最高的地热区为邦腊掌地热区,但拥有最高硫代砷比例的热泉却出现在热海(HTJ-L).据郭清海等(2017)的研究,硫代砷的含量与硫化物的含量呈正相关关系,若将热海地热区硫化物含量较低的酸性热泉除外,热海中性偏碱性热泉中硫代砷的平均比例可达到41.4%,与邦腊掌热泉相当.据Planer-Friedrich *et al.*(2020)的研究,其他(类)金属元素在富硫化物环境中也可形成硫代金属化合物,邦腊掌热泉中的钨等其他(类)金属元素与硫化物可形成硫代钨等形态,因此其中的钨(平均248.1 μg/L)可能与As构成竞争关系,而在热海热泉中钨含量较低(平均52.2 μg/L),该竞争关系对As的巯基化影响更小,这是热海热泉中出现高硫代砷比例的原因之一.腾冲热泉中MTA, DTA, TriTA和TetraTA占总As的平均比例分别为6.0%, 7.3%, 8.9%和0.2%,TriTA是主要的无机硫代砷形态,而四硫代砷似乎是热泉中最不稳定的无机硫代砷形态.此外,无机硫代砷形态含量还受到环境中S/As摩尔比的影响(图3),当S/As小于1时,各硫代砷含量均不超过10%,而当该比例大于1时,各种硫代砷含量均出现升高.MTA、DTA和

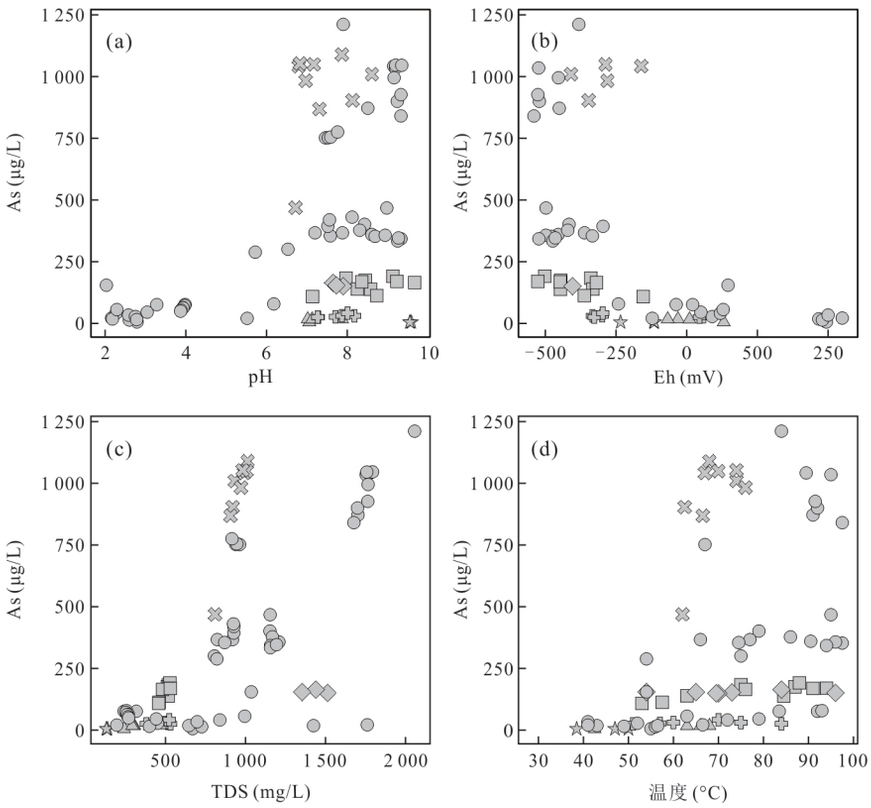

图 2　As 含量与现场指标(a)pH，(b)Eh，(c)TDS 和(d)温度之间的关系

Fig. 2　Relationship between As concentration and (a) pH, (b) Eh, (c)TDS, (d) Temperature

●. 热海热泉；◆. 朗蒲热泉；✖. 瑞滇热泉；■. 邦腊掌热泉；✚. 太和热泉；★. 户蚌热泉；▲. 大塘热泉

TriTA 占总 As 比例最高的热泉 S/As 比例分别为 1.6、10.4 和 187.3，揭示了热泉环境中 As 的巯基化程度在 S/As 比例影响下的变化规律，随着 S/As 比例的升高，低巯基化 As 的比例降低，高巯基化 As 的比例升高.

As 的甲基化形态在腾冲热泉的砷形态中属于次要形态，As 的甲基化过程受到微生物活动的控制(Zhu *et al.*, 2017)，目前尚未在天然环境中发现非生物催化的砷甲基化过程，拥有砷甲基化能力的微生物涵盖真菌、细菌、古菌和真核藻类等，砷在生物体内主要受到砷甲基转移酶的催化而发生甲基化，该结论已在针对来自美国黄石公园热泉的藻类的砷甲基化研究中被验证(Qin *et al.*, 2009). 本研究中相对较低的甲基化 As 形态含量说明泉口位置并不富集拥有甲基化能力的微生物，与微生物难以在较高的流速和温度条件下富集的事实相吻合. 甲基化 As 形态超过 1% 的热泉来自热海黄瓜箐、热海地热体验区和户蚌地热区. 这些温泉均以水池状出露，池内温度适中且流速缓慢，有利于微生物的生存. 此外，位于热海的两处热泉均为酸性，户蚌热泉为碱性，说明热海和户蚌热泉环境中拥有 As 甲基化能力的微生物种类并不相同.

3.4　甲基硫代砷的形成机理

在采集的 91 个样品中，甲基硫代砷出现在 53 个样品中，其占总 As 比例最高的热泉来自户蚌(2%)，而甲基硫代砷绝对浓度最高的热泉来自邦腊掌(3 nM)，详细分布如图 4 所示. 甲基硫代砷的形成受 As 的甲基化和巯基化过程控制，由于样品中巯基化 As 形态广泛且大量分布，但甲基化 As 形态(包括甲基硫代砷)含量较低，说明 As 的甲基化是控制富硫化物热泉中甲基硫代砷形成的主要限制因素.

由于 As 形态绝对浓度的上限受控于总 As 浓度，As 形态占总 As 含量的比例相比其绝对浓度更能反映控制该形态形成的地球化学过程. 因此，本研究开展了热泉中甲基硫代砷比例与多种水化学参数之间的 Spearman 相关性分析. 结果显示热泉中甲基硫代砷比例与甲基 As 含量、硫/As 摩尔比例、总 As 含量、温度、Eh、TDS、DOC、成熟度(MI)以及一些化学组分之间存在显著的相关关系(如表

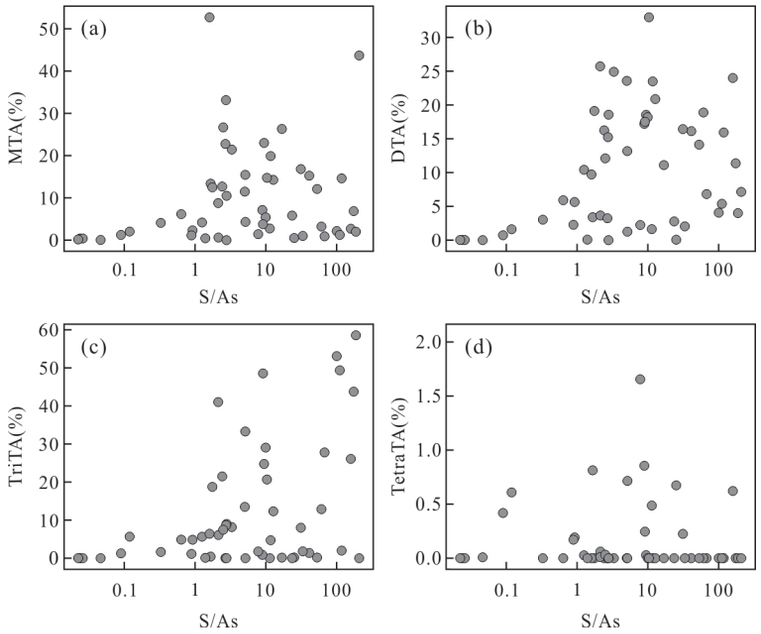

图 3　腾冲热泉中 4 种硫代砷比例与 S/As 之间的关系

Fig. 3　Relationship between four thioarsenate proportions and sulfide concentrations.

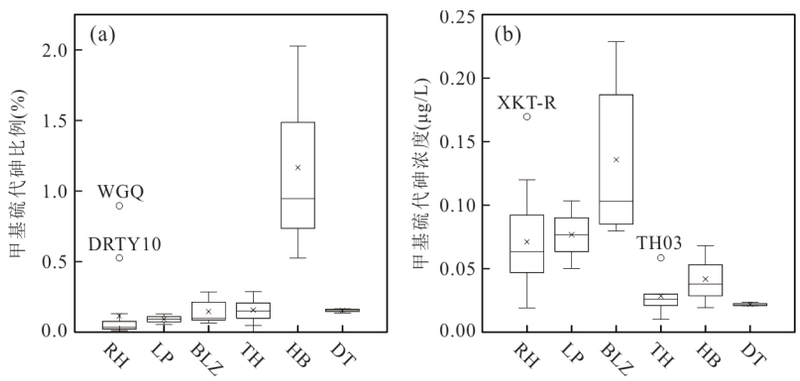

图 4　各地热区热泉中甲基硫代砷含量箱型图

Fig. 4　Box and whisker plots of methylated thioarsenate contents in Tengchong geothermal areas

a. 为甲基硫代砷占总 As 比例；b. 为甲基硫代砷绝对浓度

1). 如图 5a 所示，甲基砷的比例与甲基硫代砷的比例呈正相关关系，该关系与 Wang *et al*.(2020a)在水稻田孔隙水中的发现类似，说明在热泉中甲基砷同样是甲基硫代砷出现的重要前提条件. S/As 比例与甲基硫代砷比例之间的正相关关系(图 5b)说明硫化物除了可促进无机 As 的巯基化(Planer-Friedrich *et al*., 2020)，还可促进甲基砷的巯基化. 图 5c 表明甲基硫代砷比例与总 As 呈负相关关系，相似的还有 TDS、MI、Na、K、Cl、Li、Rb、Cs 等，这些参数均反映地热系统深部地热流体特征，说明甲基硫代砷的来源不是深部热泉. 温度与甲基硫代砷比例的关系(图 5d)表明高温可限制甲基硫代砷的形成，相比之下无机硫代砷含量却不受温度的影响，说明高温限制了微生物参与的甲基化过程的进行，因此，甲基硫代砷的形成过程应发生在地热系统中相对温度较低的地表环境中. 在 Eh 方面，Wang *et al*.(2020b)发现甲基砷的巯基化比例在 Eh 高于 0 时开始下降，本研究在此基础上发现甲基硫代砷的比例在 Eh 高于 −100 mV 时就已开始下降，可能源于偏氧化环境对 As 巯基化过程的抑制；然而，在强还原性热泉中甲基硫代砷的比例也出现降低，说明该环境不利于微生物参与的甲基化过程发生，由于巯基化和甲基化过程对 Eh 相反的响应机制，甲基硫代砷比例在 Eh 为 −200 mV 左右时出现峰值(图 5e). 值得注意的是，本研究中热泉的 pH 值和甲基硫代砷比例之间无明显相关关系(图 5f)，而文献资料显示

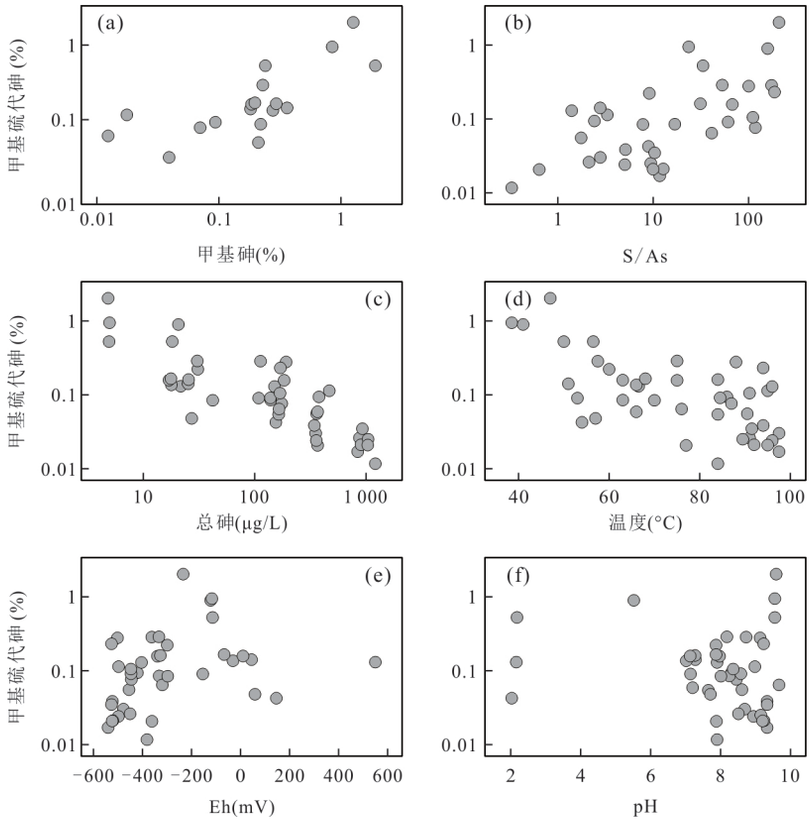

图5　腾冲热泉中甲基硫代砷比例与水化学指标之间的关系

Fig. 5　Relationships between methylated thioarsenate proportions and hydrochemical parameters

a. 甲基砷含量;b. S/As摩尔比; c. 总As含量; d. 温度; e. Eh; f. pH

pH是影响甲基硫代砷形成的重要因素,适宜甲基硫代砷大量形成的pH环境在5～7之间(Conklin *et al.*, 2008;Wang *et al.*, 2020b),因为酸性水环境中硫化物更多以溶解度更低的硫化氢形态存在而碱性环境中的羟基可将巯基从As原子上替换,两种环境均不适合巯基化过程的进行.然而,腾冲热泉的pH很少在5～7之间,仅文光泉(WGQ)的pH值位于该范围,但由于采样点较快的流速或还原性环境,亦未检出甲基化As形态的大量形成.

此外,热泉中的某些DOC组分可形成于橄榄石的蚀变和蛇纹石化过程(Lang *et al.*, 2010),所以DOC有可能指示热泉在地表以下的地球化学过程,因此与主要形成于地表以上微生物活动的甲基硫代砷比例之间呈较弱的负相关关系.同样,热泉中甲基硫代砷比例与三价铁含量呈较弱的负相关关系,反映了三价铁促进DMDTA向DMMTA(Kim *et al.*, 2016)以及MMMTA向MMA的脱巯基过程(Kerl *et al.*, 2019a),同时,热泉中铁与总As之间的正相关以及总As和甲基硫代砷比例之间的负相关关系也可能是上述负相关关系出现的原因.

综上,甲基砷的巯基化过程是腾冲热泉甲基硫代砷形成的主要机理,由于微生物参与As的甲基化,甲基硫代砷只会在热泉上升至地表适宜微生物生存的环境后形成,硫化物是甲基砷发生巯基化的重要前提条件.对于硫化物含量较低的酸性热泉,其中的甲基硫代砷可能与拥有甲基化和硫酸盐还原能力的嗜酸微生物的代谢活动相关,但其中详细机理目前尚不清晰.

3.5　热泉流径上甲基硫代砷的转化

本研究在热泉流径上检出了MMA和DMDTA两种甲基化As形态,总体来说,DMDTA含量在所有流径上均呈现降低趋势(图6),但未检出对应脱巯基后的As形态(DMMTA和DMA). Kerl *et al.* (2019a)研究表明,DMDTA在水铁矿和针铁矿表面几乎不发生吸附,且在72 h的吸附试验期间保持稳定,另外三价铁对DMDTA向DMMTA的催化转化发生在15 d后(Kim *et al.*, 2016).本研究在如此短的热泉流径上检测到的DMDTA含量降低很可能不是因含铁矿物的吸附或其自身单纯的脱巯基转化所致.由于MMMTA在含铁矿物表面的亲

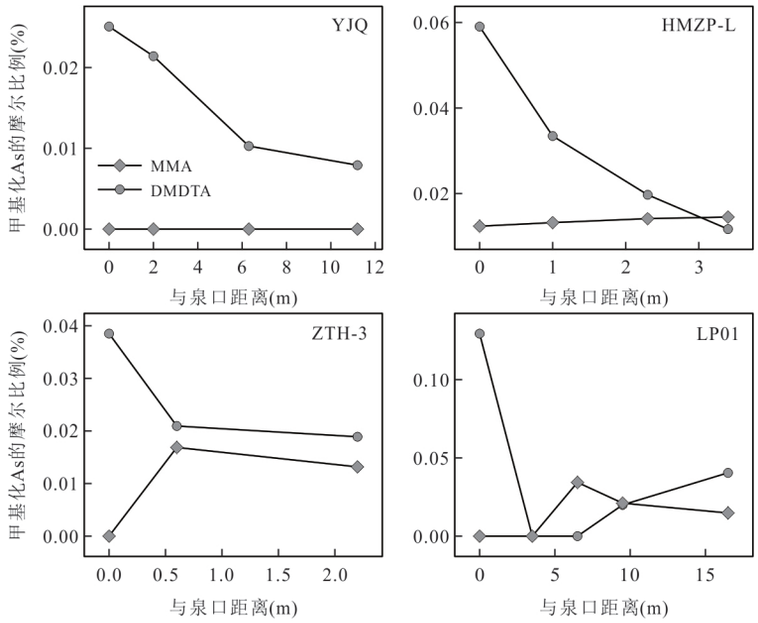

图6　腾冲热泉流径上甲基化As形态含量的变化

Fig. 6　Content fluctuation of methylated As species along Tengchong geothermal drainages

表1　水化学变量与甲基硫代砷摩尔比例之间的斯皮尔曼相关性分析

Table 1　Spearman's correlation analysis for methylated thioarsenate proportions (%) and hydrochemical parameters

变量	r_s	变量	r_s
甲基砷(%)	**0.47**	F^-(mg/L)	−0.24
无机硫代砷(%)	−0.05	Cl^-(mg/L)	**−0.74**
硫化物(mg/L)	−0.13	SO_4^{2-}(mg/L)	0.05
S/As摩尔比	**0.39**	Na^+(mg/L)	**−0.66**
总As(μg/L)	**−0.77**	K^+(mg/L)	**−0.76**
pH	−0.09	Ca^{2+}(mg/L)	**0.38**
Eh(mV)	**0.45**	Mg^{2+}(mg/L)	0.19
温度(℃)	**−0.57**	SiO_2(mg/L)	−0.10
TDS(mg/L)	**−0.74**	三价铁(μg/L)	**−0.37**
DOC(mg/L)	**−0.41**	Li^+(μg/L)	**−0.75**
成熟度(MI)	**−0.49**	Rb^+(μg/L)	**−0.81**
HCO_3^-(mg/L)	−0.23	Cs^+(μg/L)	**−0.60**

注：n=43，加粗表示P值<0.05.

和性显著高于其他甲基硫代砷，可推测DMDTA在流径上既经历了脱甲基过程也发生了脱巯基过程转化为MMDTA、MMMTA甚至MMA，然后被吸附于含铁矿物上；此外，也可能是DMDTA在流径上被天然有机质吸附，但目前尚无针对甲基硫代砷在天然有机质上吸附的相关研究．在ZTH_3和LP01流径上，随着DMDTA含量的降低MMA含量出现上升，说明DMDTA可能经历了脱甲基和脱巯基过程生成MMA．值得注意的是，在LP01流径下游，DMDTA含量出现了上升，说明在热泉流径下游低温、低流速和肉眼可见生物膜的环境有利于As的甲基化和巯基化而将其他As形态转化为DMDTA．

4　结论

还原性富硫化物高As热泉是适合各种As形态形成的天然水体，腾冲热泉中存在亚砷酸盐、砷酸盐、硫代砷、甲基砷和甲基硫代砷等多种As形态类别，其中亚砷酸、砷酸盐和硫代砷是主要形态．硫代砷含量及其巯基化程度与热泉中硫化物含量正相关，甲基化As形态的含量受地热环境中拥有甲基化能力的微生物活动的控，且腾冲热泉环境中存在多种拥有甲基化能力的微生物．腾冲热泉中甲基硫代砷形成于甲基砷的巯基化过程，受到As甲基化和巯基化过程的共同控制，但其含量主要取决于微生物参与的As甲基化过程，除此之外，S/As摩尔比、pH、Eh、温度和总As含量也可影响其形成．在热泉流径上，甲基硫代砷很可能经历了脱甲基、脱巯基以及紧接着被沉积物吸附等复杂的转化和界面反应过程．在流速和温度较低且微生物活动明显的流径下游区域，其他As形态可再次转化为甲基硫代砷．由于其高迁移性、高毒性和重现性，本文建议在热泉系统As迁移性评估中将甲基硫代砷形态纳入

考虑范畴.偏酸性地热水中砷的巯基化和甲基化过程不同于碱性泉,有进一步研究价值,此外,甲基硫代砷在天然热泉环境沉积物上的吸附迁移行为尚不清楚,值得深入研究.

附表见本刊官网(www.earth-science.net).

References

Bai, D. H., Liao, Z. J., Zhao, G. Z., et al., 1994. The Inference of Magmatic Heat Source Beneath the Rehai (Hot Sea) Field of Tengchong From the Result of Magnetotelluric Sounding. *Chinese Science Bulletin*, 39(4): 344－347 (in Chinese).

Ballantyne, J. M., Moore, J. N., 1988. Arsenic Geochemistry in Geothermal Systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(2): 475－483. https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90102-0

Conklin, S. D., Fricke, M. W., Creed, P. A., et al., 2008. Investigation of the PH Effects on the Formation of Methylated Thio:Arsenicals, and the Effects of PH and Temperature on Their Stability. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(5): 711. https://doi.org/10.1039/b713145c

Couture, R. M., Rose, J., Kumar, N.,et al., 2013. Sorption of Arsenite, Arsenate, and Thioarsenates to Iron Oxides and Iron Sulfides: A Kinetic and Spectroscopic Investigation. *Environmental Science & Technology*, 47(11): 5652－5659. https://doi.org/10.1021/es3049724

Ellis, A. J., Mahon, W. A. J., 1964. Natural Hydrothermal Systems and Experimental Hot Water/rock Interactions (Part II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31(4): 519－538. https://doi.org/10.1016/0016-7037(67)90032-4

Guo, Q. H., Wang, Y. X., 2012. Geochemistry of Hot Springs in the Tengchong Hydrothermal Areas, Southwestern China. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 215－216: 61－73. https://doi. org/10.1016/j. jvolgeores.2011.12.003

Guo, Q. H., Liu, M. L., Li, J. X., 2017. Thioarsenic Species in the High-Temperature Hot Springs from the Rehai Geothermal Field (Tengchong) and Their Geochemical Geneses. *Earth Science*, 42 (2): 286－297 (in Chinese with English abstract).

Guo, Q. H., Planer-Friedrich, B., Liu, M. L., et al., 2017. Arsenic and Thioarsenic Species in the Hot Springs of the Rehai Magmatic Geothermal System, Tengchong Volcanic Region, China. *Chemical Geology*, 453(1): 12－20. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.02.010

Guo, Q. H., Planer-Friedrich, B., Liu, M. L., et al., 2019. Magmatic Fluid Input Explaining the Geochemical Anomaly of Very High Arsenic in Some Southern Tibetan Geothermal Waters. *Chemical Geology*, 513: 32－43. https://doi.org/ 10.1016/j.chemgeo.2019.03.008.

Hinrichsen, S., Geist, F., Planer-Friedrich, B., 2015. Inorganic and Methylated Thioarsenates Pass the Gastrointestinal Barrier. *Chem Res Toxicol*, 28: 1678－1680. https://doi.org/ 10.1021/acs.chemrestox.5b00268.

Hirano, S., Kobayashi, Y., Cui, X., et al., 2004. The Accumulation and Toxicity of Methylated Arsenicals in Endothelial Cells: Important Roles of Thiol Compounds. *Toxicol Appl Pharmacol*, 198: 458－67. https://doi. org/10.1016/j.taap.2003.10.023.

Hug, K., Maher, W. A., Stott, M. B., et al., 2014. Microbial Contributions to Coupled Arsenic and Sulfur Cycling in the Acid-Sulfide Hot Spring Champagne Pool, New Zealand. *Front Microbiol*, 5: 569. https://doi. org/10.3389/fmicb.2014.00569

Kerl, C. F., Ballaran, T. B., Planer-Friedrich, B., 2019a. Iron Plaque at Rice Roots: No Barrier for Methylated Thioarsenates. *Environmental Science & Technology*, 53: 13666－13674. https://doi.org/ 10.1021/acs.est.9b04158

Kerl, C. F., Schindele, R. A., Bruggenwirth, L., et al., 2019b. Methylated Thioarsenates and Monothioarsenate Differ in Uptake, Transformation, and Contribution to Total Arsenic Translocation in Rice Plants. *Environmental Science & Technology*, 53: 5787－5796. https://doi.org/ 10.1021/acs.est.9b00592

Kim, Y. T., Lee, H., Yoon, H. O., et al., 2016. Kinetics of Dimethylated Thioarsenicals and the Formation of Highly Toxic Dimethylmonothioarsinic Acid in Environment. *Environmental Science & Technology*, 50: 11637－11645. https://doi.org/ 10.1021/acs.est.6b02656

Lang, S. Q., Butterfield, D. A., Schulte, M., et al., 2010. Elevated Concentrations of Formate, Acetate and Dissolved Organic Carbon Found at The Lost City Hydrothermal Field. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74: 941－952. https://doi.org/ 10.1016/j.gca.2009.10.045

Langner, H. W., Jackson, C. R., Mcdermott, T. R., et al., 2001. Rapid Oxidation of Arsenite in a Hot Spring Ecosystem, Yellowstone National Park. *Environmental Science & Technology*, 35: 3302－3309. https://doi. org/10.1021/es0105562.

Li, Y. R., Low, G. K., Scott J. A., et al., 2011. Microbial Transformation of Arsenic Species in Municipal Landfill Leachate. *Journal of hazardous materials*, 188: 140－147. https://doi.org/ 10.1016/j.jhazmat.2011.01.093

Liu, M. L., He, T., Wu, Q. F., et al., 2019. Hydrogeochemistry of Geothermal Waters from Xiongan New Area and Its Indicating Significance. *Earth Science*, 45: 2221－2231 (in Chinese with English abstract).

Liao, Z., Zhao, P., 1999. Yunnan-Tibet Geothermal Belt-

Geothermal Resources and Case Histories. Science Press, Beijing (in Chinese with English abstract).

Naranmandura, H., Carew, M. W., Xu, S., et al., 2011. Comparative Toxicity of Arsenic Metabolites in Human Bladder Cancer EJ-1 Cells. *Chem Res Toxicol*, 24: 1586—96. https://doi.org/ 10.1021/tx200291p

Naranmandura, H., Ibata, K., Suzuki, K. T., 2007. Toxicity of Dimethylmonothioarsinic Acid Toward Human Epidermoid Carcinoma A431 Cells. *Chemical Research in Toxicology*, 20: 1120—1125. https://doi.org/ 10.1021/tx700103y

Planer-Friedrich, B., Forberg, J., Lohmayer, R., et al., 2020. Relative Abundance of Thiolated Species of As, Mo, W, and Sb in Hot Springs of Yellowstone National Park and Iceland. *Environmental Science & Technology*, 54: 4295—4304. https://doi.org/ 10.1021/acs.est.0c00668

Planer—Friedrich, B., Hartig, C., Lohmayer, R., et al., 2015. Anaerobic Chemolithotrophic Growth of the Haloalkaliphilic Bacterium Strain MLMS-1 by Disproportionation of Monothioarsenate. *Environmental Science & Technology*, 49: 6554—63. https://doi.org/ 10.1021/acs.est.5b01165

Planer - Friedrich, B., Lehr, C., Matschullat, J., et al., 2006. Speciation of Volatile Arsenic at Geothermal Features in Yellowstone National Park. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70: 2480—2491. https://doi. org/ 10.1016/j.gca.2006.02.019

Planer-Friedrich, B., London, J., McCleskey, R. B., et al., 2007. Thioarsenates in Geothermal Waters of Yellowstone National Park: Determination, Preservation, and Geochemical Importance. *Environmental Science & Technology*, 41: 5245—5251. https://doi.org/ 10.1021/es070273v

Qin, J., Lehr, C. R., Yuan, C., et al., 2009. Biotransformation of Arsenic by A Yellowstone Thermoacidophilic Eukaryotic Alga. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106: 5213—5217. https://doi. org/10.1073/pnas.0900238106

Rodríguez - Lado, L., Sun, G., Berg, M., et al., 2013. Groundwater Arsenic Contamination Throughout China. *Science*, 341: 866—868. https://doi. org/ 10.1126/science.1237484

Sharma, A. K., Tjell, J. C., Sloth, J. J., et al., 2014. Review of Arsenic Contamination, Exposure Through Water and Food and Low Cost Mitigation Options for Rural Areas. *Applied Geochemistry*, 41: 11—33. https://doi. org/ 10.1016/j.apgeochem.2013.11.012.

Song, X. Q., Peng, Q. Duan, Q. S., et al., 2019. Hydrochemistry Characteristics and Origin of Geothermal Water in Northeastern Guizhou. *Earth Science*, 44: 2874— 2886 (in Chinese with English abstract).

Tong, W., Zhang, M. T., 1989. Geothermics in Tengchong. Science Press, Beijing (in Chinese).

Wallschläger, D., London, J., 2008. Determination of Methylated Arsenic-Sulfur Compounds in Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 42: 228—234. https://doi.org/ 10.1021/es0707815

Wang, J., Halder, D., Wegner, L., et al., 2020a. Redox Dependence of Thioarsenate Occurrence in Paddy Soils and the Rice Rhizosphere. *Environmental Science & Technology*, 54: 3940—3950. https://doi. org/ 10.1021/acs.est.9b05639

Wang, J., Kerl, C. F., Hu, P., et al., 2020b. Thiolated Arsenic Species Observed in Rice Paddy Pore Waters. *Nature Geoscience*, 13: 282—287. https://doi. org/ 10.1038/s41561-020-0533-1

Webster, J.G., Nordstrom, D.K., 2003. Geothermal Arsenic. In: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (eds) Arsenic in Ground Water. Springer, Boston, MA. https://doi.org/ 10.1007/0-306-47956-7_4

Wu, G., Huang, L., Jiang, H., et al., 2017. Thioarsenate Formation Coupled with Anaerobic Arsenite Oxidation by A Sulfate - Reducing Bacterium Isolated From A Hot Spring. *Frontiers in microbiology*, 8:1336. https://doi.org/ 10.3389/fmicb.2017.01336

Zhu, Y. G., Xue, X. M., Kappler, A., et al., 2017. Linking Genes to Microbial Biogeochemical Cycling: Lessons from Arsenic. *Environmental Science & Technology*, 51: 7326—7339. https://doi.org/ 10.1021/acs.est.7b00689

Zhuang, Y. Q., Guo Q. H., Liu M. L., et al., 2016. Geochemical Simulation of Thioarsenic Speciation in High-Temperature, Sulfide-Rich Hot Springs: A Case Study in the Rehai Hydrothermal Area, Tengchong, Yunnan. *Earth Science*, 41(9): 1499—1510 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

白登海，廖志杰，赵国泽，等，1994. 从MT探测结果推论腾冲热海热田的岩浆热源. 科学通报，39(4): 344—347.

郭清海，刘明亮，李洁祥，2017. 腾冲热海地热田高温热泉中的硫代砷化物及其地球化学成因. 地球科学. 42(2): 286—297.

廖志杰，赵平，1999. 滇藏地热带:地热资源和典型地热系统. 北京: 科学出版社.

刘明亮，何曈，吴启帆，等，2019. 雄安新区地热水化学特征及其指示意义. 地球科学，45(6):2221—2231.

宋小庆，彭钦，段启杉，等，2019. 黔东北地区地热水化学特征及起源. 地球科学，44(9):2874—2886.

佟伟，章铭陶，1989. 腾冲地热. 北京: 科学出版社.

庄亚芹，郭清海，刘明亮，等，2016. 高温富硫化物热泉中硫代砷化物存在形态的地球化学模拟:以云南腾冲热海水热区为例. 地球科学. 41(9):1499—1510.