

氧化还原生物对石门雄黄矿区尾矿砷释放行为研究

张明慧, 刘 璟

(固体废物处理与资源化教育部重点实验室 西南科技大学, 四川 绵阳 621010; 西南大学 资源环境学院, 重庆 400715)

摘要: 对石门4处典型不同种类的含砷尾矿进行样品采集, 并采用1种氧化菌(氧化亚铁硫杆菌, *Thiobacillus ferrooxidans*, 简称 *T. f*)和2种还原菌(硫酸盐还原菌, sulfate reducing bacteria, 简称 SR; 嗜酸铁还原菌, *Acidiphilium cryptum* JF-5, 简称 JF-5)分别对其进行作用, 据此研究生物还原和氧化条件下原生和次生含砷矿物的释砷情况, 进而确定潜在的释砷风险。ICP-OES 定量分析显示, 3种细菌作用后, 雄黄矿和雌黄矿的砷释出浓度都不断升高。168 h 氧化菌 *T. f* 作用后的砷释出顺序为雌黄矿 > 淋滤液次生含砷矿物 > 雄黄矿 > 含砷夹矸尾矿。LC-AFS 原子荧光分析释出液砷形态结果表明: ① *T. f* 作用后, 雄黄矿和雌黄矿表现出非常明显的差异; 1.5 h 作用后4种含砷矿物释放 As(V) 的顺序为含砷夹矸尾矿 > 雄黄矿 > 淋滤液次生含砷矿物 > 雌黄矿; ② 2种还原菌作用后, SR 更能促进雌黄矿释放的 As(III), 其释放量是 JF-5 的2倍; 雌黄矿释出 As(III) 在168 h 达到 20.64 mg/L(SR)和 9.54 mg/L(JF-5)。96 h SR 作用后4种含砷矿物释放 As(III) 的顺序为雌黄矿 > 淋滤液次生含砷矿物 > 含砷夹矸尾矿 > 雄黄矿。96 h JF-5 作用后4种含砷矿物释放 As(III) 的顺序为雄黄矿 > 雌黄矿 > 含砷夹矸尾矿 > 淋滤液次生含砷矿物。

关键词: 雄黄矿; 砷释放; 生物氧化; 生物还原

中图分类号: P578.2; P579; F416.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)02-0203-08

A study of the release behavior of arsenic in tailings of Shimen realgar mining area by redox organisms

ZHANG Ming-hui and LIU Jing

(Southwest University of Science and Technology, Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Mianyang 621010, China; Department of Agricultural Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Collecting four different types of arsenic-containing minerals in Shimen realgar mining area, using *Thiobacillus ferrooxidans* (*T. f*), sulfate reducing bacteria (SR) and *Acidiphilium cryptum* JF-5 (JF-5) to investigate the release of arsenic from primary and secondary arsenic-containing minerals under biological reduction and oxidation conditions to determine the potential risk of arsenic release. Quantitative analysis by ICP-OES showed that the concentration of arsenic in both realgar tailing and orpiment tailing was increasing under the action of the above *T. f*, SR and JF-5. Arsenic released at 168 h under the action of *T. f*: orpiment tailing > leachate secondary arsenic-containing tailing > realgar tailing > arsenic containing clip rock tailing. The results of LC-AFS atomic fluorescence spectrometry release showed that: ① Under the action of *T. f*, realgar tailing and orpiment tailing showed very obvious differences; after 1.5 h, the order of releasing As(V) for four arsenic-containing minerals is: arsenic containing clip rock tailing > realgar tailing > leachate secondary arsenic-containing tailing > orpiment tailing; ② Under

收稿日期: 2019-04-09; 接受日期: 2019-11-29; 编辑: 尹淑苹

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41772367)

作者简介: 张明慧(1995-), 女, 硕士研究生, 地质工程专业, E-mail: 2812642140@qq.com; 通讯作者: 刘璟(1982-), 教授, 研究方向: 环境矿物学, E-mail: liujing-vip@163.com。

the action of JF-5 and SR, SR can promote the release of As(III) from the orpiment tailing, which is twice as much as JF-5; the orpiment tailing releases As(III) reached to 20.64 mg/L (SR) and 9.54 mg/L (JF-5) at 168 h. The order of release of As(III) from four arsenic-containing minerals under the action of SR at 96 h was: orpiment tailing > leachate secondary arsenic-containing tailing > arsenic containing clip rock tailing > realgar tailing; the order of release of As(III) by four arsenic-containing minerals after 96 h of action of JF-5 is realgar tailing > orpiment tailing > arsenic containing clip rock tailing > leachate secondary arsenic-containing tailing.

Key words: realgar; arsenic release; biological oxidation; biological reduction

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

湖南石门雄黄矿是亚洲最大的雄黄矿,开采已有1700多年的历史。雄黄、雌黄伴生出现,加之地质作用及人类活动,也产生了含砷夹矸尾矿及淋滤次生含砷矿物(次生含砷尾矿)等。这些暴露在地表的雄黄矿、雌黄矿、含砷夹矸尾矿及次生含砷矿物其表层的重金属离子易与空气中的氧气发生反应,经风化磨蚀或雨水溶蚀逸散到雄黄矿矿区周边,导致固态、液态的砷不断释放到生态环境中,危害环境与生命健康,形成了著名的癌症村——鹤山村(李莲芳等,2010)。砷释放是不可逆的,但可以从砷释放及形态上对砷的释放行为进行分析以降低其危害。As(III)的毒性是As(V)的60倍,在多数的环境条件下As(V)更难以被矿物质(如铁、铝氧化物等)吸附(Muñoz *et al.*, 1999; 张雪霞等,2009)。砷的溶解性和迁移性与其所处的氧化还原条件有关(Lloyd *et al.*, 2004),砷的形态和转换与铁、硫和有机碳密切相关并受其相对元素丰度控制(杨芬等,2015)。研究含砷尾矿在生物作用下的形态转化与环境归趋对于处理尾矿区含砷废水具有指导意义。

氧化作用下As的浓度主要受两种因素的制约:其一为与矿物的共沉淀,其二为与矿物发生表面吸附(Kyoung-Woong *et al.*, 2006)。自1947年首次在煤矿酸性废水中分离出氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*, 简称*T. f.*),基于*T. f.*的好氧、化能自养型以及极强的嗜酸性对其在酸矿废水产生的效应引起了广泛关注(石荣等,2009)。*T. f.*对砷的氧化释出有明显的催化作用,逐渐被应用在以重金属去除为代表的环境污染治理方面(姚静等,2005; Zhang *et al.*, 2011; 顾帼华,2012; George *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2014),在*T. f.*菌作用于雄黄矿的过程中,砷释放在两天内急剧上升至30 mg/L(Fan *et al.*, 2018)。硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, 简称SR)和嗜铁还原菌(*Acidiphilium cryptum* JF-5, 简称JF-5)作为还原微生物,经常出现在湖

泊、河流沉积物、石油矿藏及河口处(Li *et al.*, 2012)。Jong等(2003)利用SR还原释放砷,使砷的释放率达到77.5%, Lucia等(2016)利用SR产 S^{2-} 除砷时,As(V)和总砷释放率达93.2%和91.2%。杨婷婷等(2016)在利用JF-5对As(V)体系进行还原释砷时,使As(V)的还原程度达到86%。目前还未有关于氧化、还原微生物作用于湖南典型尾矿的报道。

本文选取湖南石门4种典型原生和次生含砷尾矿矿物(包括雄黄矿、雌黄矿、含砷夹矸尾矿与次生含砷尾矿),与氧化(*T. f.*)、还原(SR和JF-5)微生物进行作用,对比探究砷释出浓度、形态等变化并进行了相关性分析,研究氧化、还原微生物的释砷能力,评价氧化、还原微生物对湖南石门高砷尾矿的砷释放行为。

1 实验部分

1.1 样品和仪器

1.1.1 样品采集

样品采自湖南省常德市石门雄黄矿的尾矿区(图1),具体位置北纬29.7°、东经111.1°。共采集雄黄矿(T1)、雌黄矿(T2)、含砷夹矸尾矿(T3)和次生含砷尾矿(T4)4种高砷沉积物(图1)。雄黄矿和雌黄矿是在废弃的雄黄矿床附近择取,含砷夹矸尾矿是废弃的含砷尾矿经风化、淋蚀等作用后生成的,次生含砷尾矿是矿区尾矿经淋溶作用后通过地下桥洞流出形成的豆腐脑状沉积物。将分装好的装有样品的聚乙烯塑料管置于恒温干燥箱(60℃,48 h),烘干后用球磨机充分研磨、过筛。

1.1.2 仪器设备

实验所用仪器包括研钵(Emax, 德国Retsch)、恒温振荡器(IS-RDH1, 美国精骐有限公司)、超纯水机(DHT-Bio)和真空干燥机(LABCONCO)。在西南科

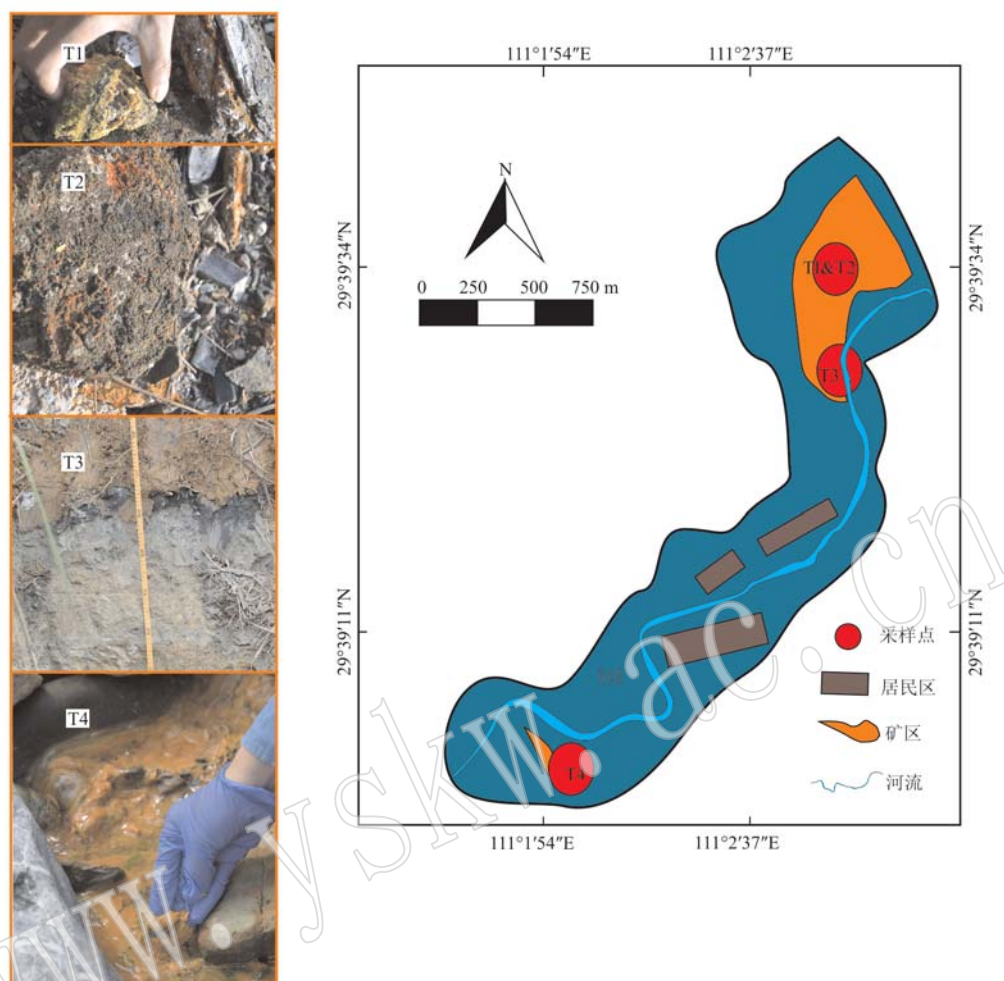


图1 石门雄黄矿区尾矿沉积物采样图

Fig. 1 Sampling diagram of tailings sediments in the Shimen realgar mining area

技大学分析测试中心,利用荷兰 PANalytical 公司的 Axios-Magix(XRF)(功率 60 kV/100 mA/2.4 kW)测试尾矿中的成分;采用电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES,8300DV,美国珀金埃尔默有限公司,检出限 0.005)和液相原子荧光(LC-AFS-8230,SA-20,北京吉天仪器有限公司,检出限 0.01 $\mu\text{g/L}$,相对标准偏差 0.7%,线性范围大于 3 个数量级)分别测试溶液中总砷和 As(III)、As(V)的浓度;选择扫描电子显微镜[ZEISS EVO18,德国卡尔蔡司,扫描波数 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率 4 cm^{-1} ,工作室 365 mm(Φ) 275 mm(h)]测试矿物的元素含量。

1.2 实验方法

1.2.1 微生物的制备

在实验室内分别对氧化亚铁硫杆菌(*T. f.*)、硫酸盐还原菌(SR)和嗜酸铁还原菌(JF-5)进行培养(何立乐等, 2017; 岳亭亭等, 2018; Fan *et al.*,

2018)。

*T. f.*培养基的配制:分别称取 0.5 g 磷酸氢二钾、0.01 g 硝酸钙、3 g 硫酸铵、0.5 g 七水硫酸镁、0.1 g 氯化钾定容于 1 000 mL 超纯水中,高温高压灭菌冷却至室温后,再称取 44.3 g 七水硫酸亚铁,将其紫外灭菌约 30 min 后溶于 1 000 mL 上述溶液至完全溶解,溶解后调节溶液 pH 值至 2.2,即培养基配制完成。菌体接种:将 15%~20% 的菌种加入到新配制的培养基中,用纱布封口至于恒温箱中,3 天后变红即培养完成。

SR 培养基的配制:分别称取 0.5 g 磷酸氢二钾、1 g 硫酸钠、2 g 二水氯化钙、2 g 七水硫酸镁、2 g 乳酸钠、1 g 刃天青和 1 g 酵母膏定容于 1 000 mL 超纯水中,高温高压冷却后,即培养基配制完成。菌体接种:取 100 mL 菌液离心后将菌落加入新配制培养基中,再将该培养基置于厌氧培养箱中进行厌氧处理,

封盖后,置于30℃的恒温培养箱中7天,打开有浓烈的臭鸡蛋气味即培养完成。

JF-5 培养基的配制:称取0.5 g 胰酶大豆肉汤倒入917 mL的超纯水中,1.8 g 硫酸铁,1.8 g 葡萄糖,2 mL 微量元素定容于1 000 mL 超纯水中,高温高压冷却后,培养基配制完成。菌体接种:取100 mL 菌液离心后将菌落加入新配制培养基中,再将该培养基置于厌氧培养箱中进行厌氧处理,置于30℃的恒温培养箱中7天,观察到溶液的颜色明显的变为白色,即培养完成。

1.2.2 氧化还原高砷尾矿沉积物

为探究常温下 *T. f* 氧化溶解与 SR、JF-5 还原溶解含砷矿区产物的能力。分别称取0.25 g <100 目的4种矿样各9份,取聚乙烯塑料管36个,按照编号分别加入20 mL 的 *T. f* 菌液、20 mL 的 SR 菌液、20 mL 的 JF-5 菌液,在25℃、150 r/min 条件下放入恒温振荡箱震荡。为了保证实验的可信性,所有实验均设有3组平行实验,结果取平均值,均在密封的无菌聚乙烯塑料管中进行,分别在1.5、3、6、24、48、

96 和 168 h 用注射器取样 2 mL,取完后补充加入 2 mL 相应的溶液,经 0.25 μm 滤膜过滤后取 1 mL,用电感耦合等离子质谱测滤液中的 As 的浓度,用原子荧光分光光度计测试滤液中砷的价态离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 X 射线荧光光谱分析

4种尾矿样品的 XRF 分析结果见表1。雄黄矿和雌黄矿是在低温热液矿床中形成的含砷伴生矿石,最主要的成分是 As_2O_3 , 含量分别是 77.30%、65.12%。含砷夹矸尾矿的主要成分为 Fe_2O_3 47.05%、 As_2O_3 21.75%,表明含砷夹矸尾矿附近有外源性的铁源-破旧的铁质矿坑井。次生含砷尾矿的 XRF 分析结果显示其主要成分分别是 CaO 39.02%、MgO 17.09%、 SO_3 10.25%、 As_2O_3 7.82% 和其它 4.92% (表1)。次生含砷尾矿中元素砷含量相对其它3种尾矿最低,表明次生含砷尾矿经流水作用后,易溶解的砷被冲刷到下游溪流中。

表1 尾矿样品的化学成分

$w_B/\%$

Table 1 Chemical composition in tailings samples

	总量	As_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	Sb_2O_3	Al_2O_3	P_2O_5	K_2O	SeO_2	MnO	BaO	ZnO	SrO	Na_2O	TiO_2
雄黄矿	99.57	77.30	21.27	0.09	0.36		0.21	0.16	0.14	0.03		0.01						
雌黄矿	99.47	65.12	32.12	0.13	0.65		1.19	0.19		0.01	0.06							
含砷夹矸尾矿	96.06	21.75	0.78	47.05	8.05	12.54	5.33	0.18						0.14	0.03	0.05	0.05	0.11
次生含砷尾矿	79.94	7.82	10.25	0.69	39.02	17.09	3.53	0.16	1.11		0.07		0.09	0.07		0.04		

2.2 扫描电镜分析

含砷夹矸尾矿外观呈现偏白色,次生含砷尾矿外观呈现黄色。X 射线能谱(EDX)分析发现次生含砷尾矿(图2c、2d)矿物表面物质以 Fe、Ca、As 和 Si 为主,含砷夹矸尾矿(图2a、2b)矿物表面物质以 Ca 和 Mg 为主,这与 XRF 显示结果基本一致。石门雄黄矿矿区属于碳酸盐型地质矿床,碳酸盐易与其它介质形成沉淀,钙元素分布广泛。在微观形态下次生含砷尾矿呈现出管状,含砷夹矸尾矿呈现出片状或者粒状。管状的晶体结构比表面积大,含砷矿物极易粘连在管状内壁,并且铁的富集会使得砷形成含砷铁氧化物,所以次生含砷尾矿的能谱中分阶段的出现砷。

2.3 砷含量分析

图3b 显示了雄黄矿、雌黄矿、含砷夹矸尾矿和

次生含砷尾矿在与 *T. f* 作用的7天内,总砷含量变化的状态。*T. f* 对雌黄矿砷释出效果最为明显,大致是细菌在接种中带入的 Fe^{3+} 以及细菌氧化生成 Fe^{2+} 溶解雌黄矿。对含砷夹矸尾矿砷释出含量的走向与其它组比较呈现完全相反的下降趋势,且其砷释出浓度几乎一直处于最低。一方面是含砷夹矸尾矿自有的砷含量不高,其次其铁含量过高,抑制其砷释出浓度。自6~168 h, *T. f* 释出液中砷浓度排序为雌黄矿 > 次生含砷尾矿 > 雄黄矿 > 含砷夹矸尾矿。值得提出的是,次生含砷尾矿粉末类似豆腐脑状,亦具有强的弥散性,其形成在长期的厌氧状态下,在细菌的氧化作用下,这就是次生含砷尾矿释砷液中浓度持续升高的原因。含砷夹矸尾矿砷释出含量的走向与其它组比较呈现完全相反的下降趋势,且其砷释出浓度几乎一直处于最低。

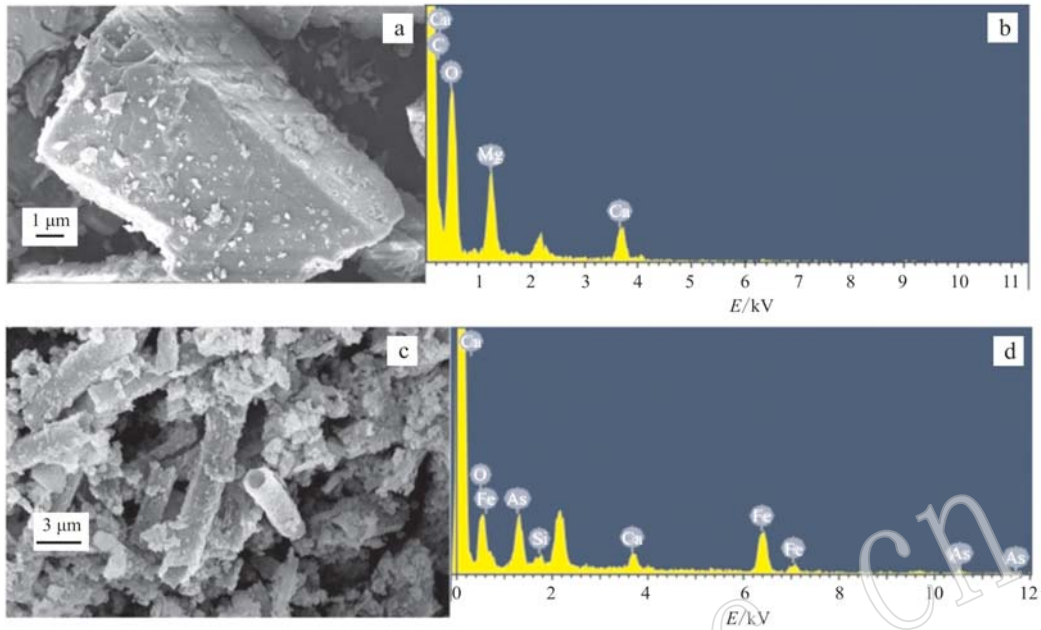


图 2 石门雄黄矿尾矿尾沉积物的扫描电镜(a,c)和能谱图(b,d)

Fig. 2 SEM (a, c) and EDX analysis (b, d) of sediments from the tailings of the Shimeng realgar tailings

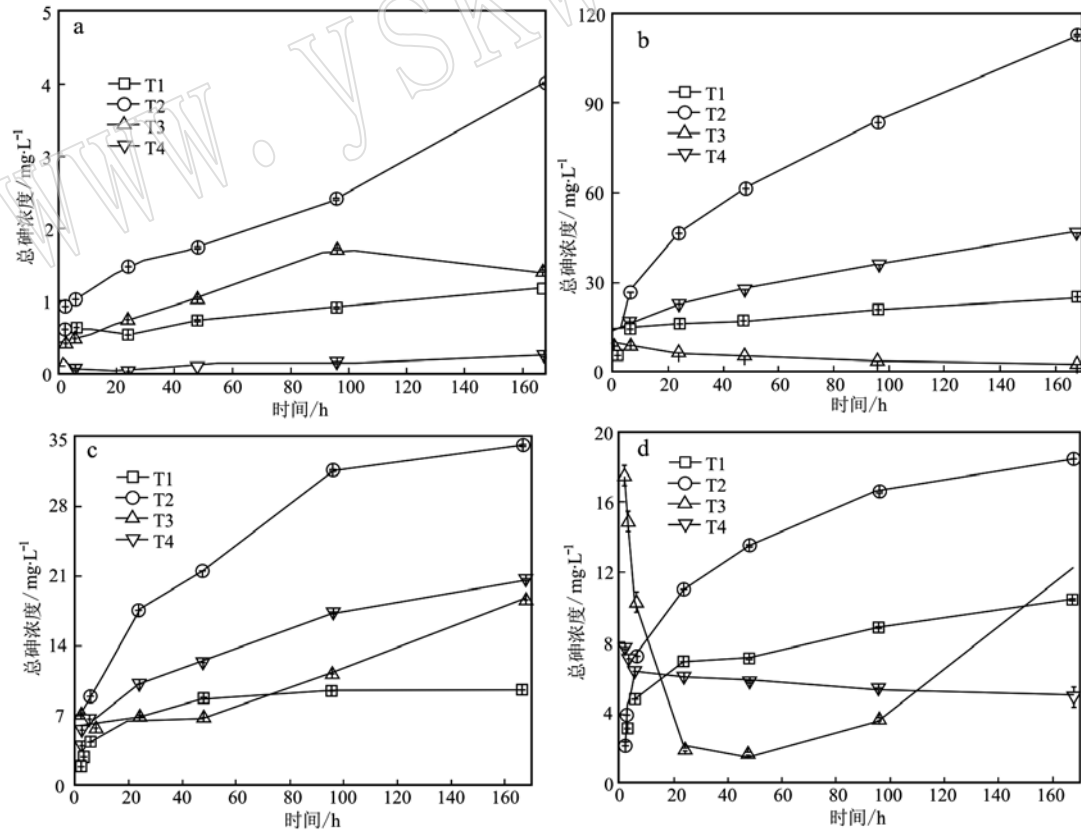


图 3 去离子水(a)、*T. f.*(b)、SR(c)和 JF-5(d)作用下的释砷动力学

Fig. 3 Arsenic release kinetics under ultrapure water(a), *T. f.*(b), SR(c) and JF-5(d)

图3c显示4种尾矿在与SR作用的168 h内,释出液总砷含量几乎都是随着时间的变化呈现出上涨的趋势,且最高阈值都出现在168 h;雄黄矿、雌黄矿和次生含砷尾矿的增长速率在168 h也逐渐降低。这些现象表明硫酸盐还原菌能够有效地还原释放含砷尾矿。就砷释出浓度而言,雌黄矿变化最大,从5.2 mg/L升高至34.2 mg/L;变化最小的是雄黄矿,从2.3 mg/L升高持平在9.5 mg/L左右。1.5、3、6 h砷释出浓度增长速率均展现出巅峰式上升,而96、168 h砷释出浓度则是缓慢增长至持平状态。这大致是由于取样时间间隔是前者的16倍,以雌黄矿为例,前期其释出液中砷释放含量每小时为0.82 mg/L,后期每小时则为0.03 mg/L,相差26倍。一方面是由于前期已经将极易被还原的砷溶解释放,后期处理的是处于平衡状态更难被还原处理的含砷矿物;另一方面是由于随着时间的增加,硫酸盐还原菌的活性降低,生成明显的少量絮状沉淀,阻滞了生物的生长代谢。

图3d显示了JF-5在与含砷尾矿作用的7 d里,雄黄矿、雌黄矿释放砷的浓度逐渐升高,含砷夹矸尾矿释出液中砷的浓度先降低后升高,而次生含砷尾矿释出液砷浓度一直处于不断下降的状态。在溶液处于中性偏弱酸性的条件下,JF-5能够减少酸性环

境中的铁氧化物,促进其溶解。JF-5作用于4种含砷尾矿的砷浓度变化有大致两种态势,表明这里可能不止存在一种砷释放模式。

就释出砷的效果来看,雌黄矿无论在氧化还是还原条件下都是最好的,且均处于显著上升趋势,至168 h达到最高,168 h氧化释出砷浓度是还原释出砷浓度的4倍。两种还原菌相对比,SR作用下4种尾矿释出浓度更高,效果更好,且释出砷浓度趋势相一致(Harrington *et al.*, 1998);反之,JF-5作用下砷释出的趋势较为复杂,这可能是由于铁离子并不是唯一主导砷释出的因素。除此之外,氧化还原实验均在168 h内完成,虽然是为了保证生物活性,但是下一阶段释出液中砷含量变化尚未可知。与图3a去离子水组对照显示,*T. f.*、SR和JF-5作用下这4种含砷矿物的释砷量都能得到有效的提升。

2.4 砷形态分析

*T. f.*会对不同砷形态[As(III)和As(V)]产生差异性滞留(周立祥, 2008; 赵永红等, 2013),*T. f.*作用于4种尾矿的砷形态的LC-AFS分析结果见图4b。雌黄矿在168 h时释出的As(III)和As(V)含量都在60 mg/L上下,雄黄矿、雌黄矿被氧化后的释出液中As(V)浓度均持续上升。就雄黄矿而言,其As(III)浓度值几乎相持平,而As(V)浓度迅猛增

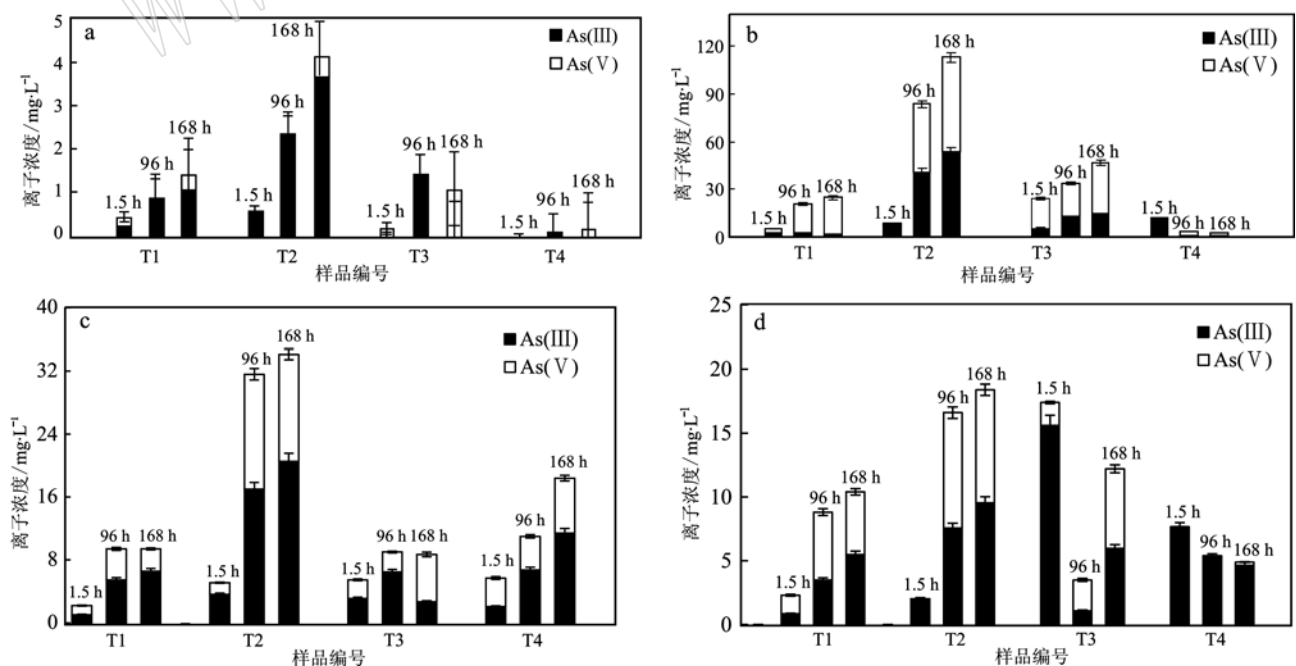


图4 去离子水(a)、*T. f.*(b)、SR(c)和JF-5(d)作用下砷形态含量堆叠图

Fig. 4 Stacking column of As(III) and As(V) release under the action of ultrapure water(a), *T. f.*(b), SR(c) and JF-5(d)

加。雄黄矿与雌黄矿砷形态对比分析可看出, 1.5 h 雌黄矿中 As(III) 占总砷的 87%, 雄黄矿则是 42%; 到 168 h 雌黄矿中 As(III) 占总砷的 47%, 雄黄矿中 As(III) 仅占总砷的 8%, 这表明 *T. f* 对雄黄矿中 As(III) 的氧化效果最好。就 *T. f* 作用于含砷夹矸尾矿的砷形态分析显示, 它能够有效破坏矿物中 As(III) 的稳定性, 氧化菌在氧化 As(III) 的同时也在很大程度上加速了 As(III) 的析出。去离子水作用下, 雄黄矿和雌黄矿在 168 h 内, As(III) 几乎占主要形态, 证实了 *T. f* 氧化 As(III) 的能力更强。

还原型微生物在厌氧条件下影响砷在水体中的迁移和价态变化。SR 利用含砷尾矿亲硫的性质进行将砷释出及将 As(V) 还原成 As(III), JF-5 则通过铁离子转换来置换还原 As(III)。对比 SR 与 JF-5 作用于尾矿后释出液中的 As(III) 浓度, 很容易看出 SR 还原 As(III) 的效果远远超过 JF-5。但是, As(III) 的毒性是 As(V) 的 60 倍, 在还原条件下处理含砷废水时, 明显 JF-5 更有利于稳定 As(V), 危害更小。SR 和 JF-5 作用于 4 种尾矿的砷形态分析见图 4c、4d, 在生物还原作用下, 4 种尾矿释出液中 As(III) 占绝对主导地位。释出液中砷价态转化随着时间的变化并不一致, 同一含砷尾矿不同生物还原菌作用下砷释出液中 As(III) 含量随时间变化也不一致, 但是它们整体上利用含砷尾矿的亲硫以及噬铁特性进行了 As(III) 的置换, 出现不一致的原因一方面尾矿自身复杂且不一致, 另一方面是还原机理(亲硫或噬铁)不一致, 可能还附有还原作用下吸附着在固体介质上的无定形氧化物上的砷或者含砷沉积物中的砷。无论是 SR 作用下还是 JF-5 作用下, 尾矿在 1.5、96 和 168 h 释出液中 As(III) 浓度一直在上逐渐上升的是雌黄矿, 这表明雌黄矿对于生物还原最敏感; 雌黄矿的砷释出行为在还原作用下具有连贯性, 可能是生物还原菌在雌黄矿还原 As(III) 中占控制地位。与还原理论相悖的是, 与 1.5 h 释出液中 As(III) 浓度相比, SR 作用下含砷夹矸尾矿在 96 h 和 168 h 释出液中 As(III) 浓度均在下降, 与此同时 As(V) 浓度还有小幅度的上升。

3 结论

(1) 氧化微生物 *T. f* 作用下, 除次生含砷矿物释砷递减外, 雄黄矿、雌黄矿和含砷夹矸尾矿释砷都在增长; 自 6 h 起砷释放效果雌黄矿 > 次生含砷尾矿

> 雄黄矿 > 含砷夹矸尾矿; As(V) 的释放占比为雄黄矿 > 含砷夹矸尾矿 > 次生含砷尾矿 > 雌黄矿;

(2) 还原微生物作用下, SR 释砷效果比 JF-5 好; 24 h 后 SR 作用下释砷效果雌黄矿 > 含砷夹矸尾矿 > 雄黄矿, JF-5 作用下释砷效果雌黄矿 > 雄黄矿 > 含砷夹矸尾矿(次生含砷尾矿在释砷复杂, 48 h 释砷最少)。SR 作用下 As(III) 的释放占比为雌黄矿 > 含砷夹矸尾矿 > 雄黄矿 > 次生含砷尾矿; JF-5 作用下 As(III) 的释放占比为含砷夹矸尾矿 > 雌黄矿 > 次生含砷尾矿 > 雄黄矿;

(3) 雌黄矿在氧化、还原生物作用下释砷对环境的威胁大于雄黄矿; 含砷夹矸尾矿在氧化、还原生物作用下释砷对环境的威胁大于次生含砷尾矿; 雌黄矿在氧化、还原生物作用下释砷对环境的威胁大于含砷夹矸尾矿。

References

- Fan Lijun, Zhao Fenghua, Liu Jing, *et al.* 2018. Dissolution of realgar by *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the presence and absence of zero valent iron: Implications for remediation of iron-deficient realgar tailings[J]. *Chemosphere*, 209: 381 ~ 391.
- Gu Guohua, Sun Xiaojun, Hu Keting, *et al.* 2012. Electrochemical oxidation behavior of pyrite bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(5): 1 250 ~ 1 254(in Chinese with English abstract).
- Harrington J M, Fendorf S E and Rosenzweig R F. 1998. Biotic generation of arsenic(III) in metal(loid)-contaminated freshwater lake sediments [J]. *Environmental Science & Technology*, 32(16): 2 425 ~ 2 430.
- He Lile, Zhou Lei, Zhou Jimei, *et al.* 2017. The effect of bio-nano FeS coating layer on neutralization capability of limestone[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(1): 110 ~ 114(in Chinese with English abstract).
- Jong T and Parry D L. 2003. Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs[J]. *Water Research*, 37(14): 3 379 ~ 3 389.
- Kyoung-Woong K, Sang Woo L and Ji Hyun K. 2006. A survey of arsenic and other heavy metals in vegetation from markets or mine tailings [J]. *Journal of Environmental Sciences-China*, 18(2): 287 ~ 291.
- 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): 2 946 ~ 2 951(in Chinese with English abstract).

- Li Yuhu, Liu Zhihong, Zhao Zhongwei, *et al.* 2012. Determination of arsenic speciation in secondary zinc oxide and arsenic leachability[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22(5): 1 209 ~ 1 216.
- Muñoz O, Vélez D and Montoro R. 1999. Optimization of the solubilization extraction and determination of inorganic arsenic [As(III) + As(V)] in seafood products by acid digestion, solvent extraction and hydride generation atomic absorptions spectrometry[J]. Analyst, 124(4): 601 ~ 607.
- Lloyd J R, Islam F S, Gault A G, *et al.* 2004. Role of metal reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments[J]. Nature (London), 430(6 995): 68 ~ 71.
- George W, Rebok G W, Karlene B, *et al.* 2014. Ten-year effects of the advanced cognitive training for independent and vital elderly cognitive training trial on cognition and everyday functioning in older adults [J]. Journal of the American Geriatrics Society, 62(1): 16 ~ 24.
- Lucia R F, Moore S E, Reyes S A, *et al.* 2016. Arsenic remediation by formation of arsenic sulfide minerals in a continuous anaerobic bioreactor[J]. Biotechnology & Bioengineering, 113(3): 522 ~ 530.
- Shi Rong, Jia Yongfeng, Wang Chengzhi, *et al.* 2009. Effect of dissolved organic acids on arsenate adsorption-desorption onto Soil Mineral[J]. Chinese Journal of Soil Science, 40(4): 761 ~ 766 (in Chinese with English abstract).
- Wang J, Zhu S, Zhang Y S, *et al.* 2014. Bioleaching of low-grade copper sulfide ores by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*[J]. Journal of Central South University, 21(2): 728 ~ 734.
- Yang Fen, Zhu Xiaodong, Wei Chaoyang, *et al.* 2015. An overview on the process and mechanism of arsenic transformation and transportation in aquatic environment[J]. Chinese Journal of Ecology, 34(5): 1 448 ~ 1 455 (in Chinese with English abstract).
- Yang Tingting, Bai Yaohui, Liang Jinsong, *et al.* 2016. Competitive microbial oxidation and reduction of arsenic [J]. Environmental Science, 37(2): 609 ~ 614 (in Chinese with English abstract).
- Yao Jing, Xu Wenjing and Li Hongyu. 2005. Transportation characterization of copper ion in adapted *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 15 (12): 2 009 ~ 2 015 (in Chinese with English abstract).
- Yue Tingting, Zhou Jimei, Zhou Lei, *et al.* 2018. Arsenic release behavior in the process of interaction between acidophilic iron-reducing bacteria and biological oxidized arsenopyrite products[J]. Acta Mineralogica Sinica, 39(5): 579 ~ 585 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Xuexia, Jia Yongfeng, Chen Liang, *et al.* 2009. Arsenate reduction characteristic sand diversity analysis of arsenic-reducing bacteria enriched from an arsenic contaminated soil[J]. Chinese Journal of Ecology, 28 (1): 64 ~ 69 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Weiwei, Li Chao and Li Dongwei. 2011. Heavy metals leaching experiment from the pyritic tailings by the T. F. and T. T bacteria [A]. International Forum on Pollution Site Repair Industry and 9th Annual Meeting of Chongqing Society of Environmental Science. Study on The Contaminated Sites Remediation Technology [C] (in English with Chinese abstract).
- Zhao Yonghong, Zhang Jing, Zhou Dan, *et al.* 2013. Diversity analysis of arsenic resistance genes in *Acidithiobacillus* genus [J]. Ecology and Environmental Sciences, 22(7): 1 141 ~ 1 147 (in Chinese with English abstract).
- Zhou Lixiang. 2008. Biogenic iron oxyhydroxide and iron oxyhydroxide occurring in a cid mine drainage and their environmental engineering implications [J]. Earth Science Frontiers, 15(6): 74 ~ 82 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 顾幅华, 孙小俊, 胡可婷, 等. 2012. 氧化亚铁硫杆菌浸矿体系中黄铁矿的电化学行为[J]. 中国有色金属协会, 22(5): 1 250 ~ 1 254.
- 何立乐, 周磊, 周继梅, 等. 2017. 生物纳米 FeS 包覆层对灰岩中和能力的影响[J]. 岩石矿物学杂志, 36(1): 110 ~ 114.
- 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.
- 石荣, 贾永锋, 王承智, 等. 2009. 溶解性有机酸对砷在土壤矿物质表面吸附-解吸行为的影响[J]. 土壤通报, 40(4): 761 ~ 766.
- 杨芬, 朱晓东, 韦朝阳. 2015. 陆地水环境中砷的迁移转化[J]. 生态学杂志, 34(5): 1 448 ~ 1 455.
- 杨婷婷, 柏耀辉, 梁金松, 等. 2016. 微生物对砷的氧化还原竞争 [J]. 环境科学, 37 (2): 609 ~ 614.
- 姚静, 徐文静, 李红玉. 2005. 氧化亚铁硫杆菌驯化菌株的铜离子运输特性[J]. 中国有色金属学报, 15(12): 2 009 ~ 2 015.
- 岳亭亭, 周继梅, 周磊, 等. 2018. 嗜酸铁还原菌与生物氧化毒砂产物作用过程中砷释放行为[J]. 矿物学报, 38(5): 579 ~ 585.
- 张雪霞, 贾永锋, 陈亮, 等. 2009. 砷还原菌群对砷的还原作用及菌群的多样性分析[J]. 生态学杂志, 28(1): 1 141 ~ 1 147.
- 赵永红, 张静, 周丹, 等. 2013. 嗜酸硫杆菌 *Acidithiobacillus* 抗砷基因多样性分析[J]. 生态环境学报, 22(7): 1 141 ~ 1 147.
- 周立祥. 2008. 酸性矿山废水中生物成因次生高铁矿物的形成及环境工程意义[J]. 地学前缘, 15(6): 74 ~ 82.