doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.04.013

外源硫和 Fe^{3+} 对低硫铀矿生物浸出的影响

王世俊[1,2],周仲魁[1,2],葛玉波[1,2],孙占学[1,2],王丝雨[1,2]

(1. 东华理工大学 核资源与环境国家重点实验室,南昌 330013;
2. 东华理工大学 水资源与环境工程学院,南昌 330013)

摘要:针对铁、硫含量较低的铀矿,采用外源添加不同浓度的 Fe^{3+} 及单质硫的方法强化铀矿生物浸出,研究外源 Fe^{3+}、单质硫对浸出体系中 pH、氧化还原电位值 *Eh*、铁离子浓度、铀浓度的影响。结果表明,Fe^{3+} 初始浓度分别为 0、1、2、3 和 4 g/L 时,铀浸出率分别为 81.85%、92.61%、89.15%、86.28% 和 86.09%,Fe^{3+} 浓度为 1 g/L 时浸出铀浓度最大,不同初始浓度的 Fe^{3+} 对铀矿浸出具有显著影响。在 2 g/L Fe^{3+} 体系中,添加 2 g/L 单质硫与未添加单质硫相比,pH 上升较慢,铀浸出率提高 1.63 个百分点;SEM-EDS 分析表明,与原矿相比,铁体系中矿物表面粗糙且矿石结构疏散,矿石颗粒比表面积增加,浸出渣样中伴随黄钾铁矾等沉淀的产生,添加 2 g/L 单质硫的体系中黄钾铁矾显著降低。

关键词:低硫铀矿;生物浸出;Fe^{3+} 浓度;单质硫

中图分类号:TL212.1+2 **文献标志码**:A **文章编号**:1007-7545(2021)04-0076-08

Influence of Exogenous Sulfur and Fe^{3+} on Bioleaching of Low-sulfur Uranium Ore

WANG Shi-jun[1,2], ZHOU Zhong-kui[1,2], GE Yu-bo[1,2], SUN Zhan-xue[1,2], WANG Si-yu[1,2]

(1. State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, China;
2. School of Water Resources and Environmental Engineering, East China University of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: In order to enhance uranium bioleaching of low-iron and low-sulfur uranium ore, adding different concentrations of Fe^{3+} and elemental sulfur was applied to improve uranium bioleaching rate. Effects of different concentrations of Fe^{3+} and elemental sulfur on pH value, *Eh* value, Fe^{3+} concentration, and uranium concentration during uranium leaching were investigated. The results show that different initial concentration of Fe^{3+} has a significant impact on uranium leaching rate. Uranium leaching rate is 81.85%, 92.61%, 89.15%, 86.28% and 86.09% respectively with 0 g/L, 1, 2, 3 and 4 g/L Fe^{3+} addition. The optimum uranium leaching condition is 1 g/L of Fe^{3+} addition. Furthermore, in 2 g/L Fe^{3+} system, pH value of 2 g/L elemental sulfur system rises slower than that without elemental sulfur. Leaching rate of uranium in elemental sulfur system obviously rises by 1.63 percent points. SEM-EDS analysis show that specific surface area of ore particles rises due to rough surface of mineral and evacuation of ore structure after bioleaching. Jarosite precipitation is also found in leaching residue; however, jarosite precipitation on surface of uranium ore is obviously reduced in 2 g/L elemental sulfur system.

Key words: low-sulfur uranium; bioleaching; Fe^{3+} concentration; elemental sulfur

---

收稿日期:2020-11-04

基金项目:国防基础科研计划资助项目(JCKY2019401D003)

作者简介:王世俊(1996-),男,安徽阜阳人,硕士研究生;**通信作者**:周仲魁(1980-),男,广西桂林人,博士,副教授,硕士生导师

铀是重要的战略放射性核素和核能燃料[1-2]，含量较丰富的^{235}U主要用于核能发电和核武库；贫化铀多用于飞行器的配重块、工业用放射造影器材的屏蔽物或放射性物质使用的货箱，军事上也常被用作弹药穿甲弹[3]。此外，铀在科研、医疗等领域也得到广泛应用，促使全球铀资源需求量快速增加[2,4-5]。传统上的浸铀工艺如酸浸、碱浸等技术要求较高、浸出率低、成本高和对环境威胁较大[6]，微生物湿法冶金技术因其具有资源利用率高、环境友好、能耗少、工艺简单等优点，广泛应用于金、铜、砷、铀等多种金属提取[7]。

微生物湿法冶金过程中核心问题集中在微生物与矿物的作用机理方面[8]。EHRLICH[9]提出微生物浸铀存在两种方式，包括间接作用和直接作用。在间接作用理论中，微生物通过氧化Fe^{2+}为Fe^{3+}来获取能量，所产生的Fe^{3+}可以氧化矿物中的目标金属，同时将矿物中的元素硫氧化产生硫酸，进一步侵蚀矿石。史维浚等[10]研究砂岩型铀矿溶质运移机理发现，当体系 pH 大于 2.5 时，溶液中 15% 的Fe^{3+}会发生吸附、水解和沉淀现象。直接作用是指微生物自身与矿物表面直接接触，产生某些酶与矿物发生反应，电子通过微生物经矿物传递给氧。

目前大多数学者认为，在微生物湿法冶金过程中肯定存在间接作用，但直接作用机理以及是否存在一直存在争议[11]。SAMPSON 等[12]研究中温嗜热菌对硫化矿的作用机理，测定了所有基质生长细胞的附着程度以及矿物质和细胞的接触角，发现每个中度嗜热菌株都对硫化物矿物表现出更大的附属力，证实了硫化物矿物的浸出是直接和间接机制的结合。孙文娟[13]研究单质硫、亚铁和浮选药剂对黄铜矿生物浸出机理发现，单独添加单质硫、亚铁和微生物时浸出过程都被抑制，且 *A. ferrooxidans* 在加药剂黄铜矿表面的吸附量是未加药剂的 20 倍，铜浸出率也高出 39.1%。其主要研究的是黄铜矿，在铀矿浸出领域内研究较少。

众多研究表明，微生物湿法冶金过程中Fe^{3+}浓度对浸出效果影响较大，但定量研究Fe^{3+}浓度和单质硫对微生物浸出铀的影响较少。为获得浸出最佳Fe^{3+}浓度，本研究开展室内摇瓶试验，研究不同浓度铁(Fe^{3+})和铁硫(Fe^{3+}、单质硫)浸出体系中 pH、*Eh*、铁离子浓度和铀浓度等关键特征参数变化，确定微生物浸出铀时Fe^{3+}的适宜浓度。结合扫描电镜(SEM-EDS)技术研究铀矿石微生物浸出前后的形貌特征变化，初步探究微生物对铀矿石的作用机理。研究结果可为强化微生物浸铀方面提供相关的理论依据。

1　材料与方法

1.1　试验矿样

试验矿样采自我国南方某铀矿。样品经机械破碎过筛至－74 μm，超声波洗涤后置于 60 ℃电热鼓风干燥箱(DHG-9070A)中烘干至恒重，自然冷却后保存于干燥器中备用。取部分铀矿样，采用 X 射线荧光光谱法(XRF)进行化学组分分析，分析结果(%)：U 0.813、SiO_2 84.98、CaO 0.71、MgO 0.30、MnO 0.05、Na_2O 0.08、Al_2O_3 6.57、Fe_2O_3 1.45、FeO 0.60、SO_3 0.25、S 0.10、C 0.10、CO_2 0.40。可见，试验矿样铀品位为 8.13‰，矿物成分以 SiO_2 为主，含量占 84.98%，铀矿石中硫、铁含量较低，分别为 0.1%、0.60%，这增加了微生物浸铀的难度。由背散射电子像(EPMA)可知，该铀矿样主要为沥青铀矿。

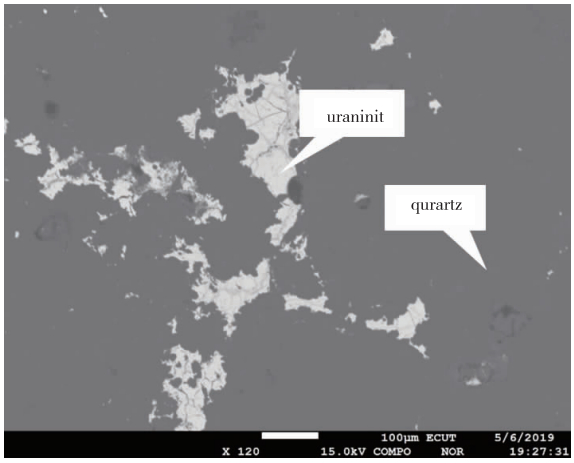


图 1　铀矿石背散射电子像(EPMA)

Fig. 1　EPMA back-scattered electron image in uranium ore samples

1.2　试验设备

主要设备：高压灭菌锅(LDZX-50KBS)、电热鼓风干燥箱(DHG-9070A)、恒温空气摇床(ZWYR-240)、灭菌操作台(SW-CJ-1FD)、扫描电镜(Nova Nano SEM 450)、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES，Agilent 5100)、pH 计(ST3100)、*Eh* 计(ST3100)。

1.3　试验菌种

试验选用菌种为嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*，*At. f*)。将保存于－80 ℃冰箱条件下的 *At. f* 菌进行复壮、连续培

养,菌种培养体系的初始 pH 为 1.80,以 20%接种量接入至 200 mL 体系的 9K 液体培养基中,连续培养至 *At. f* 菌能够在 24 h 左右时氧化 90%～95%的 5 g/L Fe^{2+}。9K 液体培养基组成及灭菌条件[14]如下:A 液($(NH_4)_2SO_4$ 3 g/L、KCl 0.1 g/L、K_2HPO_4 0.5 g/L、$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g/L、$Ca(NO_3)_2$ 0.01 g/L);B 液($FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 5 g/L)。其中 A 液采用 6 mol/L 的 H_2SO_4 调节 pH 至 1.80,高压蒸汽灭菌锅中 121 ℃灭菌 20 min;B 液经微孔滤膜(0.22 μm)真空抽滤除菌。

1.4 试验过程

微生物浸出试验均在 500 mL 锥形瓶(200 mL 浸出体系)中进行。取 40 mL 稳定期的菌液,置于离心管中以 12 000 r/min 离心 20 min 后去除上清液,用 pH 为 1.80 的 9K 液体培养基 A 液对离心管中沉淀菌体洗涤,再次离心去除上清液,重复此过程 3 次即可获得无铁细菌悬液[15]。将上述制备无铁细胞悬液和 10 g 铀矿石添加至灭菌后的 9K 无铁 A 液锥形瓶中,其中不同浓度铁(Fe^{3+})浸出体系中 Fe^{3+} 浓度分别为 0、1、2、3 和 4 g/L,铁硫(Fe^{3+}、单质硫)浸出体系中 Fe^{3+} 和单质硫(S^0)均为 2 g/L,上述各体系中 Fe^{2+} 浓度均控制在 1 g/L 左右,每个体系设置两个平行样。将锥形瓶置于恒温空气摇床中,浸出过程在 30 ℃、120 r/min 条件下进行,间隔 12 h 取样分析浸出过程中重要参数变化,主要包括:*Eh* 值、pH、Fe^{3+} 浓度、Fe^{2+} 浓度、U 浓度等。其中,采用 pH 计、*Eh* 计测 pH、*Eh* 值;EDTA 络合滴定法测定 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 浓度;电感耦合等离子体发射光谱仪测定 U 浓度。为避免蒸发等因素影响,保证浸出体系总体积不变,采用称重法向体系中补加高压灭菌的 9K 培养基 A 液。浸出结束后对铀矿渣进行洗涤、冷冻干燥处理,利用扫描电镜观察菌浸前后矿样形貌。

2 结果与讨论

2.1 浸出体系中 pH 变化

pH 是微生物浸铀的重要特征参数[16],一方面取决于浸出液中发生氧化还原反应,另一方面与微生物氧化的速率、矿石中碱性物质含量多少密切相关[17]。适宜的 pH 能够为微生物提供良好的生长、繁殖环境,同时决定浸出过程中铁的存在形式,从而影响目标金属的浸出。

当 pH 过低时,微生物活性受到抑制,氧化 Fe^{2+} 能力降低;pH 过高时,易产生铁的氢氧化物和黄钾铁矾(K^+、Na^+、H_3O^+、NH_4^+)$Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 等沉淀,黏附于铀矿石表面,不利于铀的溶出[18-21]。不同 Fe^{3+} 浓度条件下 pH 随浸出时间变化趋势如图 2 所示。

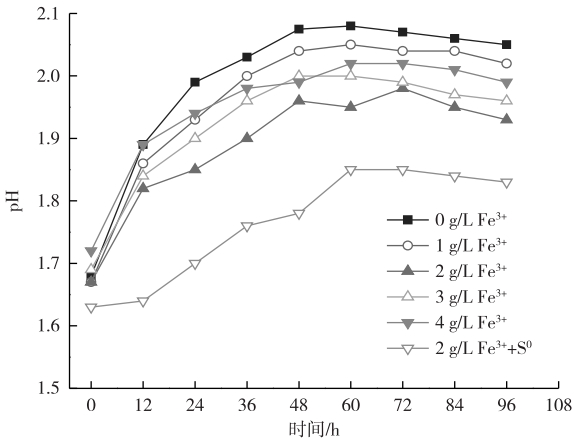


图 2 浸出体系中 pH 变化

Fig. 2 Dynamic changes of pH value during leaching

由图 2 可知,不同浓度三价铁离子体系中的 pH 整体均表现出先上升稳定一定时间后缓慢降低的趋势。浸出体系中 pH 增加,这可能是由于氧化亚铁硫杆菌是一种嗜酸性化能自养菌,浸铀第一阶段(即 12～36 h 左右)微生物适应浸出体系后快速生长、繁殖,消耗 H^+[15],此外在铀矿石中存在碱性物质溶解耗酸,导致 pH 升高[18]。48～72 h 左右体系中 pH 上升缓慢或平稳,这可能由于体系中的 Fe^{2+} 已经被全部氧化完,耗酸能力下降。72 h 左右之后,pH 缓慢下降,主要归咎于微生物缺乏充足的能源物质,生长代谢活动水平降低耗氧能力降低,此外在较高的 pH 条件下 Fe^{3+} 水解以及黄钾铁矾沉淀的生成致使浸出体系酸度增加,从而导致浸出液的 pH 有所降低[22]。未添加 Fe^{3+} 体系中 pH 迅速增加,这不利于微生物的生长、繁殖。Fe^{3+} 浓度大于 1 g/L,pH 随 Fe^{3+} 浓度增加而增加,Fe^{3+} 浓度增加促使浸出体系中矿物表面黄钾铁矾等沉淀显著增加,这不利于铀浸出[23]。值得注意的是,与铁体系(2 g/L Fe^{3+})相比,外源添加 2 g/L 单质硫能够有效降低浸出体系的 pH,使得浸出体系在生物浸出过程中处于相对较低的酸性条件,为微生物浸铀提供良好的浸出环境。

2.2 浸出体系中 *Eh* 值变化

Eh 值能够反映各种氧化还原电子对的混合电位值,电位变化可用能斯特方程[24]表示。在微生物

湿法冶金浸铀过程中,氧化还原电位(*Eh*)的变化主要由 Fe^{3+}/Fe^{2+}、UO_2^{2+}/U^{4+} 等电子对决定[8,25]。图 3 是浸出体系中氧化还原电位随时间变化趋势。

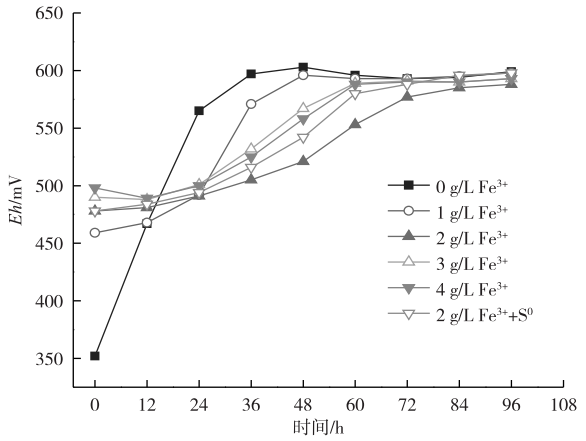


图 3　浸出体系中 *Eh* 值变化

Fig. 3　Dynamic changes of *Eh* value during leaching

由图 3 可知,不同 Fe^{3+} 浓度体系中 *Eh* 值随时间变化趋势基本相似,均快速增长至平稳。在初始条件下,*Eh* 值与 Fe^{3+} 浓度呈正相关关系。12～48 h 左右浸出体系中 *Eh* 值迅速升高,一方面可能是由于微生物适应浸出体系后能够快速将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+};另一方面在直接或者间接作用下将铀矿石中难溶铀溶出,体系中 U^{6+} 浓度增加,致使浸出体系中 *Eh* 值快速增加至 600 mV 左右。48～72 h 后由于体系中亚铁离子基本被氧化完全,没有或少量 Fe^{3+} 产生,氧化还原电子对电位值趋于稳定。72 h 后,体系中 *Eh* 值不再增加或缓慢下降,可能是由于 Fe^{3+} 水解、沉淀以及 *At. f* 因缺乏能源物质而活性降低。浸出过程中可以明显观察到浓度为 1 g/L 条件下较其他浓度 *Eh* 值更高,有利于铀的浸出。丁德馨等[8]研究结果也表明,较高菌密度、高浓度的铁、低 pH 及高 *Eh* 值可增强铀矿物浸出速率,从而提高铀的浸出率。值得注意的是,在 2 g/L Fe^{3+} 浓度下,向体系中另加入 2 g/L 的单质硫能够显著提高溶浸液的 *Eh* 值,强化铀浸出。孙文娟[13]认为,添加适量的硫和 Fe^{2+} 不但可以保证 *At. f* 的生长繁殖,同时增强其活性,在这两种物质的共同作用下强化目标金属浸出。

2.3　浸出体系中铁浓度变化

铁离子浓度是微生物浸铀过程的重要特征参数。在微生物湿法冶金过程中,Fe^{3+} 充当主要的氧化剂,使难溶 U^{4+} 转化为易溶 U^{6+},Fe^{2+} 是微生物生长、繁殖所必需的能源物质[26-27]。周义朋等[28]研究结果表明,在 Fe^{3+} 的氧化作用下,铀浸出率与浸出液中 Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化的速度存在正相关的指数函数关系;体系中 Fe^{3+} 浓度转化越快,矿石中铀的氧化溶解也越快,当 Fe^{3+} 转化速度趋近于零时,Fe^{3+} 向 Fe^{2+} 转化达到平衡临界点,铀从矿石向溶浸液中的迁移亦基本停止,体系中的铀浓度达到稳定。图 4 是浸出体系中铁浓度的变化曲线。

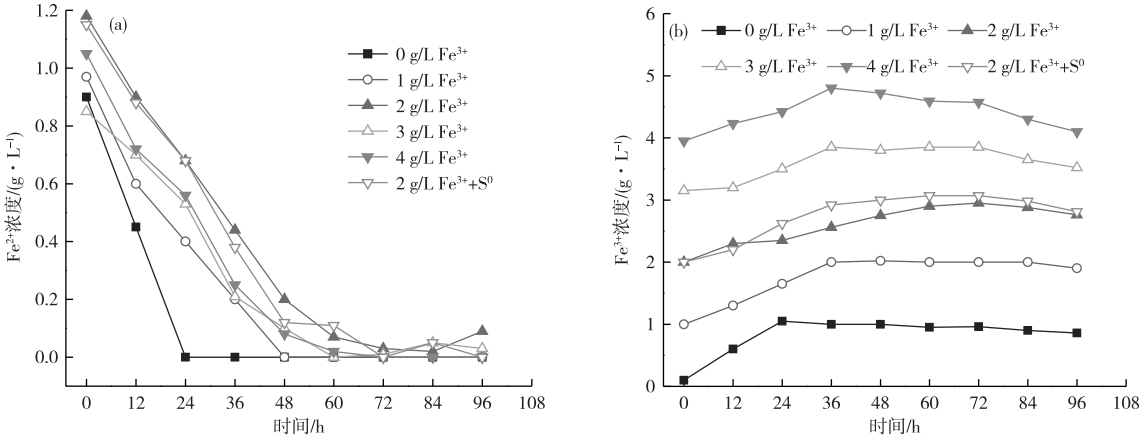


图 4　浸出体系中 Fe^{2+} 浓度(a)和 Fe^{3+} 浓度(b)曲线

Fig. 4　Dynamic changes of Fe^{2+} (a) and Fe^{3+} (b) concentration during leaching

由图 4 可知,不同 Fe^{3+} 浓度体系中铁离子浓度变化相似,Fe^{2+} 表现出快速减小直至氧化完成在零附近波动,Fe^{3+} 表现出先增加后缓慢降低。浸出前 48 h,体系中 Fe^{2+} 浓度快速降低,表明此阶段微生物快速氧化 Fe^{2+};浸出 48～72 h,体系中铁离子浓度基本不变,浸出 72 h 后,体系中 Fe^{3+} 浓度减少,由于 Fe^{3+} 易发生水解及产生黄钾铁矾沉淀,体系中铁含量会有所降低,沉淀的产生与 Fe^{3+} 浓度及 pH 密

切相关[23,29]。在浸出前期,与 1 g/L Fe^{3+} 体系相比,Fe^{3+} 浓度大于 1 g/L 体系中,Fe^{2+} 氧化完全时间均延迟。浸出后期,由于较高 Fe^{3+} 浓度及 pH,促使 Fe^{3+} 产生沉淀,可能包裹在矿石表面,造成矿石孔隙堵塞,阻碍微生物、Fe^{3+} 与矿石的接触,不利于铀的溶出。此外,铁硫体系中单质硫对 Fe^{2+} 的氧化有一定的促进效果,孙文娟[13]研究表明,在浸出体系中添加适量的单质硫能够提高微生物的活性,降低后期浸出液的 pH,从而减少黄钾铁矾沉淀。由图 4b 可知,在同时刻下 Fe^{3+} 浓度要明显高于未添加硫,可能是 *At. f* 菌利用单质硫为能源提高活性,产生硫酸,维持体系较低 pH,减少 Fe^{3+} 水解及黄钾铁矾沉淀,保持了体系高电位值,有利于铀的浸出。

2.4 浸出体系中铀浓度变化

不同 Fe^{3+} 浓度体系中铀浓度变化及最终铀浸出率如图 5 所示,各体系铀浓度变化趋势相似,均在 84 h 左右浓度达到最高,浸出 84 h 之后,溶液中铀浓度基本稳定。在浸出过程中,同一时刻下不同体系的铀浓度存在明显差异,均高于未添加 Fe^{3+} 体系,表明初始 Fe^{3+} 含量与铀的浸出密切相关,这与李兴华等[30]研究结果一致。浸出前 12 h 左右,矿石中铀快速溶出,可能是由于试验所采用的铀矿石粒径较细,细颗粒的比表面积大,暴露在矿石表面的铀矿物与溶浸液接触的面积更大,使得铀在短时间内快速溶出[31]。试验过程中,Fe^{3+} 浓度大于 1 g/L 时溶浸液中铀浓度及铀浸出率要明显低于 1 g/L Fe^{3+} 体系,并在 96 h 之后,高浓度 Fe^{3+} 体系中铀浓度略下降。一方面可能是体系中缺乏能源物质,微生物活性降低,抑制了铀的浸出;另一方面可能是高浓度 Fe^{3+} 产生的黄钾铁矾沉淀与铀酰离子发生共沉淀现象[32]。值得注意的是,当在 2 g/L Fe^{3+} 体系中另加入 2 g/L 的单质硫时,不仅能维持较低浸出液 pH(图 2),铀的浸出也明显增多,铀浸出率增加,原因可能是,在浸出前期,外源硫能够被微生物有效利用,促使微生物活性增强,菌密度增大,同时产生硫酸,减少沉淀,强化铀的浸出[13]。Fe^{3+} 浓度分别为 0、1、2、3 和 4 g/L 时,以及铁硫体系最终溶液铀浸出率分别为 81.85%、92.61%、89.15%、86.28%、86.09%和 90.78%,研究结果中 Fe^{3+} 浓度为 1 g/L 时铀浸出效果最佳,其中铁硫体系铀浸出率达到 90.78%,较 2 g/L 铁体系提高 1.63 个百分点,表明外加单质硫可强化铀的浸出。

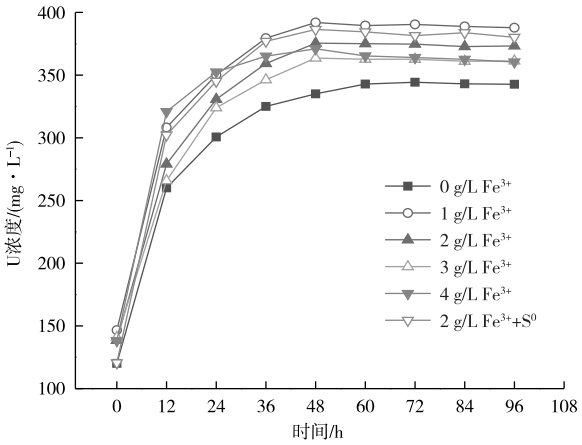
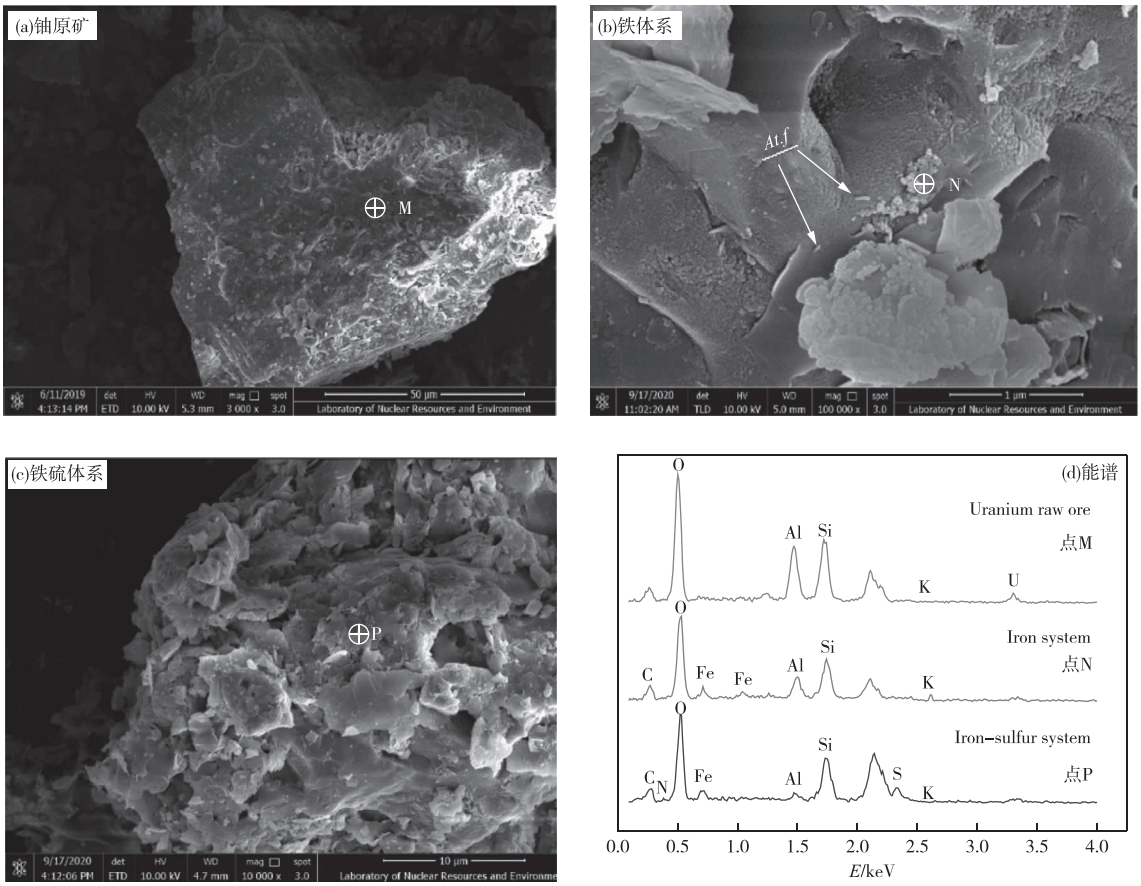


图 5 浸出体系中铀浓度变化曲线

Fig. 5 Dynamic changes of uranium concentration

2.5 铀矿石浸出前后表面特征变化

为了观察铁、硫及微生物作用下铀矿石形貌变化以及开展强化机理初探研究,分别收集 2 g/L 铁体系和铁硫体系(Fe^{3+}、单质硫)中 *At. f* 菌浸出铀矿试验完成后的矿渣,经固液分离后洗涤冷冻干燥,进行 SEM 分析,并与铀矿石原矿形貌进行对比,结果如图 6 所示。由图 6 可知,原矿石(图 6a)在浸出前表面较为平整光滑、极少有裂隙和空隙,矿石形状比较完整且颗粒棱角分明,含铁菌浸(图 6b)后铀矿石表面特征发生了明显的变化,铀矿石颗粒表面呈现出大量碎屑,侵蚀现象较为严重,矿石结构变得疏松。结合 EDS 数据(图 6d),铁体系矿石中 Fe、Al、Si 和 K 等离子含量明显增加,并在矿石表面发现 *At. f* 菌的存在,矿物表面有大量黄钾铁矾等沉淀产生,可能是由于氧化亚铁硫杆菌提高了矿物微区内 Fe^{3+} 的供应速度,促使黄钾铁矾完好地结晶[33]。沉淀会导致矿物表面的裂隙、孔隙的堵塞,阻碍铀矿石与微生物、Fe^{3+} 的直接接触;相较于铁体系,铁硫体系中(图 6c、6d)黄钾铁矾等沉淀明显减少,矿石破碎情况显著增加,这有利于微生物、Fe^{3+} 与铀矿石接触,从而促进铀的浸出。



(a)铀原矿;(b)铁体系;(c)铁硫体系;(d)能谱

图 6　铀矿石浸出前后表面 SEM 形貌变化及能谱

Fig. 6　SEM and EDS diagrams of uranium ore surface before and after leaching

3　结论

1)Fe^{3+}浓度 0、1、2、3 和 4 g/L 体系铀浸出率分别为 81.85%、92.61%、89.15%、86.28%、86.09%。不同浓度的 Fe^{3+} 对微生物浸铀能力的提升表现出明显差异,当添加 1 g/LFe^{3+} 时铀浸出率相对较高,达到 92.61 %。

2)2 g/L 铁体系和铁硫体系(Fe^{3+}、单质硫)中铀浸出率分别为 89.15%、90.78%,表明在浸出体系中添加 2 g/L 的单质硫强化微生物浸铀。此外,加入单质硫能够明显降低浸出液的 pH,减少 Fe^{3+} 水解及黄钾铁矾等沉淀。

3)SEM 分析表明,微生物浸出后铀矿石表面形貌粗糙且矿石结构疏散,矿石颗粒比表面积增加,促进微生物、Fe^{3+} 与矿物的接触,这有利于铀浸出。

参考文献

[1]　张彪.铀尾矿氧化强化浸出工艺研究[D].湖南湘潭 南华大学,2016.

ZHANG B. Investigation to intensified uranium extraction from uranium tailings using oxidants[D]. Xiangtan:Nanhua University,2016.

[2]　ZHOU Z K,YANG Z H,SUN Z X,et al. Optimization of bioleaching high-fluorine and low-sulfur uranium ore by response surface method [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2019,322(2):781-790.

[3]　BETTI M. Civil use of depleted uranium[J]. Journal of Environmental Radioactivity,2003,64(2):113-119.

[4]　GE Y B,ZHOU Z K,LI J M,et al. Combined use of $CaCl_2$ roasting and nitric acid leaching for the removal of uranium and radioactivity from uranium tailings[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2020,325(2):657-665.

[5]　LI M,HUANG C M,ZHANG X W,et al. Extraction mechanism of depleted uranium exposure by dilute alkali pretreatment combined with acid leaching[J]. Hydrometallurgy,2018,180:201-209.

[6]　WANG X,LIU Y L,SUN Z X,et al. Heap bioleaching of uranium from low-grade granite-type ore by mixed

acidophilic microbes[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,2017,314(1):251-258.

[7] WANG X G, SUN Z X, LIU Y L, et al. Effect of particle size on uranium bioleaching in column reactors from a low-grade uranium ore [J]. Bioresource Technology,2019,281:66-71.

[8] 丁德馨,刘玉龙,李广悦,等.嗜酸氧化亚铁硫杆菌在沥青铀矿石浸出中的作用[J].化工学报,2009,60(11):2903-2910.
DING D X, LIU Y L, LI G Y, et al. Leaching mechanism of pitchblende by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. CIESC Journal, 2009, 60 (11): 2903-2910.

[9] EHRLICH H L. Past, present and future of biohydrometallurgy [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2):127-134.

[10] 史维浚,高柏,王国华.砂岩型铀矿地浸过程中的溶质迁移机理[J].东华理工学院学报,2004,27(1):24-32.
SI W J, GAO B, WANG G H. Mechanism of solute migration during in-situ leaching sandstone-type uranium deposit[J]. Journal of East China Institute of Technology,2004,27(1):24-32.

[11] FOWLER T A, HOLMES P R, CRUNDWELL F K. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Hydrometallurgy,2001,59(2):257-270.

[12] SAMPSON M I, PHILLIPS C V, BLAKE R C. Influence of the attachment of acidophilic bacteria during the oxidation of mineral sulfides[J]. Minerals Engineering,2000,13(4):373-389.

[13] 孙文娟.单质硫、亚铁和浮选药剂对黄铜矿生物浸出的影响[D].长沙:中南大学,2013.
SUN W J. Effect of element sulfur, ferrous and flotation reagents on bioleaching of chalcopyrite by mixed bacteria[D]. Changsha: Central South University, 2013.

[14] SILVERMAN M P, Lundgren D G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans. I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yields[J]. Journal of bacteriology,1959,78(3):326-331.

[15] 高旭.铀矿生物浸出影响因素及电化学行为研究[D].南昌:东华理工大学,2019.
GAO X. Study on influencing factors and electrochemical behavior of uranium bioleaching[D]. Nanchang: East China University of Institute of Technology,2019.

[16] ZHU N W, XIANG Y, ZHANG T, et al. Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,192(2):614-619.

[17] AKCIL A, CIFTCI H, DEVECI H. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate[J]. Minerals Engineering,2006,20(3):310-318.

[18] 葛玉波,周仲魁,孙占学,等.微波预处理对细菌浸出低品位铀的影响[J].有色金属(冶炼部分),2019(11):26-31.
GE Y B, ZHOU Z K, SUN Z X, et al. Effect of microwave pretreatment on bacteria leaching of low grade uranium [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2019(11):26-31.

[19] 胡凯光,黄仕元,杨金辉,等.铀矿石的细菌浸出试验研究[J].湿法冶金,2003,22(2):85-88.
HU K G, HUANG S Y, YANG J H, et al. Bioleaching of uranium ore from ore in Hunan[J]. Hydrometallurgy of China,2003,22(2):85-88.

[20] 李想,温建康,莫晓兰,等.浸矿微生物氟抑制机理及铁的竞争络合作用[J].工程科学学报,2018,40(10):1223-1230.
LI X, WEN J K, MO X L, et al. Mechanism of fluoride inhibition on bioleaching bacteria and competitive complexation of ferric ions [J]. Chinese Journal of Engineering,2018,40(10):1223-1230.

[21] 冯光志,廖李明,刘子莹,等.古矿区高活性高抗性氧化亚铁硫杆菌的分离鉴定及其特性研究[J].微生物学杂志,2017,37(3):77-86.
FENG G Z, LIAO L M, LIU Z Y, et al. Identification and characterization of *Acidithiobacillus ferrooxidans* with high activity and resistance isolated from ancient mine area[J]. Journal of Microbiology, 2017, 37(3): 77-86.

[22] 姜艾伶,刘佳欣,熊慧欣,等.*A. ferrooxidans* 培养过程中 Al/Fe(摩尔比)对铁矿物形成产物的影响[J].岩石矿物学杂志,2019,38(6):782-788.
JIANG A L, LIU A L, XIONG H X, et al. The effect of Al/Fe mole rates on iron mineral products formed during the cultivation process of *A. ferrooxidans*[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 2019, 38 (6): 782-788.

[23] 刘慧.微生物对黄铁矿表面性质的影响及优化黄铁矿生物浸出的研究[D].长沙:中南大学,2012.
LIUH. Effects of microorganisms on the surface properties of pyrite and optimization of pyrite bioleaching process [D]. Changsha: Central South University,2012.

[24] WOOD P M. What is the Nernst equation? [J]. Elsevier Current Trends,1985,10(3):106-107.

[25] KAKSONEN A H,LAKANIEMI A M,TUOVINEN O H. Acid and ferric sulfate bioleaching of uranium ores: A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 264: 121586. DOI: 10. 1016/j. jclepro. 2020. 121586.

[26] 饶苗苗,周仲魁,葛玉波,等.嗜酸性氧化亚铁硫杆菌耐氟性研究[J].有色金属(冶炼部分),2019(10):50-54.
RAO M M, ZHOU Z K, GE Y B, et al. Study on fluoride resistance of eosinophilic *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2019(10):50-54.

[27] HOLMES P R,FOWLER T A,CRUNDWELL F K. The mechanism of bacterial action in the leaching of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*: An electrochemical study[J]. Journal of the Electrochemical Society,2019, 146(8):2906-2912.

[28] 周义朋,吉宏斌,孙占学,等.酸性含 Fe^{3+} 溶液作用下铀的溶解迁移特征[J].地质学报,2016,90(12):3554-3562.
ZHOU Y P,JI H B,SUN Z X,et al. Uranium migration kinetics in acid solution containing ferric iron[J]. Acta Geological Sinica,2016,90(12):3554-3562.

[29] YU R L, ZHONG D L, MIAO L, et al. Relationship and effect of redox potential,jarosites and extracellular polymeric substances in bioleaching chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(7): 1634-1640.

[30] 李兴华,陈功新,孙占学,等.难浸铀矿石微生物浸铀试验[J].有色金属(冶炼部分),2016(10):29-32.
LI X H,CHEN G X,SUN Z X,et al. Bioleaching of low grade uranium ore[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2016(10):29-32.

[31] 袁保华,孙占学,李学礼,等.某铀矿石微生物浸铀粒度试验[J].现代矿业,2011,27(1):33-35.
YUAN B H,SUN Z X,LI X L,et al. Experiment on animalcule leaching uranium particle size of a uranium ore[J]. Modern Mining,2011,27(1):33-35.

[32] VUORINEN A, HILTUNEN P, TUOVINEN O H. Redox and precipitation reactions of iron and uranium solubilized from ore materials[J]. Hydrometallurgy, 1986,15(3):297-301.

[33] 朱长见,陆建军,陆现彩,等.氧化亚铁硫杆菌作用下形成的黄钾铁矾的 SEM 研究[J].高校地质学报,2005, 11(2):234-238.
ZHU C J,LU J J,LU X C,et al. SEM study on jarosite mediated by Thiobacillus ferrooxidans[J]. Geological Journal of China Universities,2005,11(2):234-238.