

# 生物纳米 FeS 包覆层对灰岩中和能力的影响

何立乐, 周磊, 周继梅, 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)

**摘要:** 本文采用硫酸盐还原菌(SRB)和嗜酸铁还原菌(JF-5)合成纳米 FeS, 并将其包覆在灰岩表面, 采用溶解动力学实验研究了不同纳米 FeS 包覆层对灰岩溶解和中和能力的影响。结果表明, X 射线衍射表面包覆层矿物为纳米的四方硫铁矿, 光电子能谱(XPS)结果进一步显示包覆层中 Fe 的价态为 +2, S 的价态为 -2; 包覆层对灰岩的溶解有明显的钝化影响, 中和能力随厚度的增加而降低, 最厚包覆层的存在能够使最终中和 pH 值降低 1.5 个单位。利用 Frick 第一定律推导了包覆层存在下灰岩的溶解过程公式, 建立了包覆层溶解动态模型。

**关键词:** 生物 FeS; 灰岩溶解; 中和能力

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2017)01-110-05

## The effect of bio-nano FeS coating layer on neutralization capability of limestone

HE Li-le, ZHOU Lei, ZHOU Ji-mei and LIU Jing

(Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycle of Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

**Abstract:** Desulfovibrio vlugaris miyazaki SRB and Acidiphilum cryptum JF-5 are two common reductive microorganisms in the wastewater and sediments of acid mines. The two bacteria were used to synthesize the nano FeS and coat it on the surface of limestone. Dissolution kinetics experiments were conducted to investigate the influence of different nanometer FeS cladding layers on limestone dissolution and neutralization capacity, and dissolving model was set up based on the Frick's first law. The result of X-ray diffraction of coating layer on limestone surface indicates that it is mackinawite. The photoelectron spectroscopy (XPS) result further shows that the valence of Fe in coating layer is +2, and S valence is -2, the coating layer has obvious passive effect on the dissolution of limestone, the neutralization capability decreases with the increase of the layer's thickness, and the existence of the thick coating layer can make the final pH decrease to 1.5 pH compared with the final pH 6.5 of pristine limestone. The dissolution behavior of limestone in the presence of the coated mackinawite can be described as  $n_{Ca, sol} = At^{1/2} - n_{Ca, grp}$ , in which  $n_{Ca, grp}$  value could represent the amount of secondary  $CaSO_4$  formed on the surface.

**Key words:** bio-FeS; limestone dissolution; neutralization capability

**Fund support:** National Natural Science Foundation of China (41372051)

灰岩的主要成分为  $CaCO_3$ , 它的溶解能释放  $CO_3^{2-}$  和  $Ca^{2+}$ , 在  $CO_3^{2-}$  的水解作用下中和  $H^+$ , 因此灰岩常作为中和剂广泛运用于矿山酸性排水(acid mine drainage, 简称 AMD。Cravotta and Trahan,

1999; Hammarstrom *et al.*, 2003), 同时用于可渗透性活性障(permeable reactive barrier, 简称 PRB)中作为介质材料来处理酸性地下水(Gibert *et al.*, 2010)。已有研究表明灰岩对矿山酸性排水中的重金

收稿日期: 2016-08-04; 接受日期: 2016-11-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41372051)

作者简介: 何立乐(1990-), 男, 汉族, 在读硕士研究生; 通讯作者: 刘璟(1982-), 男, 副教授, E-mail: liujing-vip@163.com。

属和其他非金属离子的吸附能力很低,目前主要采用矿物表面增加次生金属氧化物,诸如 Fe、Mn 氧化物或氢氧化层(Dang *et al.*, 2016),来提高灰岩的吸附能力。

生物矿化是一种低成本的潜在的包覆技术。其中,硫酸盐还原菌(SRB)是一类利用硫酸盐或其他硫化物作为电子受体来还原有机物质的厌氧菌,代谢过程中还原  $\text{SO}_4^{2-}$  为  $\text{S}^{2-}$  (Zhang and Wang, 2016),运用 SBR 处理矿山酸性排水中重金属(如 Fe、Zn、Cu、Cd)具有显著成效(Zhang and Wang, 2016);嗜酸铁还原菌 JF-5 也是严格厌氧型微生物,代谢过程中还原  $\text{Fe}^{3+}$  为  $\text{Fe}^{2+}$  (González *et al.*, 2015),它在还原 Fe(III)时可以氧化降解有机物,因此在污染环境修复中具有积极的作用(González *et al.*, 2015)。此外,FeS 对常见有害离子(如 U、Hg、As、Sb、Cr)具有较强的吸附能力(Han Y S *et al.*, 2011; Han D S *et al.*, 2014; Liu *et al.*, 2016),这对于处理矿山酸性排水中的有害离子具有重要意义(Han Y S *et al.*, 2013)。利用上述两种细菌可以在灰岩表面形成纳米 FeS 包覆层,进而增加基质表面积并提高其吸附性能。

然而这种包覆层的存在,也会对灰岩的溶解产生影响,目前对这方面的研究很欠缺。本次研究通过两种微生物建立纳米 FeS 包覆层,利用 X 射线衍射和光电子能谱进行表征,并以此开展包覆层对灰岩溶解影响的研究,采用 Frick 第一定律对溶解过程进行描述,深入系统地讨论 FeS 包覆层对灰岩中和能力的影响。

## 1 材料和仪器

### 1.1 实验材料

灰岩取自四川省嘉陵江二叠系底层,形态均一,属微晶岩类,主要成分为  $\text{CaCO}_3$ , 含少量  $\text{MgCO}_4$ 、SRB 和 JF-5 菌体。

### 1.2 实验仪器

主要实验仪器为自动电位滴定仪(METTLER TOLEDO T50)、ICP-AES(iCAP6500, 美国 Thermofisher 公司)、XPS(ESCALAB 250)、磁力搅拌器(85-2 型)、离心机(TGL-16G)、高温高压灭菌锅(MLS-3780)、厌氧培养箱(YQX-II 型,博泰)、恒温培养箱(SPX-250B)、真空干燥机(LABCONCO)。

### 1.3 SRB 和 JF-5 的培养

#### 1.3.1 SRB 培养基的配制和菌体接种

分别称取 0.5 g  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ 、1 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、2 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 、2 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 、2 g 乳酸钠、1 g 酵母膏定容于 1 000 mL 超纯水中,高温高压灭菌 4 h 后,再称取 0.1 g 抗坏血酸溶于其中,即培养基配制完成。

菌体接种:取两离心管 SRB 菌液各 50 mL,置于离心机对称放置,分离菌体 10 min,设置离心机参数:  $10^\circ\text{C}$ 、10 000 r/min。分离完成后,明显看到离心管底部菌落沉淀。倒掉上清液,用移液枪抽取适量新配制的 SRB 培养基冲离溶解分离得到的菌落,加入到新配制的培养基中,再将该培养基置于厌氧培养箱中进行厌氧处理(真空泵抽 1 次,释放氮气 1 次,循环 3 次),封盖后,置于  $30^\circ\text{C}$  的恒温培养箱中 7 d,打开有浓烈的臭鸡蛋气味即培养完成。

#### 1.3.2 JF-5 培养基的配制和菌体接种

溶液①的配制:称取胰酶大豆肉汤(Tryptone soya broth, TSB)0.5 g 至 917 mL 去离子水中,混合均匀后,用 3 M 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节 pH 值至 2.3,高温高压灭菌;溶液②的配制:称取 18.016 g 葡萄糖溶解并定容在 100 mL 去离子水中,再经  $0.2 \mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤灭菌;溶液③的配制:称取 19.995 g  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  至 70 mL 厌氧去离子水中,用磁力搅拌器使硫酸铁完全溶解后,用 3 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  调节溶液 pH 值至 1.7,并用厌氧去离子水定容溶液体积至 100 mL,再经  $0.2 \mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤灭菌;溶液④的配制:将 100 mg 维生素 B12、80 mg p-氨基酸、20 mg D-生物素、200 mg 烟酸、100 mg Ca-D-泛酸酯、200 mg 盐酸硫胺素和 300 mg 盐酸吡哆胺溶解并定容于 1 L 去离子水中,后经  $0.2 \mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤灭菌储存在  $4^\circ\text{C}$  的阴暗处;溶液⑤的配制:将 1 500 mg  $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  溶解于 10 mL 25% 的 HCl 溶液中,然后再向该溶液中添加 0.5 g NaOH、3 mg  $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ 、4 mg  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 、70 mg  $\text{ZnCl}_2$ 、100 mg  $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ 、190 mg  $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、2 mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 、24 mg  $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 、36 mg  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  和 6 mg  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,用去离子水使溶液定容于 1 L 容量瓶中,最后高温高压灭菌。上述 5 种溶液配制完成后,分别取 10 mL 溶液②、70 mL 溶液③、0.5 mL 溶液④和 0.5 mL 溶液⑤加入溶液①中,混合均匀即培养基配制完成。

菌体接种:取两离心管 JF-5 菌液各 50 mL 于离

心管中,置于离心机对称放置,分离菌体 10 min,设置离心机参数为 10℃、10 000 r/min。分离完成后,明显看到离心管底部菌落沉淀。倒掉上清液,用移液枪抽取适量新配制的 JF-5 培养基溶液冲离溶解分离得到的菌落,加入到新配制的培养基中,再将该培养基置于厌氧培养箱中进行厌氧处理(真空泵抽 1 次,释放氮气 1 次,循环 3 次),封盖后,置于 30℃ 的恒温培养箱中 7 d,明显观察到溶液颜色变白即培养完成。

## 2 包覆溶解实验方法

分别称取 10 g 灰岩置于两个 50 mL 的取样管中,取 5 mL JF-5 分别加入两个样管中,再加入 SRB 至 50 mL,这样确保了足够的  $S^{2-}$  与全部  $Fe^{2+}$  相结合。包覆时间分别为 3 天和 7 天,且每天倒置样管一次,以保证均匀包覆。包覆完成后,用针管抽除上清液,再把包覆灰岩固体与 1 000 mL、pH=2 的去氧超纯水(加背景电解质 0.01 mol/L  $NaNO_3$ , pH 值用浓硫酸调节为 2)混合,用磁力搅拌器以持续稳定转速(转速为 250 r/min, 25℃)连续搅拌 4 h,溶液的 pH 值变化采用自动电位滴定仪(METTLER TOLEDO T50)在线测定,设定数据每隔 2 min(120 s)收集一次。自搅拌开始计时,用移液管每 10 min(600 s)、30 min(1 800 s)、60 min(3 600 s)、120 min(7 200 s)、180 min(10 800 s)、240 min(14 400 s) 间隔取样 5 mL,并用电感耦合等离子质谱(ICP-OES)测试 Ca、Mg、Fe 含量。另做纯灰岩的溶解实验进行对照,即无 FeS 包覆,实验过程同上。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 生物 FeS 的 XRD 和 XPS 分析

取适量 JF-5 和 SRB 已完全还原的菌液混合密封,很快产生 FeS 黑色沉淀,经真空干燥后即刻做 XRD 和 XPS 分析。图 1a 是生物 FeS 的 XRD 图谱,结果显示其主要成分为四方硫铁矿( $FeS_2$ )。其中,针铁矿物相的存在是因为在 JF-5 还原过程中, $Fe^{3+}$  发生水解而产生的共生产物。而 U(未知物)是笔者通过 XRD 数据库(矿物和晶体)比对并未查到准确和令人信服的对应该物质,因此仅标示为未知物。经 XPS 分析分别得到  $Fe^{2+}$  和  $S^{2-}$  的峰位,如图 1b、图 1c 所示。由图 1b 可以看出, $Fe^{2+}$  峰位很好的拟合在 706.9 eV,与 Harmer 等(2004)所做的黄铁矿( $FeS_2$ )中  $Fe(2p)$  光谱 707 eV 基本一致,并且和 Renock 等(2009)对于  $Fe_nS_m$  所做 XPS 中  $Fe(II)-S$  峰位在 707 eV 相吻合。同时,从图 1b 明显看到峰位在 710.6 eV 和 711.0 eV 的  $Fe^{3+}$  峰强较大,这是因为 FeS 表面极易氧化的缘故(Harmer and Nesbitt, 2004),图 1c 得到  $S^{2-}$  的峰位很好的拟合在 160.7 eV 和 161 eV,与 Jeong 等(2010)研究得到 FeS XPS  $S(2p)S^{2-}$  的峰位在 160.4 eV 和 161.1 eV 相一致。因此,生物 FeS 的  $Fe^{2+}$  和  $S^{2-}$  应分别为 JF-5 和 SRB 还原得到。

### 3.2 FeS 包覆层对灰岩溶解过程的影响

#### 3.2.1 包覆灰岩溶解的 pH 值变化

灰岩的主要成分为  $CaCO_3$ , 它的中和性的体现是  $CO_3^{2-}$  的水解,如式(1), $HCO_3^-$  再次水解释放  $CO_2$ 。而生物纳米 FeS 包覆层会对灰岩的溶解产生

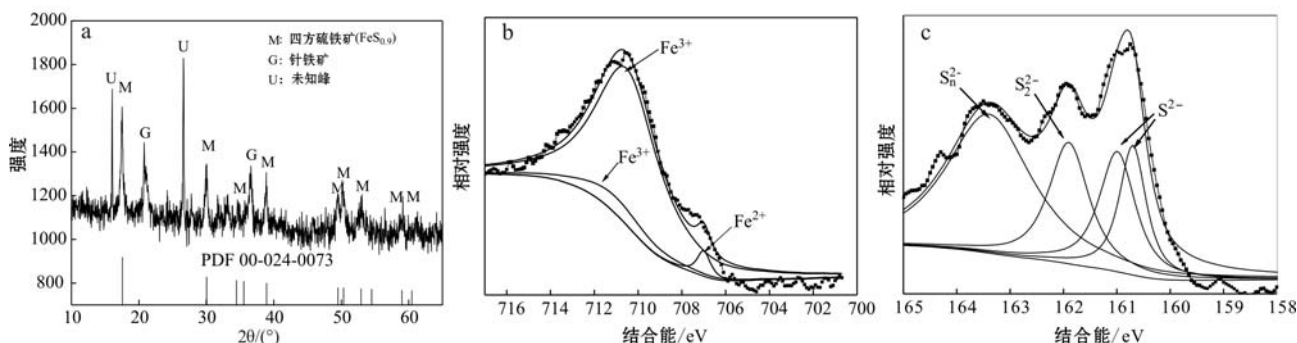


图 1 生物纳米 FeS 的 XRD(a)、Fe(2p)(b)和 S(2p)(c) XPS 分析

Fig. 1 XRD (a), Fe(2p) XPS (b) and S(2p) XPS (c) analyses of bio-nano FeS

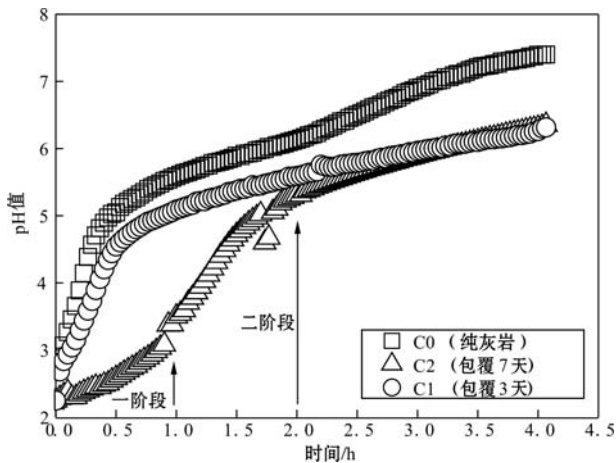


图 2 生物纳米 FeS 包覆层灰岩对中和能力的影响  
Fig. 2 Effect of bio-nano-FeS coating layer on neutralization capability of limestone

影响,并且会对溶解后的中和性产生影响。图 2 给出了生物纳米 FeS 包覆灰岩和纯灰岩溶解时的 pH 值变化,可以看出,与纯灰岩(C0)相比,包覆灰岩(C1 和 C2)的 pH 值随时间变化增加明显缓慢,并且,2 h 之后,C0 的最终 pH 值为 6.4,而 C1、C2 分别为 5.0、4.8,这说明 FeS 包覆层对灰岩的溶解产生了阻滞作用从而导致包覆灰岩的 pH 值平均下降了 1.5 个单位。随着溶解的进行,包覆层也发生变化,而随着包覆时间的不同,对灰岩溶解的阻滞效果也显得不同。在 2 h 之前,C2 和 C1 溶解性能的巨大差异是前者的 pH 值远低于后者,这说明包覆时间也影响包覆层对灰岩溶解的阻滞作用,且包覆时间越久,对灰岩溶解的阻滞作用越强。

### 3.2.2 包覆灰岩溶解的 Fe 的变化

生物纳米 FeS 包覆灰岩的溶解过程中,FeS 包覆层随着溶解的进行也发生着变化。图 3 是溶解过程中溶液中 Fe 随时间的变化,由图 3 可以看出,C1 和 C2 在 2 h 之前的 Fe 含量均为先上升后下降,而 2 h 之后,溶液中的 Fe 含量均为零,其中 C1 在 1 h 后的 Fe 含量已降为零。这说明 FeS 包覆灰岩在溶解实验过程中经历了两种变化:一种是 FeS 的溶解与再沉淀,另一种是灰岩的溶解变化。因此,本文根据铁浓度的变化把 FeS 包覆灰岩的溶解分为两个阶段:第一阶段是 FeS 包覆层的溶解阶段,第二阶段是次生铁系矿物的形成阶段。

图 2 中 C2 的数据显示,在 0~1 h 期间的 pH 值上升非常缓慢,图 3 中与此同时的 Fe 的浓度上升很快,因此,FeS 包覆灰岩溶解的第一阶段发生在溶解

进行的前 1 h。FeS 包覆层溶解,灰岩的溶解由缓慢到快,在 1~2 h 期间,尽管 C2 的 pH 值较快增长,但是它的增长速率却在明显下降,图 3 中与此同时的 Fe 的浓度下降很快说明次生铁矿物在形成,次生铁矿物的形成也可以包覆在灰岩表面再次阻滞灰岩的溶解,因此,FeS 包覆灰岩溶解的第二阶段发生在溶解进行的 1~2 h。如式(2)所示,形成的次生 Fe 系物会附着在灰岩表面。因此,包覆灰岩溶解的第二阶段同时又是次生 Fe 系物的形成阶段。

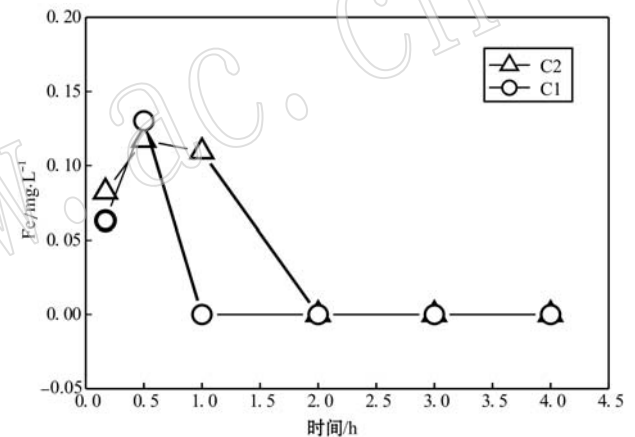
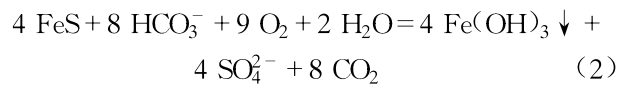
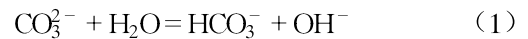


图 3 溶解过程中溶液中 Fe 随时间的变化  
Fig. 3 Time courses of Fe concentrations in the dissolution test

### 3.3 纳米 FeS 包覆灰岩的溶解动力学模型

根据 Frick 第一定律,在纯灰岩和包覆灰岩的溶解中, $\text{Ca}^{2+}$  的浓度在逐渐增加,运用公式描述为:

$$J = -DC_B/x \quad (4)$$

其中, $J$  是溶解过程中灰岩单位面积的元素扩散通量( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ), $D$  是分子扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ ), $C_B$  是  $\text{Ca}^{2+}$  体积浓度( $\text{kg}/\text{m}^3$ ), $x$  是灰岩表面包覆层(FeS 或次生矿物)的厚度( $\text{m}$ )。灰岩溶解过程中 FeS 包覆层或二次矿化膜层会阻滞 Ca 的释放,所以,包覆层的厚度与灰岩所释放的钙、石膏、次生矿物、灰岩裸露区域及包覆层的摩尔体积紧密相关。通过对公式(4)的常数代换和单位换算,最终得到溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  的量表达式为:

$$n_{\text{Ca}, \text{sol}} = At^{1/2} - n_{\text{Ca}, \text{gyp}} \quad (5)$$

其中, $A$  为自定义常数, $n_{\text{Ca}, \text{sol}}$  为溶液中钙的量( $\text{mg}$ ), $n_{\text{Ca}, \text{gyp}}$  为沉淀钙的量( $\text{mg}$ ), $t$  为时间( $\text{h}$ )。那么残留

在溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  (mg/L) 就可以根据公式(5)估算并绘出相应变化图, 并且包覆灰岩的溶解动力学模型也相应建立。图4是纯灰岩和包覆灰岩的溶解动力学模型, 溶解中  $\text{Ca}^{2+}$  的相关数据变化均通过上述模型来进行描述, 相关系数均高于 0.90。据模型计算得到  $n_{\text{Ca, gyp}}$  分别为  $n_{\text{C0}} = 19.5 \text{ mg}$ 、 $n_{\text{C1}} = 11.3 \text{ mg}$ 、 $n_{\text{C2}} = 16.8 \text{ mg}$ 。显然包覆灰岩溶解所释放 Ca 的量明显低于纯灰岩溶解中 Ca 的释放, 且 Ca 也以沉淀形式存在。因此, 包覆灰岩溶解的第二阶段产生  $\text{Ca}^{2+}$  可能形成次生 Ca 矿物沉淀  $\text{CaSO}_4$  (如式 3), 而次生 Ca 矿物的形成也能附着在灰岩表面, 进一步加强对灰岩溶解的阻滞作用。

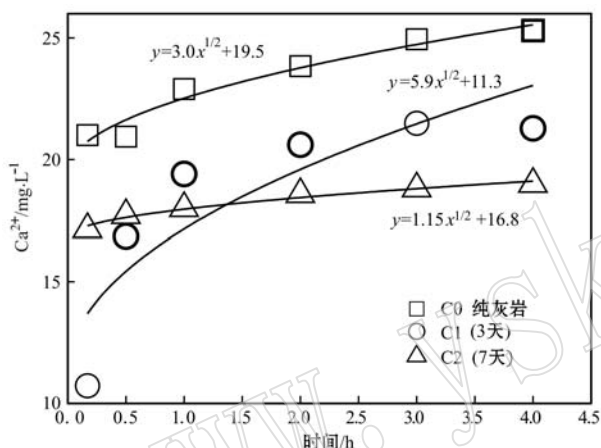


图4  $\text{Ca}^{2+}$  在溶液中释放的动态模型

Fig. 4 The dynamic model of the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in the dissolved liquid

## 4 结论

本次通过硫酸盐还原菌 SRB 和嗜酸铁还原菌 JF-5 生物合成了 FeS, 并将其包覆在灰岩表面, 拟在后期增加灰岩的吸附性能, 目前获得如下前期结论:

(1) FeS 包覆灰岩溶解过程中, 纯灰岩、包覆 2 d 和包覆 7 d 的 pH 值分别为 6.4、5.0、4.7, 说明生物 FeS 包覆层能明显阻滞灰岩的溶解, 并能使最终 pH 值降低约 1.5 个单位。

(2) 不同包覆层厚度对灰岩溶解的初始阻滞能力不同, 包覆溶解 1 h 的 C1 (包覆 3 天) 和 C2 (包覆 7 天) pH 值分别为 3 和 5, 说明包覆层发育越厚对灰岩溶解的阻滞能力越强。

(3) 根据 Frick 第一定律, 生物 FeS 包覆灰岩的溶解模型可用公式  $n_{\text{Ca, sol}} = At^{1/2} - n_{\text{Ca, gyp}}$  进行描述, 并得出次生 Ca 矿物沉淀的量  $n_{\text{Ca, gyp}}$  值分别为

$n_{\text{C0}} = 19.5 \text{ mg}$ 、 $n_{\text{C1}} = 11.3 \text{ mg}$ 、 $n_{\text{C2}} = 16.8 \text{ mg}$ 。

(4) 综合包覆溶解模型发现生物 FeS 包覆灰岩的溶解主要由两个阶段组成: 第一阶段 (0~1 h) 主要是 FeS 包覆层的阻滞作用, 且阻滞作用随着溶解的进行而递减; 第二阶段 (1~2 h) 是 Fe、Ca 系次生矿物对灰岩溶解的阻滞作用, 且阻滞作用随着溶解的进行而递增。

## References

- Cravotta Iii C A and Trahan M K. 1999. Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage [J]. *Applied Geochemistry*, 14 (5): 581~606.
- Dang T D, Banerjee A N, Tran Q T, *et al.* 2016. Fast degradation of dyes in water using manganese-oxide-coated diatomite for environmental remediation [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 98: 50~58.
- Gibert O, De P J, Cortina J L, *et al.* 2010. In situ removal of arsenic from groundwater by using permeable reactive barriers of organic matter/limestone/zero-valent iron mixtures [J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 32 (4): 373~378.
- González E, Espada A, Muñoz J Á, *et al.* 2015. Reductive dissolution of magnetite and jarosite by *Acidiphilium cryptum* JF-5 [J]. *Hydrometallurgy*, 157: 292~297.
- Hammarstrom J M, Sibrell P L and Belkin H E. 2003. Characterization of limestone reacted with acid-mine drainage in a pulsed limestone bed treatment system at the Friendship Hill National Historical Site, Pennsylvania, USA [J]. *Applied Geochemistry*, 18(11): 1705~1721.
- Han D S, Orillano M, Khodary A, *et al.* 2014. Reactive iron sulfide (FeS)-supported ultrafiltration for removal of mercury [Hg(II)] from water [J]. *Water Research*, 53: 310~321.
- Han Y S, Demond A H and Hayes K F. 2013. Impact of dissolved silica on arsenite removal by nano-particulate FeS and FeS-coated sand [J]. *Chemosphere*, 92 (4): 477~481.
- Han Y S, Gallegos T J, Demond A H, *et al.* 2011. FeS-coated sand for removal of arsenic (III) under anaerobic conditions in permeable reactive barriers [J]. *Water Research*, 45(2): 593~604.
- Harmer S and Nesbitt H. 2004. Stabilization of pyrite (FeS<sub>2</sub>), marcasite (FeS<sub>2</sub>), arsenopyrite (FeAsS) and loellingite (FeAs<sub>2</sub>) surfaces by polymerization and auto-redox reactions [J]. *Surface Science*, 564 (3): 38~52.
- Jeong H Y, Han Y S, Park S W, *et al.* 2010. Aerobic oxidation of mackinawite (FeS) and its environmental implication for arsenic mobilization [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74 (11): 3182~3198.
- Liu R, Yang Z, He Z, *et al.* 2016. Treatment of strongly acidic wastewater with high arsenic concentrations by ferrous sulfide (FeS): Inhibitive effects of S(0)-enriched surfaces [J]. *Chemical Engineering Journal*, 304: 986~992.
- Renock D, Gallegos T, Utsunomiya S, *et al.* 2009. Chemical and structural characterization of As immobilization by nanoparticles of mackinawite (FeS<sub>m</sub>) [J]. *Chemical Geology*, 268(1): 116~125.
- Zhang M and Wang H. 2016. Preparation of immobilized sulfate reducing bacteria (SRB) granules for effective bioremediation of acid mine drainage and bacterial community analysis [J]. *Minerals Engineering*, 92: 63~71.