

湖南石门雄黄矿区黄水溪砷昼夜变化及藻 对砷释放影响研究

罗唐惠子, 任霞, 蒙新贇, 刘璟

(西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

摘要: 湖南石门黄水溪受历史雄黄矿区污染严重, 溪流中砷昼夜变化及藻-砷矿物水岩作用昼夜规律的研究对认识该流域中砷的迁移行为和控制污染具有重要意义。本研究野外调查了砷浓度的昼夜变化及其水化学参数, 实验分离出黄水溪藻种并且模拟了光合作用下藻的生长与砷矿物(雄黄)释砷动力学过程。研究表明, 黄水溪流中砷浓度范围在 0.8~1.1 mg/L 之间, 夜晚降低, 白天上升, 且湖口处砷分层效应最为明显, 温度、pH 值、溶解氧及碳酸根含量与砷浓度变化规律一致, 但叶绿素 a 和碳酸氢根含量与砷浓度变化规律相反; 黄水溪藻种丰富, 分离获得了小球藻、水绵、栅藻等多种藻类; 在实验中, 相比于纯雄黄, 低浓度藻能够促使每克雄黄在 48 h 作用后释放 182.1 mg 的 As(III) 和 459.3 mg 的 As(V); 中浓度藻存在显著的吸收现象, 且 As(III) 优于 As(V); 高浓度藻促进雄黄释放, 显著提高 As(V) 释放量, 是纯雄黄释放的 2.9 倍。本文实验结果表明, 昼夜变化能改变砷的浓度和价态, 其中藻的存在起着重要的作用。

关键词: 黄水溪; 砷; 雄黄; 藻; 昼夜变化

中图分类号: X142; P618.64

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2022)04-0835-09

Study on the diel variation of arsenic in Huangshui Creek and the effect of algae on arsenic release in Shimen realgar mining area, Hunan Province

LUO Tang-hui-zi, REN Xia, MENG Xin-yun and LIU Jing

(School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: The Huangshui Creek in Shimen, Hunan Province was seriously contaminated by historical realgar mining area. Discussing the diel variation of arsenic in creeks and the diurnal regularity of algal-arsenic mineral water-rock interaction is of great significance for understanding the migration behavior of arsenic in the watershed and controlling contamination. In this research, the diel variations of arsenic concentration and its hydrochemical parameters were investigated in the field, and the algae species in the Huangshui Creek were separated in laboratory, and the growth of algae and the kinetics of arsenic release from arsenic minerals(realgar) were studied under simulated photosynthesis. The results showed that the arsenic concentration in the creek ranged from 0.8 to 1.1 mg/L, decreased at night and increased during the day, and the arsenic stratification effect was the most obvious at the lake mouth. The changes of temperature, pH value, dissolved oxygen and carbonate content were consistent with those of arsenic concentration, but the changes of chlorophyll a and bicarbonate content were opposite to those of arsenic concentration; The algae species in the Huangshui Creek were abundant and had been separated such as *Chlorella*, *Spirogyra*, *Scenedesmus*, etc. In the experiment, compared with pure realgar, low concentration algae can promote

收稿日期: 2021-10-13; 接受日期: 2022-05-24; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772367)

作者简介: 罗唐惠子(1996-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为矿区土壤及砷污染修复, E-mail: 921943188@qq.com; 通讯作者: 刘璟(1982-), 男, 博士, 教授, 主要从事砷地球化学迁移及其去除研究, E-mail: liujing-vip@163.com.

the release of 182.1 mg As (Ⅲ) and 459.3 mg As (Ⅴ) per gram of realgar after 48 hours of action. There was a significant absorption phenomenon in medium concentration algae, and As (Ⅲ) was better than As (Ⅴ). High concentration algae promoted the release of realgar and significantly increased the release of As (Ⅴ), which was 2.9 times that of pure realgar. The experimental results showed that the diel variation can also change the concentration and valency states of arsenic, and the presence of algae played an important role.

Key words: Huangshui Creek; arsenic; realgar; algae; diel variation

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41772367)

砷是一种非金属元素,位于元素周期表的第4周期、第ⅤA族,通常存在于毒砂(FeAsS)和黄铁矿(FeS_2)等含硫化物矿物中(Goldhaber *et al.*, 2003; Garelick, 2008; Herath *et al.*, 2016)。砷的化合物达到一定剂量后不仅具有较强毒性,且能够致癌,长期暴露接触砷化物会导致一系列神经系统疾病(Vahidnia *et al.*, 2007)、心血管疾病(States *et al.*, 2009)以及皮肤癌(Yu *et al.*, 2006)和肺癌(Celik *et al.*, 2008)等。地壳中砷的背景值不超过10 mg/kg(Crecelius *et al.*, 1975; Martin, 1991),但含砷硫化物的风化、火山喷发、采矿及工业活动都会使环境中砷总量剧增,导致土壤、水资源受到砷的污染(Nriagu and Pacyna, 1988; 商平等, 2008)。砷问题是国际普遍关注的环境问题之一,美国、孟加拉国、西班牙、澳大利亚等国家已有相关报道(Navarro *et al.*, 1993; Karim *et al.*, 1997; Chen *et al.*, 2001)。矿区砷是水、土和大气污染的主要来源,有报道韩国以生产黄金为主的3个矿山尾矿总砷含量最高达62 350 mg/kg(Kim *et al.*, 2002),西班牙4个废弃矿山的沉积物和废渣堆砷含量均较高并具较强迁移性(Larios *et al.*, 2012),伊朗西北部水资源受到Valilo废弃砷矿的污染(Hajalilou *et al.*, 2011)。

湖南是我国著名的有色金属大省,砷污染常见,如湖南省锡铋矿区附近农用土壤中砷含量高达14.95~363.19 mg/kg(莫昌琮等, 2013),郴州市竹园矿区附近土壤As含量高达87.71~1 351.9 mg/kg,冷水江锡矿山附近受污染流域有10 km²(曾敏等, 2006),这些地区的砷平均含量都高于我国一级土壤环境质量标准(15 mg/kg)。因此矿区砷迁移行为的调查对于了解和防治区域砷污染具有重要的意义。Nimick等(2003, 2005)对美国受Montana西南部废弃矿区影响的High Ore Creek和Prickly Pear Creek两条河流进行的砷迁移行为调查结果显示,溶解砷存在昼夜变化现象。Gammons等(2007)调查美国Montana州受冶炼矿区影响的Clark Fork河流中砷的昼夜变

化现象时,发现河流多个采样点的砷浓度在白天升高了51%。最近澳大利亚南十字星大学Johnston等(2020)在Macleay河流的研究指出,季节性昼夜温度变化是驱动砷、锑迁移的主要因素。

湖南石门雄黄矿区位于鹤山村(N29°38'11"~29°38'43", E111°2'06"~111°2'23"),曾经是亚洲最大的雄黄矿,具有千年开采历史,产生的大量含砷废物导致当地环境受到巨大的砷威胁,流域内水土均受到污染(李莲芳等, 2010; Tang *et al.*, 2016),土壤As含量为84.17~296.16 mg/kg(曾敏等, 2006),附近村庄也因此称为“癌症村”(Fan *et al.*, 2017; Yang *et al.*, 2018; 张明慧等, 2020)。石门地区属多山地形,且有典型的亚热带季风气候,雨热同期,降水充沛,因此一些由历史雄黄矿开采残留的矿石以及含砷废渣容易被雨水淋溶,迁移至其附近唯一水系——黄水溪,使其遭受污染。黄水溪起于石门县白云镇磺厂街,流经附近居民生活区,经过雄黄矿尾矿填埋场,最终汇入皂市水库。该流域河床是以方解石为主的石灰岩地层,致使黄水溪呈弱碱性(Zhu *et al.*, 2015),有别于硫化铁矿区常见的酸性溪流。黄水溪中适宜的温度与酸碱性与藻类提供了良好的生存环境,而作为水环境的重要组成成分,藻类对环境中的物质循环起着重要作用,对砷具有非常明显的去除效果,并且对环境保持着较高的友好性,是生物修复砷污染技术中潜力巨大的研究对象(Ting *et al.*, 1991; Zeraatkar *et al.*, 2016)。据报道,小球藻、铜绿微囊藻、莱茵衣藻、鱼腥藻、水绵等藻类对砷都具有较强的吸附能力(Pandey *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2013; Xie *et al.*, 2018; Shah *et al.*, 2022)。前期研究发现黄水溪中砷浓度为0.28~10.43 mg/L,并且季节性变化对砷的输出通量有影响(Li *et al.*, 2020)。然而关于昼夜变化对碱性溪流中砷的迁移影响的研究较少,并且关于藻类对砷迁移的影响尚无涉及。关于该流域砷昼夜变化的系统性认识,不但能够丰富砷循环及生物地球化学

知识,而且有助于精确矿区砷输入输出通量,为流域污染控制提供参考。因此,本研究对湖南石门黄水溪中砷浓度的昼夜变化以及温度、pH值、溶解氧(DO)、叶绿素a(Chla.)、碳酸根、碳酸氢根的变化进行了野外调查,在此基础上进行了矿区的藻分离培养,并研究了昼夜变化下藻对砷矿物释放砷的影响,进而分析了释砷动力学过程和砷的价态问题。

1 材料与方法

1.1 石门矿区采样与分析

在黄水溪下游即将汇入皂市水库处的河段选取3个点位作为此次研究采样点:黄水溪汇入前设为溪流点(C点),溪流与皂市水库入口处设为汇入点(R点),皂市湖口为湖口点(M点),各站点流速分别为1.7、1.2和0.19 m/s。用红白相间的铝制杆标记,将两根聚丙烯塑料管用卡箍牢固在每个铝杆的上端(靠近水面)和下端(靠近溪流底部),距离12~120 cm,以此来采取上层和下层的水样。每根聚丙烯塑料管口处包裹尼龙网,防止水中杂物堵塞管道。采用便携式真空泵(CHNONLI-CNL-H002)从各采样点管道抽取采集,过0.22 μm孔径的滤膜(水系)装入50 mL离心管,用于后续总砷含量测定。从第1日上午11:50到第2日上午11:50,每隔2 h取一次样,共24 h。另取水样用便携式参数测定仪在现场分别测定pH值、溶解氧(DO)含量;再用双通道小型荧光计测定叶绿素a(Chla.)含量,测量前已校准,标准曲线相关系数为0.98。水中碳酸根与碳酸氢根含量采用酸碱中和滴定法现场测定。将3个温度探头(CS547A, Campbell)置于每个站点处连接数据接收器(Campbell, 型号CR300)以实时监测水体温度变化。野外pH值测定结果表明黄水溪pH值在8.1~9.2之间。昼夜温度范围为23~28℃。收集一定量的黄水溪水样用于后续实验室藻分离。

1.2 总砷和砷的价态分析

水中总砷浓度用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 安捷伦7900, 美国)测定;砷的价态、浓度采用氢化物发生原子荧光光谱结合高效液相色谱法(HPLC-AFS, S-50, Jitian, China)测定。测试所用试剂均用去离子水配置。

色谱条件:色谱柱CNW Sep AX 4.0 mm×250 mm×10 μm,流动相1.96 g/L(NH₄)₂HPO₄(优级纯),流量1.0 mL/min,进样体积1 mL。

原子荧光光谱条件:载液7% HNO₃(优级纯),还原剂20 g/L KBH₄(优级纯)和5 g/L KOH(优级纯)混合,载气采用高纯氩气(0.3 MPa)。

标准溶液:C(AsO₄³⁻)=1 001 μg/mL 砷酸盐;C(AsO₃³⁻)=1 007 μg/mL 亚砷酸盐(国家标准物质共享平台,中国计量科学研究院);浓度梯度10、20、40、80、100 μg/L,标准曲线R值均0.995以上。

质量控制:每20个样品后测量1个标准样品或空白以检查仪器稳定性。

1.3 藻分离和水绵培养

将收集的黄水溪水样用改良过后的BG11液体培养基进行藻类培养,选取单一藻体群落进行进一步分离纯化。通过显微镜对分离出来的各单一藻类进行鉴定,结果显示,分离获得的可培养藻类种类主要有水绵、小球藻、栅藻、颤藻等(图1)。

作为螺旋藻水绵的藻体纤长,是农田中常见的一种藻类,本次采用水绵作为代表性螺旋藻用于后续雄黄界面释砷验证实验。水绵的培养仍采用上述BG11液体培养基,在光照培养箱(温度30℃,光照40%,光暗比10 h:14 h)中进行培养,每天定时摇瓶一次,培养周期为15 d,选取生长良好的水绵与石门雄黄矿开展动力学释砷实验。

1.4 水绵对雄黄矿物释砷的影响

将含有水绵的200、400、600 mL溶液分别稀释至700 mL,藻的浓度定量由测试得到的溶液中叶绿素a的荧光值来表征(表1)。野外测试结果显示黄水溪中叶绿素a含量最高可达2.07,含量普遍处于0.00~0.86之间,因此本实验设定0.87、2.01和4.79这3个藻浓度梯度分别代表低、中、高的藻环境,其中高藻环境显著高于实际环境,用以模拟极端条件。为了模拟野外白天与黑夜交替的环境,设计了自制光合作用反应装置,由反应容器、恒温水浴锅、磁力搅拌器、光照系统组成。反应容器是双层玻璃瓶,内层装实验溶液,外层装水浴锅循环水,外层玻璃右侧有进水口,左侧有出水口,上方连接内层玻璃有一大一小两个瓶口,方便样品采集;恒温水浴锅保证实验温度恒定;光照系统采用氙灯上方直射,模拟太阳光,下方的磁力搅拌器是为了模拟水流的流动(图2)。取600 mL水绵溶液注入自制光合作用反应容器中,其余100 mL作为每次取样后的补充溶液。将容器与恒温水浴锅(Thermofisher Haakenbei)相接,用氙灯(上海贺帆仪器有限公司, HF-GHX-XE-300GQ, 300W)模拟自然光。考虑到氙灯照

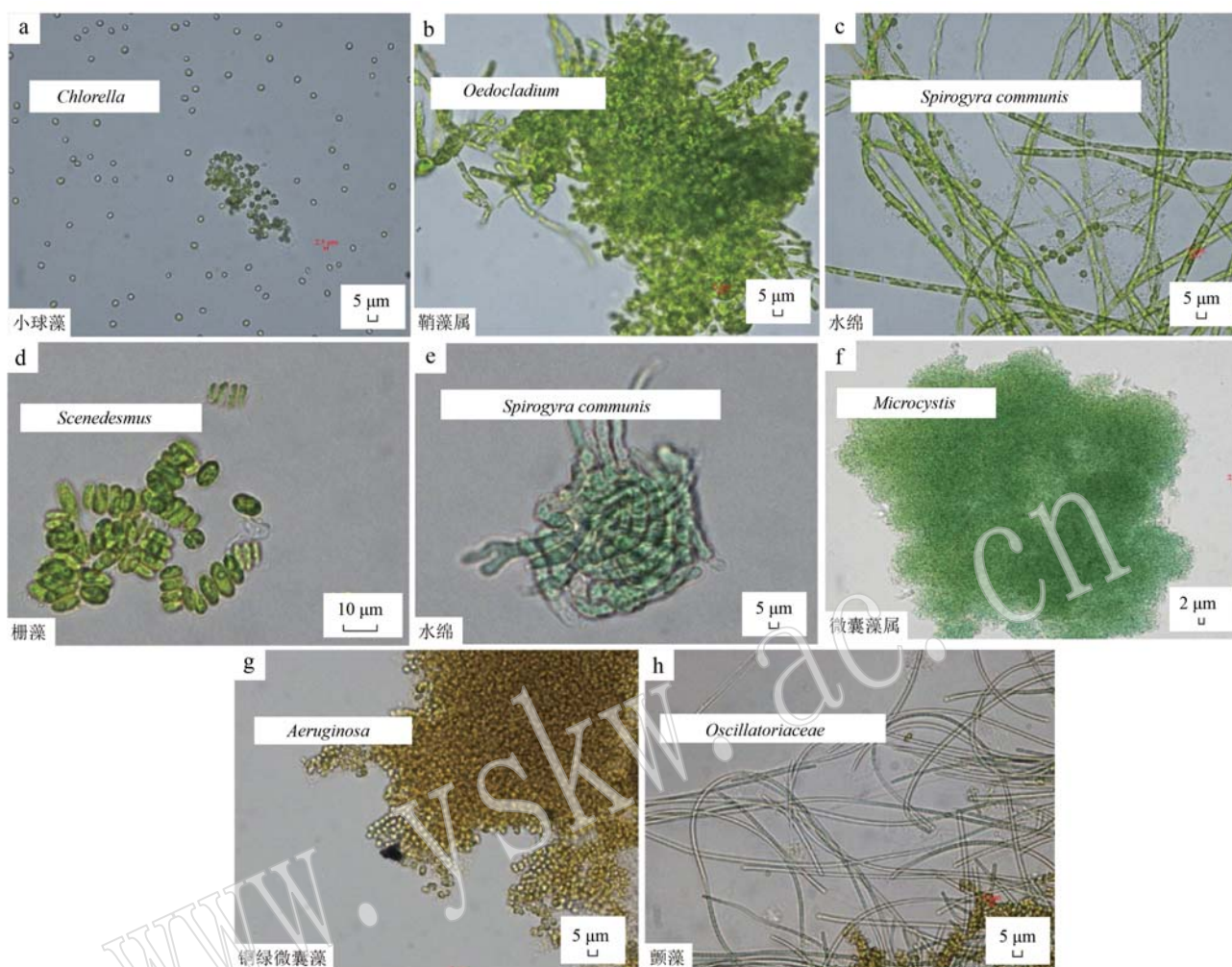


图1 黄水溪分离获得的可培养藻种

Fig. 1 Culturable algae species isolated from Huangshui Creek

表1 释砷实验中叶绿素 a 含量测试结果

Table 1 Chlorophyll a contents in arsenic release experiment

	200 mL(LA 组)	400 mL(MA 组)	600 mL(HA 组)
1	0.871	1.761	4.218
2	0.854	2.279	5.794
3	0.870	2.003	4.370
均值	0.865	2.014	4.794

射会增加溶液温度,恒温水浴锅温度设定为 23℃,辐照后测得溶液实际温度为 26℃。将自制光合作用反应容器置于 IKA 磁力搅拌器上,称取 0.10 g 雄黄置于溶液中。

实验开始后,在 0.5、1、1.5、2、3、4、6、8、10 h 时各取一次样,每次取 3 个子样品,过 0.22 μm 的滤膜用于砷形态测定。10 h 取样结束后,关闭光照、转速以模拟夜间,待 14 h 后,再重新开启装置以模拟另一

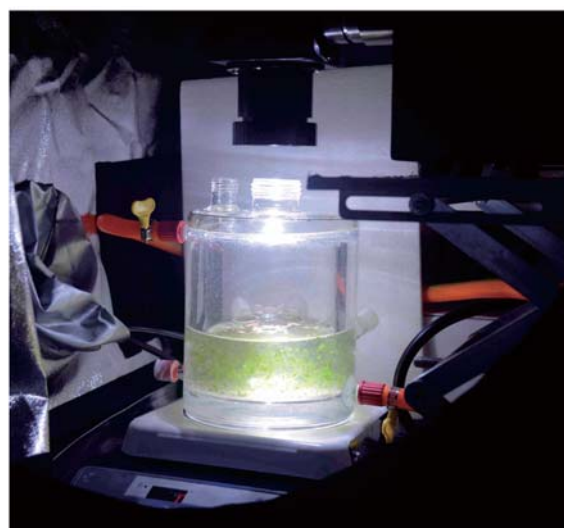


图2 水绵与雄黄作用光合成装置

Fig. 2 Photosynthesis reactor of *Spirogyra communis* with reagent

白昼环境,在相同条件下,再进行 10 h 的连续实验,取样时间和方法不变。对照组则采用不加水绵的 600 mL BG11 培养基与 0.10 g 雄黄混合制成,按照上面实验组相同的实验方法进行对照实验。

1.5 雄黄的投射电子显微镜(TEM)观察

透射电子显微镜能够把加速和聚集后的电子束投射到样品上,与样品中的原子碰撞发生立体角散射,由于散射角的大小与样品密度、厚度有关,因此呈现出阴暗不同的影像,最终投射到荧光屏板上,荧光屏板再将电子影像转化为可见光影以便观察。为了解水绵与雄黄界面作用后雄黄的形貌,采用透射电子显微镜(HIT7700,日本日立公司)对经过实验后的雄黄进行了形貌观察。

2 结果和讨论

2.1 黄水溪中砷浓度与其他参数的昼夜变化

黄水溪中 C、M 和 R 各点位温度呈现明显的昼夜变化趋势,最低温度 23.1°C 出现在上午 6:00,最高温度 27.9°C 出现在下午 16:00,最大温差为 4.8°C (图 3)。3 个点位的砷浓度变化也存在明显差异。C 点位总砷浓度在午后 13:50 达到一个高值,为 1.1 mg/L,然后有一定下降,其浓度变化范围在 0.8~1.1 mg/L 之间。M 点位总砷浓度呈现明显分层效应,上层砷浓度显著高于下层(0.7~1.2 mg/L)。Johnston 等(2020)认为温度是驱使矿区砷输出通量的主要原因,Li 等(2020)发现黄水溪中雨季砷浓度高于旱季,且存在明显差异,综合分析前人认识和本实验结果,我们认为交汇点处砷浓度的差异是由于浅层、高温、高砷溪流水与深层、较低温、较低砷皂市湖水体交汇的分层效应所致。3 个点位中总砷浓度在傍晚 17:50 都有先轻微升高后逐渐降低的趋势。

黄水溪的 pH 值也表现出较规律的昼夜变化,白天较高,晚上较低。石门矿区砷污染不同于黄铁矿类型产生的酸性矿山废水,尽管雄黄矿氧化会释放 H^+ ,但是流域地层属于碳酸盐地层,致使黄水溪 pH 值呈弱碱性(Zhu *et al.*, 2015)。水体的昼夜 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 浓度测试结果显示,相比于 CO_3^{2-} , HCO_3^- 浓度更高,达到 79.3~201.4 mg/L,并且也呈现出晚上高、白天低的规律,最高浓度出现在上午 5:00。 HCO_3^- 被认为是影响该流域水体 pH 值的主要因素。

由于水的流速、水流的形成时间以及水体的体积都影响水体中藻类数量和分布因素(Fargasová,

1994),叶绿素含量在夜晚高于白天(图 3)。

2.2 水绵作用下雄黄矿物的释砷动力学

在不同浓度水绵作用下,雄黄矿物释放不同价态砷的规律不同,这说明水绵对雄黄矿释砷有一定的影响(图 4)。

在前 10 h 的光合作用下,水绵促进雄黄矿释放砷,先释放的 $As(III)$ 被迅速氧化成 $As(V)$,这一点在低浓度组表现最为明显。在 14 h 模拟夜晚作用前后,低浓度组溶液中两种价态砷的浓度变化不大,昼夜前 $As(III)$ 和 $As(V)$ 浓度分别为 18.3 mg/L 和 29.4 mg/L,昼夜后分别为 17.4 mg/L 和 26.9 mg/L,这说明水绵在无光照条件下主要吸收了 $As(III)$ 和 $As(V)$ 。而中浓度组和高浓度组则出现 $As(V)$ 浓度升高、 $As(III)$ 降低的现象,昼夜前中浓度组 $As(III)$ 和 $As(V)$ 浓度分别为 1.0 $\mu\text{g/L}$ 和 1.3 $\mu\text{g/L}$,昼夜后分别为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 和 16.1 $\mu\text{g/L}$,并且高浓度组 $As(V)$ 增加量显著高于中浓度组,昼夜后浓度为 5.2 $\mu\text{g/L}$ 。这说明中浓度组和高浓度组的 $As(III)$ 被氧化为 $As(V)$ 。

我们认为在整个释砷动力学过程中,水绵一方面不断地促进雄黄矿释放 $As(III)$,另一方面通过光合作用产生氧气不断氧化溶液中的 $As(III)$ 。在 10 h 的光合作用后,高浓度水绵组溶解氧含量最高,低浓度组最低。因此,在 14 h 模拟夜晚作用过程中,低浓度组释放 $As(III)$ 主要被水绵吸收,而不是被氧化,所以昼夜前后 $As(III)$ 和 $As(V)$ 浓度变化不明显。而中浓度组和高浓度组有足够的氧气使释放出的 $As(III)$ 被氧化,故 14 h 后, $As(V)$ 浓度显著升高, $As(III)$ 浓度明显降低。

在 14 h 的模拟夜晚后,低浓度组水绵开始进行光合作用,溶解氧含量逐渐升高, $As(III)$ 的氧化得以继续, $As(V)$ 浓度快速增长,2 h 后受氧气限制达到最大限度,此时 $As(V)$ 浓度为 64.4 mg/L(0.5 h 时 $As(V)$ 浓度为 26.9 mg/L)。在水绵光合作用一段时间后,氧化又得到继续, $As(V)$ 浓度总体呈上升趋势,最终浓度高达 76.6 mg/L, $As(III)$ 最终浓度为 30.3 mg/L。中浓度组在重新开始光合作用后 $As(III)$ 的浓度一直显著低于对照组,只有 6 h 后有一段短期上升,浓度从 0.2 $\mu\text{g/L}$ 升到 0.6 $\mu\text{g/L}$,但仍低于对照组,对照组从 1.9 $\mu\text{g/L}$ 到 3.8 $\mu\text{g/L}$ 。而 $As(V)$ 浓度从 2.7 $\mu\text{g/L}$ 增长到 4.5 $\mu\text{g/L}$ 。高浓度组中水绵浓度高,在整个释砷过程中,其溶解氧含量足以使溶液中 $As(III)$ 的氧化持续进行,在重回光合作

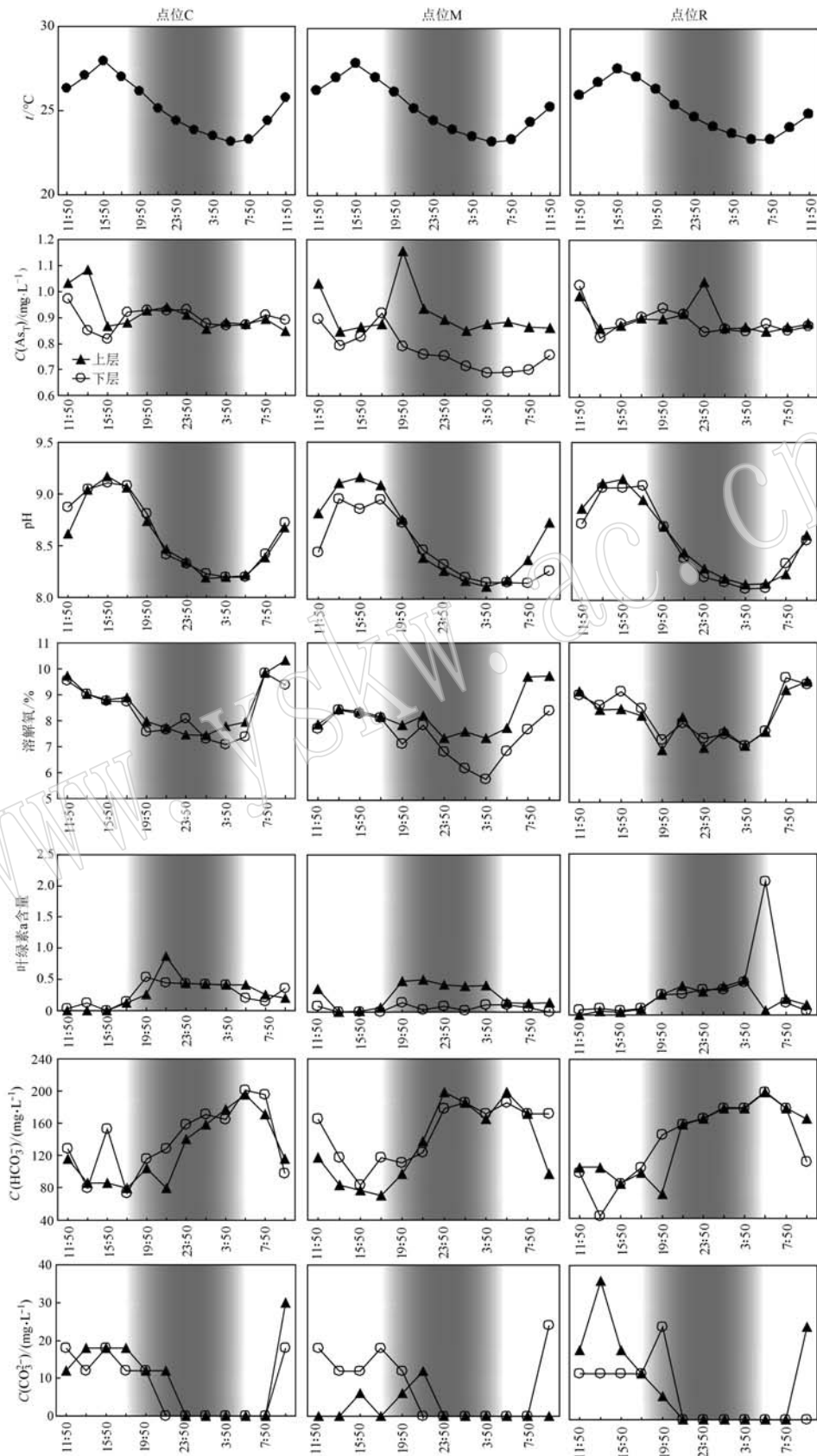


图3 黄水溪砷浓度及其它水化学参数变化情况

Fig. 3 Changes of arsenic concentration and other water chemical parameters in Huangshui Creek

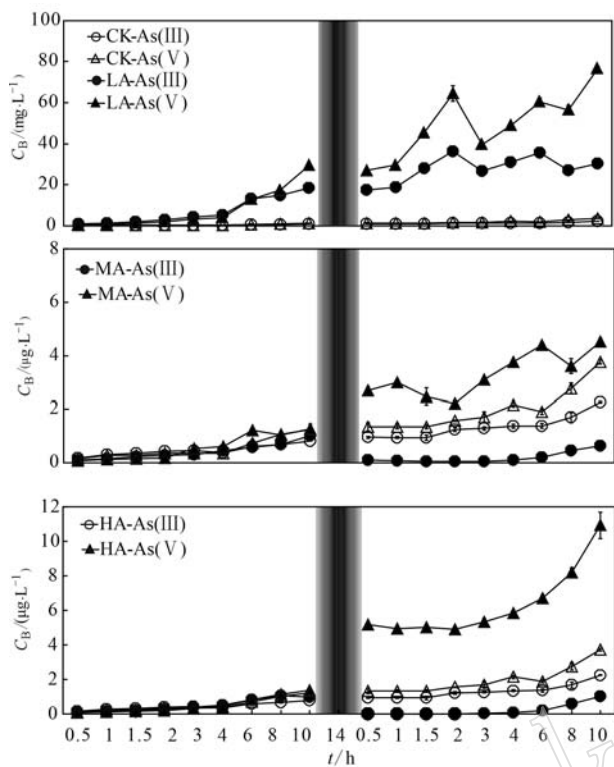


图4 水绵与雄黄矿物作用释放 As(III) 与 As(V) 浓度变化
Fig. 4 Changes of the concentration of As(III) and As(V) released by the interaction of *Spirogyra* and realgar
CK—对照组; LA—低浓度水绵; MA—中浓度水绵;
HA—高浓度水绵
CK—control group; LA—low concentration *Spirogyra*; MA—medium concentration *Spirogyra*; HA—high concentration *Spirogyra*

用的 10 h 内,水绵一方面不断吸收溶液中的 As(III),一方面不断生成氧气以供后续 As(III) 氧化,因此在前 2 h 内,As(V) 浓度没有明显变化,0.5 h 的 As(V) 浓度为 5.2 μg/L,2 h 时为 4.9 μg/L。从 3 h 之后,As(V) 开始迅速增加到 10.9 μg/L。而 As(III) 既被吸收,又被氧化,从而促进雄黄中 As(III) 持续释放。

关于水绵对雄黄中砷的溶解释放的影响,我们认为可以分为两个主要机制:① 光合作用产生的丰富 O₂ 能够促进雄黄矿物本身氧化;② 水绵分泌物,诸如有机酸,能够强化界面溶解作用。

水绵与雄黄作用 48 h 后的透射电子显微镜(TEM)形貌显示在水绵藻体(A)附近的雄黄颗粒物(B)存在较为强烈的溶蚀现象(图5)。

总的来说,藻的存在对雄黄释放砷及砷价态变化的影响是复杂的。一方面,藻类细胞表面存在多种官能团,可对砷氧阴离子产生吸附位点,进而吸附

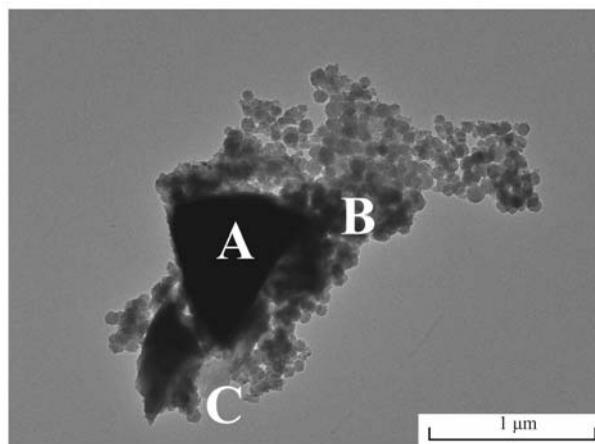


图5 水绵与雄黄矿物作用后的透射电镜图像
Fig. 5 Transmission electron microscope image after the interaction of *Spirogyra* and realgar
A—水绵藻体截面; B—雄黄颗粒; C—分泌物
A—*Spirogyra* body section; B—realgar granules; C—secretion

As(III) 和 As(V) (Wang *et al.*, 2013),同时藻中胞外酶、碳酸酐酶和胞外磷酸酶能够促进 As(III) 的氧化(Qin *et al.*, 2009),另外,藻还可以通过胞内还原形成甲基砷,进而降低砷毒性(Upadhyay *et al.*, 2018)。最近 Shah 等(2021)利用水绵对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 进行吸附,发现活水绵对 Ni²⁺ 生物累积量的最大吸收能力是活小球藻的 4.3 倍。Shah 等(2022)又开展活水绵和死水绵对 As(V) 的吸附对比研究,发现水绵中的磺基、羧基、酰胺、酰胺、羟基、多糖等官能团在与 As(V) 反应后出现变化,且活体水绵较死水绵体去除砷能力更强。

结合有关黄水溪砷资料的公开报道,2005 年溪水的总砷浓度为 0.5~14.5 mg/L(曾敏等,2006),2015 年为 0.67~4.00 mg/L(Zhu *et al.*, 2015),2020 年为 0.28~10.43 mg/L(Li *et al.*, 2020),因此可以认为季节变化能够影响该矿区砷输出。本次野外调查和实验进一步揭示昼夜变化亦能改变砷浓度和价态,其中藻的存在起着重要的作用。

3 结论

(1) 黄水溪中砷浓度存在昼夜变化现象,且湖口附近更为显著,温度、pH 值、溶解氧(DO)、叶绿素 a(Chla.)、碳酸根和碳酸氢根浓度也存在明显的昼夜变化现象。

(2) 黄水溪藻类物种丰富,已识别的包括水绵、

小球藻、枝鞘藻、栅藻、微囊藻、铜绿微囊藻和颤藻。这些藻类的存在引起水体叶绿素含量变化,进而影响砷迁移释放。

(3) 藻的存在可以影响雄黄释放砷的浓度和价态,且作用复杂,低浓度藻促进 As(Ⅲ)和 As(V)释放;中浓度藻由于体内吸收等因素,降低 As(Ⅲ)释放;高浓度显著促进 As(V)释放。中、高浓度藻昼夜切换可以显著影响 As(V)变化。

(4) 本次野外调查和实验进一步揭示昼夜变化亦能改变砷浓度和价态,其中藻的存在起着重要的作用。

References

- Celik I, Gallicchio L, Boyd K, *et al.* 2008. Arsenic in drinking water and lung cancer: A systematic review[J]. *Environmental Research*, 108(1): 48~55.
- Chen M, Ma L Q, Hoogeweg C G, *et al.* 2001. Arsenic background concentrations in Florida, U. S. A. surface soils: Determination and interpretation[J]. *Environmental Forensics*, 2(2): 117~126.
- Crecelius E A, Bothner M H and Carpenter R. 1975. Geochemistries of arsenic, antimony, mercury, and related elements in sediments of Puget Sound[J]. *Environmental Science & Technology*, 9(4): 325~333.
- Fan Lijun, Zhao Fenghua, Liu Jing, *et al.* 2017. The As behavior of Natural arsenical-containing colloidal ferric oxyhydroxide reacted with Sulfate Reducing Bacteria [J]. *Chemical Engineering Journal*, S1385894717315772.
- Fargasová A. 1994. Comparative toxicity of five metals on various biological subjects[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 53(2): 317~324.
- Gammons C H, Grant T M, Nimick, *et al.* 2007. Diel changes in water chemistry in an arsenic-rich stream and treatment-pond system[J]. *Science of The Total Environment*, 384(1~3): 433~451.
- Garelick H. 2008. Arsenic Pollution Sources[J]. *Reviews of Environmental Contamination & Toxicology*, 197(Chapter 2): 17.
- Goldhaber M B, Lee R C, Hatch J R, *et al.* 2003. Role of Large Scale Fluid-Flow in Subsurface Arsenic Enrichment[M]. US: Springer.
- Hajalilou B, Mosaferi M and Khaleghi F. 2011. Effects of abandoned arsenic mine on water resources pollution in northwest of Iran[J]. *Health Promotion Perspectives*, 1(1): 62~67.
- Herath I, Vithanage M and Bundschuh J. 2016. Natural arsenic in global groundwaters: Distribution and geochemical triggers for mobilization[J]. *Current Pollution Reports*, 2(1): 68~89.
- Johnston S G, Karimian N and Burton E D. 2020. Seasonal temperature oscillations drive contrasting arsenic and antimony mobilization in a mining-impacted river system[J]. *Water Resources Research*, 56(10): e2020WR028196.
- Karim M M, Komori Y and Alam M. 1997. Subsurface arsenic occurrence and depth of contamination in Bangladesh[J]. *Journal of Environmental Chemistry*, 7(4): 783~792.
- Kim M J, Ahn K H and Jung Y. 2002. Distribution of inorganic arsenic species in mine tailings of abandoned mines from Korea[J]. *Chemosphere*, 49(3): 307~312.
- Larios R, Fernández-Martínez R, Álvarez R, *et al.* 2012. Arsenic pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites[J]. *Science of The Total Environment*, 431: 426~435.
- Li Lianfang, Zeng Xibai, Bai Lingyu, *et al.* 2010. Soil arsenic content and its health risk assessment for agricultural products in the region surrounding Shimen arsenic sulphide mine[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 21(11): 2946~2951 (in Chinese with English abstract).
- Li Wenxu, Liu Jing and Hudson-Edwards K A. 2020. Seasonal variations in arsenic mobility and bacterial diversity: The case study of Huangshui Creek, Shimen Realgar Mine, Hunan Province, China[J]. *Science of The Total Environment*, 749: 142353.
- Martin M H. 1991. The Heavy Elements-Chemistry, environmental impact and health effects[J]. *Environmental Pollution*, 69(4): 354~356.
- Mo Changli, Wu Fengchang, Fu Zhiyou, *et al.* 2013. Antimony, arsenic and mercury pollution in agricultural soil of antimony mine area in Xikuangshan, Hunan[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, (3): 82~88 (in Chinese with English abstract).
- Navarro M, Sánchez M, López H, *et al.* 1993. Arsenic contamination levels in waters, soils, and sludges in southeast Spain[J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 50(3): 356.
- Nimick D A, Cleasby T E and McCleskey R B. 2005. Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream[J]. *Environmental Geology*, 47(5): 603~614.
- Nimick D A, Gammons C H, Cleasby T E, *et al.* 2003. Diel cycles in dissolved metal concentrations in streams: Occurrence and possible causes[J]. *Water Resources Research*, 39(9): 1247.
- Nriagu J O and Pacyna J M. 1988. Quantitative assessment of worldwide

- contamination of air, water and soils by trace metals[J]. *Nature*, 333(6169): 134~139.
- Pandey S, Rai R and Rai L C. 2012. Proteomics combines morphological, physiological and biochemical attributes to unravel the survival strategy of *Anabaena* sp. PCC7120 under arsenic stress[J]. *Journal of Proteomics*, 75(3): 921~937.
- Qin Jie, Lehr C R, Yuan Chungang, *et al.* 2009. Biotransformation of arsenic by a Yellowstone thermoacidophilic eukaryotic alga[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106: 5 213~5 217.
- Shah N, Dubey V K, Thakkar S, *et al.* 2022. Bioaccumulation of arsenic (V) from wastewater by live and dead *Spirogyra* sp. [J]. *Journal of Basic Microbiology*, 62: 489~497.
- Shah N, Sohani S, Thakkar S, *et al.* 2021. Potential of live *Spirogyra* sp. in the bioaccumulation of copper and nickel ions: a study for suitability and sustainability[J]. *Journal of Applied Microbiology*, 132: 331~339.
- Shang Ping, Sun Encheng, Li Haiming, *et al.* 2008. Advances in the treatment of arsenic pollution by environmental mineral materials[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(3): 232~240 (in Chinese with English abstract).
- States J C, Srivastava S, Chen Y, *et al.* 2009. Arsenic and cardiovascular disease[J]. *Toxicological Sciences*, 107(2): 312~323.
- Tang Jingwen, Liao Yingping, Yang Zhihui, *et al.* 2016. Characterization of arsenic serious-contaminated soils from Shimen realgar mine area, the Asian largest realgar deposit in China[J]. *Journal of Soils & Sediments*, 16(5): 1 519~1 528.
- Ting Y P, Prince I G and Lawson F. 1991. Uptake of cadmium and zinc by the alga *Chlorella vulgaris*: II. Multi-ion situation[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 37(5): 445~455.
- Upadhyay M K, Poonam Y, Anurakti S, *et al.* 2018. Utilizing the potential of microorganisms for managing arsenic contamination: A feasible and sustainable approach[J]. *Frontiers in Environmental Science*, 6: 24.
- Vahidnia A, Van der Voet G B and De Wolff F A. 2007. Arsenic neurotoxicity—A review[J]. *Human & Experimental Toxicology*, 26(10): 823~832.
- Wang N X, Li Y, Deng X H, *et al.* 2013. Toxicity and bioaccumulation kinetics of arsenate in two freshwater green algae under different phosphate regimes[J]. *Water Research*, 47(7): 2 497~2 506.
- Wang Zhenhong, Luo Zhuaxi and Yan Changzhou. 2013. Accumulation, transformation, and release of inorganic arsenic by the freshwater cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* [J]. *Environmental Science & Pollution Research*, 20(10): 7 286~7 295.
- Xie S W, Liu J X, Yang F X, *et al.* 2018. Arsenic uptake, transformation, and release by three freshwater algae under conditions with and without growth stress[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(20): 1~10.
- Yang Fen, Xie Shaowen, Wei Chaoyang, *et al.* 2018. Arsenic characteristics in the terrestrial environment in the vicinity of the Shimen realgar mine, China[J]. *Science of The Total Environment*, 626(1): 77~86.
- Yu H S, Liao W T and Chai C Y. 2006. Arsenic Carcinogenesis in the Skin[J]. *Journal of Biomedical Science*, 13(5): 657~666.
- Zeng Min, Liao Hanbo, Lei Ming, *et al.* 2006. Investigation of arsenic pollution of 3 mining areas in Chenzhou, Shimen, and Lengshuijiang, 3 cities in Hunan[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 25(2): 418~421 (in Chinese with English abstract).
- Zeraatkar A K, Ahmadzadeh H, Talebi A F, *et al.* 2016. Potential use of algae for heavy metal bioremediation, a critical review[J]. *Journal of Environmental Management*, 181: 817~831.
- Zhu Xiangyu, Wang Rucheng, Lu Xiancai, *et al.* 2015. Secondary minerals of weathered orpiment-realgar-bearing tailings in Shimen carbonate-type realgar mine, Changde, Central China[J]. *Mineralogy & Petrology*, 109(1): 1~15.
- Zhang Minghui and Liu Jing. 2020. A study of the release behavior of arsenic in tailings of Shimen realgar mining area by redox organisms[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 39(2): 203~210 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 李莲芳, 曾希柏, 白玲玉, 等. 2010. 石门雄黄矿周边地区土壤砷分布及农产品健康风险评估[J]. *应用生态学报*, 21(11): 2 946~2 951.
- 莫昌琍, 吴丰昌, 符志友, 等. 2013. 湖南锡矿山锑矿区农用土壤锑、砷及汞的污染状况初探[J]. *矿物学报*, (3): 82~88.
- 商平, 孙恩呈, 李海明, 等. 2008. 环境矿物材料处理砷(As)污染水的研究进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(3): 232~240.
- 曾敏, 廖柏寒, 雷鸣, 等. 2006. 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*, 25(2): 418~421.
- 张明慧, 刘璟. 2020. 氧化还原生物对石门雄黄矿区尾矿砷释放行为研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 39(2): 203~210.