

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2022.250>



地热水中多种甲基硫代砷酸盐的同时定量测定

郭清海^{1,2}, 孟越^{1,2}, 严克涛^{1,2}

1. 中国地质大学自然资源部深部地热资源重点实验室, 湖北武汉 430078
2. 中国地质大学环境学院, 湖北武汉 430078

摘要: 地热水中的砷含量常远超过其他类型天然水体, 其形态分析具有重要环境地球化学意义; 甲基硫代砷酸盐在特定水环境条件下可能成为砷的一种不可忽视的形态, 但其环境地球化学研究几为空白. 本研究合成了甲基硫代砷酸盐标准, 建立了可同时定量测试天然水中多种甲基硫代砷酸盐(包括一甲基一硫代砷酸盐、一甲基二硫代砷酸盐、一甲基三硫代砷酸盐、二甲基一硫代砷酸盐、二甲基二硫代砷酸盐)及砷的其他常见形态的离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用系统(IC-ICP-MS)及其方法, 并分析了典型地热水样品中砷的形态分布, 可为今后不同类型水环境中甲基硫代砷酸盐的地球化学研究奠定分析方法基础.

关键词: 地热水; 甲基硫代砷酸盐; 定量分析; IC-ICP-MS; 地下水地球化学.

中图分类号: P314

文章编号: 1000-2383(2023)03-1138-08

收稿日期: 2022-04-14

Simultaneous Quantitative Analysis of Multiple Methylthiolated Arsenates in Geothermal Water

Guo Qinghai^{1,2}, Meng Yue^{1,2}, Yan Ketao^{1,2}

1. Key Laboratory of Deep Geothermal Resources, MNR, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China
2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China

Abstract: Geothermal waters generally have far higher arsenic concentrations than other types of natural waters, and analysis of arsenic speciation in geothermal waters is of great environmental geochemical significance. Methylthiolated arsenates are non-negligible arsenic species under special aqueous environmental conditions, while little environmental geochemical studies of methylthiolated arsenates have been done so far. In this work, various methylthiolated arsenates standards were synthesized, and an ion chromatography coupled to inductively coupled plasma-mass spectrometry, capable of determining concentrations of common arsenic species as well as methylthiolated arsenates in natural waters including monomethylmonothioarsenate (MMMTA), monomethyldithioarsenate (MMDTA), monomethyltrithioarsenate (MMTTA), dimethylmonothioarsenate (DMMTA), and dimethyldithioarsenate (DMDTA), was set up. Furthermore, the arsenic speciation in a typical geothermal water sample was analyzed. The efforts made in this study produced an analytical method basis for future geochemical studies of methylthiolated arsenates in aqueous environments.

Key words: geothermal water; methylthiolated arsenate; quantitative analysis; IC-ICP-MS; groundwater geochemistry.

砷是环境中的典型有害组分, 对人体的毒性 是人类摄入砷的重要载体之一, 因此天然水环境 乃至致癌效应已在世界范围内得到共识. 饮用水 中砷的形成、形态分布和转化受到国内外研究者

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Nos. 42077278, 41861134028).

作者简介: 郭清海, (1978-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事高温地热系统地球化学方向的研究工作. ORCID: 0000-0001-6602-9664. E-mail: qhguo2006@gmail.com

引用格式: 郭清海, 孟越, 严克涛, 2023. 地热水中多种甲基硫代砷酸盐的同时定量测定. 地球科学, 48(3): 1138-1145.

Citation: Guo Qinghai, Meng Yue, Yan Ketao, 2023. Simultaneous Quantitative Analysis of Multiple Methylthiolated Arsenates in Geothermal Water. *Earth Science*, 48(3): 1138-1145.

的长期密切关注.水中砷的最常见的形态为亚砷酸盐(iAs(III))、砷酸盐(iAs(V))、一甲基砷酸盐(MMA(V))、二甲基砷酸盐(DMA(V))等;近年来,富硫化物天然水中硫代砷酸盐的形成和环境效应也日渐受到重视(Stauder *et al.*, 2005; Planer-Friedrich *et al.*, 2007; Suess *et al.*, 2011, 2015; Ullrich *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2017).

砷的毒性和毒理效应与其存在形态密切相关.在砷的常见形态中,亚砷酸盐的毒性远高于砷酸盐和甲基砷酸盐;硫代砷酸盐的毒性因其硫代程度而异,但均低于亚砷酸盐或与其相当.然而,在适当的环境条件下,砷的含氧络阴离子也可能同时被甲基化和巯基化,或先后经历上述过程,从而形成甲基硫代砷;研究表明某些甲基硫代砷具有比亚砷酸盐更高的毒性(Styblo *et al.*, 1997; Styblo *et al.*, 2000).迄今为止,天然水环境中亚砷酸盐、砷酸盐和甲基砷酸盐的环境地球化学过程已得到深入研究,硫代砷酸盐的环境地球化学研究也屡见于文献(Suess and Planer-Friedrich, 2012; Burton *et al.*, 2013; Couture *et al.*, 2013; 王莹等, 2015; 肖翻和贾永锋, 2015);但针对甲基硫代砷的研究则总体上限于生物体(包括人体)的新陈代谢过程及其毒理效应(Hansen *et al.*, 2004; Suzuki *et al.*, 2004; Ackerman *et al.*, 2005),在环境领域所开展的工作极少.事实上,学界对甲基硫代砷在环境中的形成过程、在不同环境条件下的稳定性、及其环境迁移和转化规律的认识几为空白.

高温地热水(特别是形成于聚敛型板块边界附近且受岩浆流体输入影响的地热水)中砷的富集程度往往非常高(Guo *et al.*, 2019),因而是环境中砷的重要来源,且常排入地热区附近用作饮用水源的其他类型天然水体中并形成砷污染(Guo *et al.*, 2015).更重要的是,高砷地热系统内常为硫化环境,高温热泉口及其流径上嗜热微生物和藻类的发育也为砷的甲基化提供了必要条件,因此高温地热区是研究甲基硫代砷形成、形态转化和环境归宿的理想场所.然而,当前国内地热水中砷形态的相关研究在砷的常见形态(亚砷酸盐、砷酸盐、一甲基砷酸盐、二甲基砷酸盐)之外,主要关注无机砷的巯基化产物,即无机硫代砷酸盐(王敏黛等, 2016; 庄亚芹等, 2016; 郭清海等, 2017);对于甲基砷的巯基化产物(即甲基硫代砷酸盐),则尚缺乏多种甲基硫代砷酸盐的同时定量测定方法,遑论其深入、系统的环境地球化学研究.鉴于此,笔者利用合成的甲基

硫代砷酸盐标准,基于分析地球化学研究,建立了可定量分析多组分并存的天然水中甲基硫代砷酸盐的离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用系统(IC-ICP-MS),并分析了典型高砷、富硫化物地热水样品中砷的形态分布,在国内首次获得了天然水样品中甲基硫代砷酸盐的定量测试结果.本研究为地热水环境中(乃至其他类型水环境中)甲基硫代砷酸盐的地球化学研究奠定了分析方法基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基砷酸二钠(MMA(V)) $\text{CH}_3\text{AsNa}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (美国 AccuStandard);二甲基砷酸钠(DMA(V)) $(\text{CH}_3)_2\text{AsNaO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (美国 Strem Chemicals);氢氧化钠 NaOH(国药集团化学试剂有限公司);单质硫 S(国药集团化学试剂有限公司);九水硫化钠 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司);盐酸 HCl(国药集团化学试剂有限公司);硫酸 96% H_2SO_4 (国药集团化学试剂有限公司);乙醚 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司);乙醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (天津市光复精细化工研究所).

离子色谱仪(ICS6000; Thermo Fisher);电感耦合等离子体质谱(iCAP RQ; Thermo Fisher);电喷雾-高分辨质谱仪(Thermo QE);手套箱(上海跃进医疗器械有限公司).

1.2 甲基硫代砷酸盐标准制备

1.2.1 一甲基一硫代砷酸盐(MMMA) 在厌氧箱内,将适量 MMA(V)溶液和硫化钠溶液混合,使其 As:S=1:10.用 0.1 mol/L 的 HCl 溶液将混合液 pH 调节至 3,反应 30 min 后,用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将 pH 调节至 12.3,再反应 60 min,可得到 MMMA 溶液.将反应液过滤、分装于 2 mL 小冻存管、干冰速冻,速冻后合成产物保存于 -20°C 冰箱,使用前在厌氧箱内融化(Wallschläger and London, 2008; Hinrichsen *et al.*, 2015).

1.2.2 二甲基一硫代砷酸盐(DMMA) 在厌氧箱内,将 DMA(V)溶液和硫化钠溶液混合,反应瓶转移至通风橱内,通入氮气流保持瓶内厌氧环境,通过注射器逐滴加入硫酸触发反应,并保持磁力搅拌,使反应 1 h 后 As:Na₂S:H₂SO₄=1:1.6:1.6,可见反应液由无色变为白色,将混合液转移至装有乙醚的分液漏斗,进行摇晃萃取 5~10 min,静置漏斗待出现清晰分层,打开阀门将下层水溶液

收集于烧杯,上层乙醚收集于玻璃瓶,将收集的水溶液再萃取3次,然后将所搜集的乙醚萃取液用超纯水洗涤一遍,即得到DMMTA的乙醚溶液.将该溶液转移至结晶皿中,在无氧环境中挥发晾干得到DMMTA白色粉末.将所得DMMTA厌氧、避光保存于4℃冰箱待用(Naranmandura *et al.*, 2006; Suzuki *et al.*, 2007).

1.2.3 二甲基二硫代砷酸盐(DMDTA) 在通风橱内,将DMA(V)溶液和硫化钠溶液混合,通过注射器逐滴加入硫酸触发反应,期间摇晃反应瓶,使最终As:Na₂S:H₂SO₄=1:7.5:7.5,可见反应液由无色变白再变为黄色絮状,反应液静置于通风橱中过夜.将反应液通过活化后的C₁₈硅基固相萃取柱,DMDTA将被吸附于柱内,使用约10 mmol/L的醋酸铵溶液(pH=6.3)将DMDTA从柱内洗脱至结晶皿,在无氧环境中挥发晾干得到DMDTA白色晶体粉末.将所得DMDTA厌氧、避光保存于4℃冰箱待用(Naranmandura *et al.*, 2006; Suzuki *et al.*, 2007).

1.3 ESI-HR-MS条件

流动相为30%甲醇和70%乙酸水(0.2%乙酸),进样体积为5 μL,流速为0.3 mL/min,测试模式为负离子模式全扫描,扫描范围为质荷比150到500,分辨率为70 000.

1.4 IC-ICP-MS条件

砷形态分离由IC(ICS6000)完成,色谱分析柱/保护柱为AS/AG16,淋洗液为NaOH溶液,采用梯度淋洗方式,具体为:0~3 min, 2.5 mmol/L; 3~5 min, 2.5~20 mmol/L; 5~10 min, 20 mmol/L; 10~20 min, 20~100 mmol/L; 20~24 min, 2.5 mmol/L.总砷浓度高于100 μg/L样品使用25 μL进样环,低于100 μg/L样品使用50 μL进样环,流速为1.2 mL/min.各砷形态测试由ICP-MS(iCAP RQ)完成,选用CCT模式(Collision cell technology),反应气为氧气,测试AsO⁺(*m/z*=91)以避免ArCl⁺(*m/z*=75)的干扰.

2 结果与讨论

2.1 甲基硫代砷酸盐标准的ESI-HR-MS鉴定

对各种甲基硫代砷酸盐合成产物的储备液进行电喷雾高分辨率质谱分析,所获谱图见图1.各种甲基硫代砷酸盐的实际质荷比(图1)与其单体(及脱质子产物)的理论质荷比(表1)的对比表明,MMMTA的最强质谱峰(*m/z*=154.916 1)与

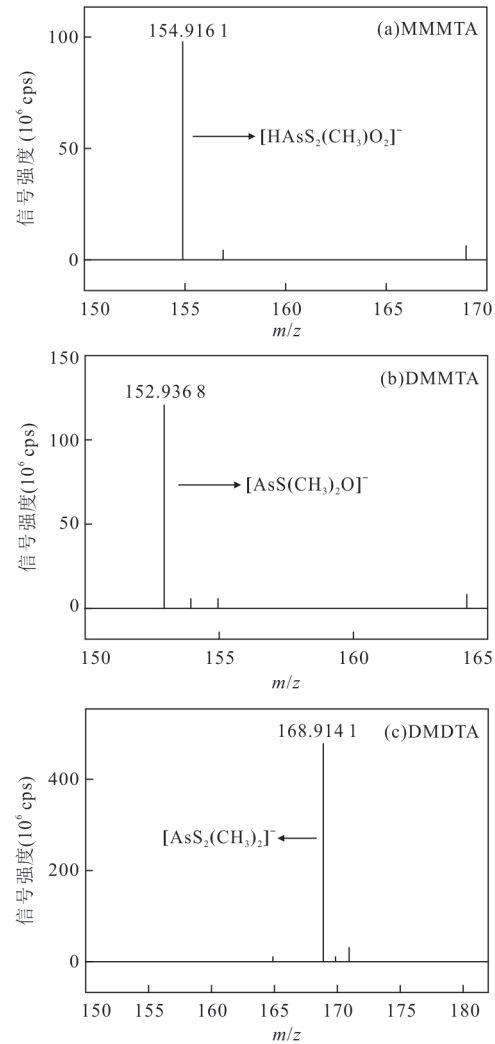


图1 三种甲基硫代砷酸盐合成产物溶液的ESI-HR-MS谱图

Fig.1 Analytical ESI-HR-MS results of the solution samples of three synthetic solid methylthiolated arsenates

[HAS(CH₃)O₂]⁻(理论*m/z*=154.915 3)对应,DMMTA的最强质谱峰(*m/z*=152.936 8)与[AsS(CH₃)₂O]⁻(理论*m/z*=152.936 1)对应,DMDTA的最强质谱峰(*m/z*=168.914 1)则与[AsS₂(CH₃)₂]⁻(理论*m/z*=168.913 2)基本一致.因此,所合成产物均主要为目标砷形态.

2.2 甲基硫代砷酸盐标准溶液的IC-ICP-MS分析

各种甲基硫代砷酸盐合成产物储备液的IC-ICP-MS分析结果见图2.此外,也开展了典型无机硫代砷酸盐标准溶液(一硫代砷酸盐MTA、四硫代砷酸盐TetraTA)的IC-ICP-MS分析,以对比不同形态砷的出峰时间.结果表明,甲基硫代砷酸盐与无机硫代砷酸盐具备截然不同的出峰时间,可基于IC-ICP-MS联用系统进行同时定量分析.此外,所

表1 各种甲基硫代砷酸盐及其脱质子产物的理论质荷比

Table 1 Theoretic mass to charge ratios of various methylthiolated arsenates and their deprotonated products

砷形态	化学结构式	理论 m/z
一甲基一硫代砷酸盐(MMMTA)	$H_2AsS(CH_3)O_2$	-
	$HA_S(CH_3)O_2^-$	154.915 3
	$AsS(CH_3)O_2^{2-}$	76.954 0
二甲基一硫代砷酸盐(DMMTA)	$HA_S(CH_3)_2O$	-
	$AsS(CH_3)_2O^-$	152.936 1
二甲基二硫代砷酸盐(DMDTA)	$HA_S S_2(CH_3)_2$	-
	$AsS_2(CH_3)_2^-$	168.913 2

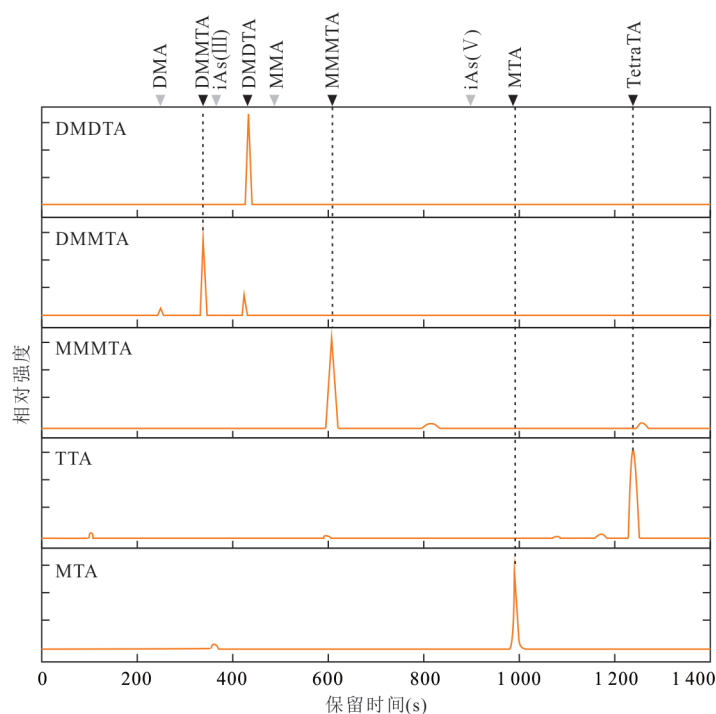


图2 甲基/无机硫代砷酸盐合成产物溶液的IC-ICP-MS谱图

Fig.2 Analytical IC-ICP-MS results of the solution samples of synthetic solid methylated and inorganic thioarsenates

黑色倒三角为目标砷形态色谱峰;灰色倒三角为商业标准砷形态色谱峰

合成的甲基硫代砷酸盐中虽主要为目标砷形态,但仍存在少量杂质,具体为:MMMTA纯度为91%,但含9%的MMDTA;DMMTA纯度为74%,含7%的DMA(V)和19%的DMDTA;DMDTA纯度为90%,但含10%的DMMTA。

值得深入研究的是,在MMMTA标准物质制备过程中,如初始S/As摩尔比较高(超过标准制备流程中的S/As=10),所合成物质溶液的IC-ICP-MS谱图中将出现MMA(V)、MMMTA和MMDTA之外的砷形态峰,出峰时间约940 s(初始S/As摩尔比为20,反应时间为2 h)。当反应底物为MMA(V)和硫化物时,MMA(V)巯基化反应的产物在理论上可能为单巯基的MMMTA、双巯基的MMD-

TA、以及三巯基的一甲基三硫代砷酸盐(MMTTA);其在天然水中的存在尚未确证于文献),这样,上述在940 s左右出峰的未知砷形态极可能为MMTTA。为准确鉴定该未知砷形态,笔者调节MMA和硫化钠的反应条件,最终在pH=3、反应4 h后,使其在总砷中的比例达到最大;而后,在CCT质谱检测模式下同时获得了该样品的 AsO^+ ($m/z=91$)和 SO^+ ($m/z=48$)信号,计算了其S/As摩尔比,且对其进行了ESI-HRMS分析。

样品的IC-ICP-MS分析结果(图3)表明,该未知砷形态的砷含量为 $6.15 \mu\text{mol/L}$ (重复测试3次取均值,标准偏差为0.02),硫含量则为 $18.15 \mu\text{mol/L}$ (重复测试3次取均值,标准偏差为

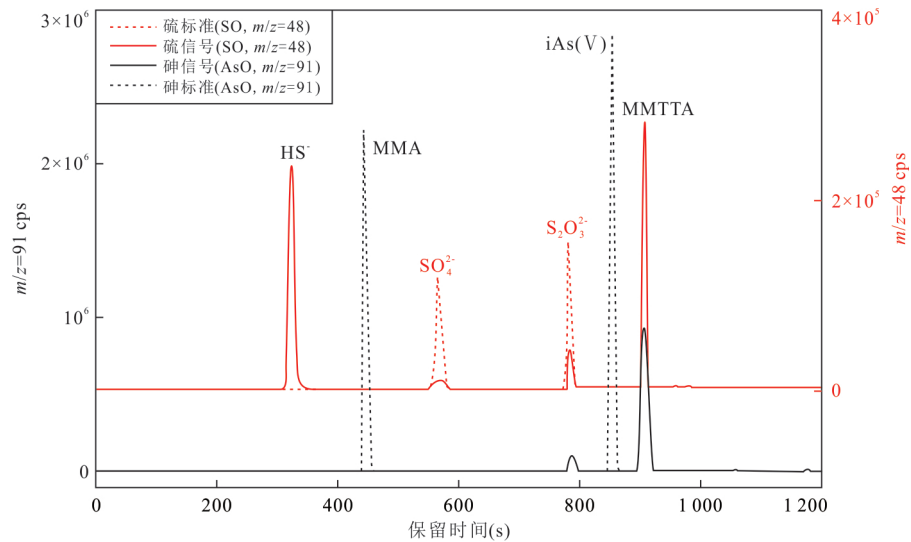


图3 高初始S/As比条件下MMA(V)巯基化最终产物的IC-ICP-MS谱图

Fig.3 Analytical IC-ICP-MS results of final products of MMA(V) thiolation at a high initial S/As ratio
初始S/As摩尔比为20;pH为3;反应时间为4h;实线为产物谱图,虚线为砷或硫的标准物质在本测试方法下的谱图

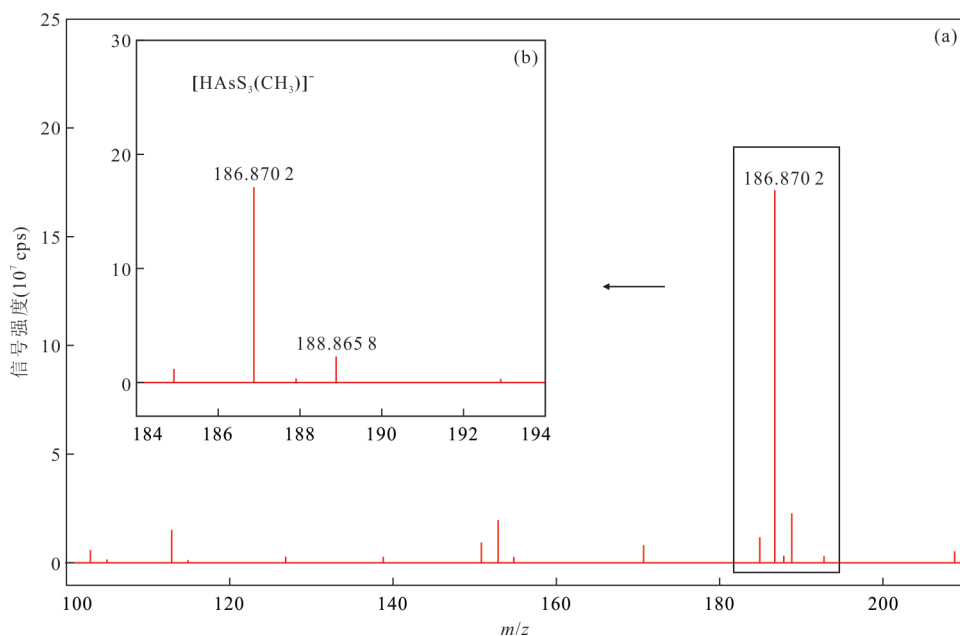


图4 高初始S/As比条件下MMA(V)巯基化反应最终产物的ESI-HR-MS谱图

Fig.4 Analytical ESI-HR-MS results of final products of MMA(V) thiolation at a high initial S/As ratio
初始S/As摩尔比为20;pH为3;反应时间为4h

0.12),其S/As摩尔比相应为2.95(标准偏差为0.01),与MMTTA的理论S/As摩尔比(S/As=3)吻合.样品的ESI-HRMS检测结果见图4,其中占绝对优势组分的 m/z 为186.8702,与MMTTA脱质子后形态 $[\text{HAsS}_3(\text{CH}_3)]^-$ 的 m/z 一致;在 $m/z=188.8658$ 处则检出了M+2的S同位素质谱峰,且同位素峰信号强度占总信号强度的比值接近天然 ^{34}S 丰度(4.2%)的3倍,说明该峰对

应的砷形态为 $[\text{HAs}^{34}\text{S}^{32}\text{S}_2(\text{CH}_3)]^-$.综上,笔者认为出现在940s左右的砷形态峰确为MMTTA;本IC-ICP-MS联用系统具备对包括MMTTA在内的各种甲基硫代砷酸盐的分离和检测能力.

2.3 典型地热水样品中甲基硫代砷酸盐的定量测试结果

在国内选择排泄富硫化物地热水的地热区(云南龙陵邦腊掌中硝),采集了代表性热泉样品(硫化

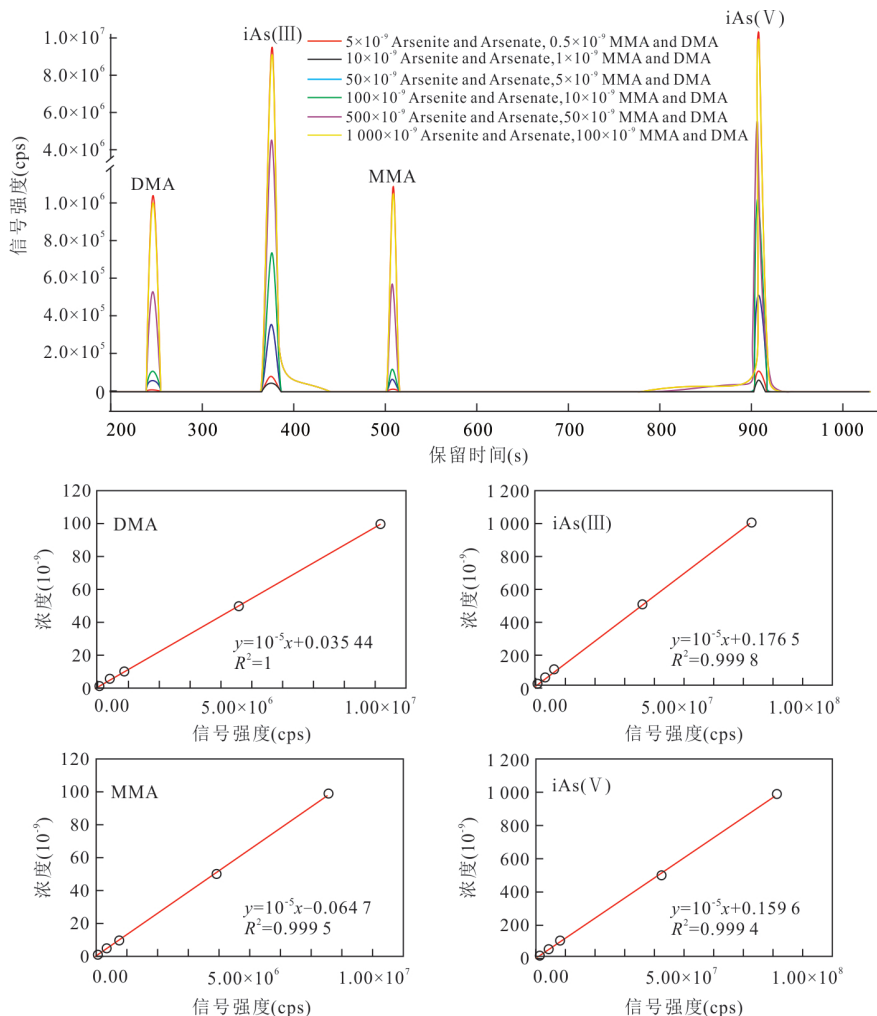


图 5 四种标准砷形态测试标准曲线

Fig.5 Calibration curves for quantitative analysis of four standard arsenic species

物含量达 9.8 mg/L; 采样后即用于干冰快速冷冻直至分析; 临近分析前快速解冻), 并利用本研究所建立的 IC-ICP-MS 联用系统开展了样品中砷的形态分析. 由于本研究使用的测试结果分析软件 Qtegra 尚缺少对于无工作曲线砷形态的半定量计算功能, 故采用 4 种商业标准品砷形态的标准曲线进行近似计算, 分别为 iAs(III)、iAs(V)、MMA(V) 和 DMA(V). 配制并检测上述标准砷形态的标准混合溶液, 绘制了各标准砷形态的配制浓度与谱图中该形态的峰面积之间的关系曲线(即工作曲线), 见图 5. 对于测试样品中的标准砷形态, 根据峰面积按其各自工作曲线计算浓度; 对于样品中的非标准砷形态, 则根据其出峰位置, 以距离该位置最近的标准砷形态的工作曲线对其进行定量计算.

热泉样品的砷形态定量分析结果见图 6. 在样品中检出的甲基硫代砷酸盐包括一甲基二硫代砷

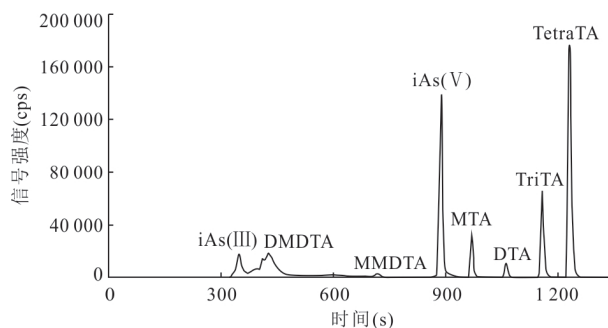


图 6 龙陵邦腊掌代表性地热水样品中甲基硫代砷酸盐形态分析结果

Fig.6 Analytical results of methylthiolated arsenates in a typical geothermal water sample collected from the Banglazhang hydrothermal area, Longling

酸盐(MMDTA)和二甲基二硫代砷酸盐(DMDTA), 含量分别为 0.9 μg/L 和 7.8 μg/L, 占总砷含量(97.0 μg/L)百分比分别达 0.93% 和 8.04%. 其余检

出的砷形态包括亚砷酸盐(iAs(III))、砷酸盐(iAs(V))、一硫代砷酸盐(MTA)、二硫代砷酸盐(DTA)、三硫代砷酸盐(TriTA)、四硫代砷酸盐(TetraTA),含量分别为4.9、26.5、5.4、2.0、13.0、36.4 μg/L,占总砷含量百分比分别达5.09%、27.37%、5.54%、2.10%、13.40%、37.53%。甲基硫代砷酸盐总量在总砷中占比已接近9%,是不容忽视的重要砷形态。

3 结论

甲基硫代砷酸盐是富硫化物水环境中可能出现的砷的重要形态之一。本研究合成了3种甲基硫代砷酸盐标准,建立了离子色谱-电感耦合等离子体质谱联用系统(IC-ICP-MS),测定了实验室制备的甲基硫代砷酸盐溶液和代表性地热水样品中砷的形态分布。本研究所采用的甲基硫代砷酸盐定量分析方法灵敏度高、重现性好,可用于包括地热水在内的多组分并存天然水体中甲基硫代砷酸盐的精确定量分析。客观上,本工作有助于促进地热水环境和其他天然水环境中甲基硫代砷酸盐的地球化学研究,获得对甲基硫代砷酸盐在不同水环境条件下的形成过程、稳定性、迁移能力及转化路径的系统认识。

References

Ackerman, A. H., Creed, P. A., Parks, A. N., et al., 2005. Comparison of a Chemical and Enzymatic Extraction of Arsenic from Rice and an Assessment of the Arsenic Absorption from Contaminated Water by Cooked Rice. *Environmental Science & Technology*, 39(14): 5241–5246. <https://doi.org/10.1021/es048150n>

Burton, E. D., Johnston, S. G., Planer-Friedrich, B., 2013. Coupling of Arsenic Mobility to Sulfur Transformations during Microbial Sulfate Reduction in the Presence and Absence of Humic Acid. *Chemical Geology*, 343: 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.02.005>

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>

Guo, Q. H., Cao, Y. W., Li, J. X., et al., 2015. Natural Attenuation of Geothermal Arsenic from Yangbajain Power Plant Discharge in the Zangbo River, Tibet, China. *Applied Geochemistry*, 62: 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.01.017>

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: 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>

Hansen, H. R., Raab, A., Jaspars, M., et al., 2004. Sulfur-Containing Arsenical Mistaken for Dimethylarsinous Acid [DMA(III)] and Identified as a Natural Metabolite in Urine: Major Implications for Studies on Arsenic Metabolism and Toxicity. *Chemical Research in Toxicology*, 17(8): 1086–1091. <https://doi.org/10.1021/tx049978q>

Hinrichsen, S., Geist, F., Planer-Friedrich, B., 2015. Inorganic and Methylated Thioarsenates Pass the Gastrointestinal Barrier. *Chemical Research in Toxicology*, 28(9): 1678–1680. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrestox.5b00268>

Naranmandura, H., Suzuki, N., Suzuki, K. T., 2006. Trivalent Arsenicals are Bound to Proteins during Reductive Methylation. *Chemical Research in Toxicology*, 19(8): 1010–1018. <https://doi.org/10.1021/tx060053f>

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(15): 5245–5251. <https://doi.org/10.1021/es070273v>

Stauder, S., Raue, B., Sacher, F., 2005. Thioarsenates in Sulfidic Waters. *Environmental Science & Technology*, 39(16): 5933–5939. <https://doi.org/10.1021/es048034k>

Styblo, M., Del Razo, L. M., Vega, L., et al., 2000. Comparative Toxicity of Trivalent and Pentavalent Inorganic and Methylated Arsenicals in Rat and Human Cells. *Archives of Toxicology*, 74(6): 289–299. <https://doi.org/10.1007/s002040000134>

Styblo, M., Serves, S. V., Cullen, W. R., et al., 1997. Comparative Inhibition of Yeast Glutathione Reductase by Arsenicals and Arsenothiols. *Chemical Re-*

- search in *Toxicology*, 10(1): 27–33. <https://doi.org/10.1021/tx960139g>
- Suess, E., Wallschläger, D., Planer-Friedrich, B., 2015. Anoxic, Ethanolic, and Cool—An Improved Method for Thioarsenate Preservation in Iron-Rich Waters. *Applied Geochemistry*, 62: 224–233. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.017>
- Suess, E., Planer-Friedrich, B., 2012. Thioarsenate Formation Upon Dissolution of Orpiment and Arsenopyrite. *Chemosphere*, 89(11): 1390–1398. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.109>
- Suess, E., Wallschläger, D., Planer-Friedrich, B., 2011. Stabilization of Thioarsenates in Iron-Rich Waters. *Chemosphere*, 83(11): 1524–1531. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.01.045>
- Suzuki, K. T., Iwata, K., Naranmandura, H., Suzuki, N., 2007. Metabolic Differences between Two Dimethylthioarsenicals in Rats. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 218(2): 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.taap.2006.10.027>
- Suzuki, K. T., Mandal, B. K., Katagiri, A., et al., 2004. Dimethylthioarsenicals as Arsenic Metabolites and Their Chemical Preparations. *Chemical Research in Toxicology*, 17(7): 914–921. <https://doi.org/10.1021/tx049963s>
- Ullrich, M. K., Pope, J. G., Seward, T. M., et al., 2013. Sulfur Redox Chemistry Governs Diurnal Antimony and Arsenic Cycles at Champagne Pool, Waiotapu, New Zealand. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 262: 164–177. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2013.07.007>
- Wallschläger, D., London, J., 2008. Determination of Methylated Arsenic-Sulfur Compounds in Groundwater. *Environmental Science & Technology*, 42(1): 228–234. <https://doi.org/10.1021/es0707815>
- Wang, M. D., Guo, Q. H., Guo, W., et al., 2016. Synthesis, Identification and Quantitative Analysis of Aqueous Thioarsenates. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 44(11): 1715–1720 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y., Xu, L. Y., Jia, Y. F., 2015. Study on the Adsorption Behavior of Thioarsenite at the Water-Mineral Interface in an Anaerobic Environment. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 45 (Suppl. 1): 43 (in Chinese).
- Xiao, F., Jia, Y. F., 2015. Study on the Adsorption Behavior of Thioarsenate at the Water-Mineral Interface in an Anaerobic Environment. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 45 (Suppl. 1): 42 (in Chinese).
- 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

- 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.
- 王敏黛, 郭清海, 郭伟, 等, 2016. 硫代砷化物的合成、鉴定和定量分析方法研究. *分析化学*, 44(11): 1715–1720.
- 王莹, 许丽英, 贾永锋, 2015. 厌氧环境中硫代亚砷在水-矿物界面的吸附行为研究. *吉林大学学报(地球科学版)*, 45(Suppl.1): 43.
- 肖翻, 贾永锋, 2015. 厌氧环境中硫代 As(V) 在水-矿物界面的吸附研究. *吉林大学学报(地球科学版)*, 45 (Suppl.1): 42.
- 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.