

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.01.009

不同类型黄铁矿对微生物浸铀行为的影响

葛玉波^{1,2},周仲魁^{1,2},方晓骐³,孙占学^{1,2},王廷健^{1,2},
王世俊^{1,2},王丝雨^{1,2},廖炳友^{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;
3. 核工业二九〇研究所,广东 韶关 512000

摘要:针对低硫铀矿生物浸出,采用外源添加黄铁矿强化微生物浸铀,开展三种不同类型黄铁矿对微生物浸铀的影响研究。结果表明:添加黄铁矿可有效降低浸出体系 pH,为微生物提供相对良好的浸出环境;添加黄铁矿促进体系内 Fe^{2+} 快速氧化和氧化还原电位值迅速升高;黄铁矿体系与未添加黄铁矿空白体系相比,铀浸出率提高 1.73%~5.53%;添加黄铁矿可降低微区黄钾铁矾等沉淀形成。

关键词:氧化亚铁硫杆菌;黄铁矿;低硫铀矿;强化浸出

中图分类号:TL212.1⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1007-7545(2021)01-0048-08

Effects of Different Types of Pyrite on Uranium Bioleaching Behavior

GE Yu-bo^{1,2}, ZHOU Zhong-kui^{1,2}, FANG Xiao-qi³, SUN Zhan-xue^{1,2},
WANG Ting-jian^{1,2}, WANG Shi-jun^{1,2}, WANG Si-yu^{1,2}, LIAO Bing-you^{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;
3. No. 290 Institute of Nuclear Industry, Shaoguan 512000, Guangdong, China)

Abstract: In order to enhance extraction of uranium from low-sulfur uranium ore, bioleaching combined with different type pyrites were used to improve uranium leaching rate. The results show that pH value of pyrite system is lower than that of leaching system without pyrite addition, which provides a relatively good bioleaching environment. Fe^{2+} can be oxidized rapidly and Eh value rises severely by adding pyrite. Compared with blank control group, leaching rate of uranium in pyrite system rises obviously by 1.73%—5.53%. Jarosite precipitation on surface of uranium ore is obviously reduced by adding pyrite.

Key words: *Acidithiobacillus ferrooxidans*; pyrite; low-sulfur uranium ore; enhanced leaching

铀在国防战略和核燃料方面具有举足轻重的地位^[1-2]。随着科学技术的迅猛发展,铀在科研、医疗和航空等领域同样也得到快速应用,促使全球对铀资源的需求大大增加^[3]。传统方法如酸法、碱法等提取铀浸出率较低且对铀矿开采周边环境威胁极

大,鉴于资源获取最大化及环境因素,有必要利用新技术替代传统浸铀方法^[4]。微生物湿法冶金技术因具有环境友好、经济、流程简单等优势,广泛应用于铜、钴、金、锌、铀和镍的回收^[5]。

目前,采用微生物冶金提取铀的方法较为成熟,

收稿日期:2020-09-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41772266);国防基础科研计划项目(JCKY2019401D003)

作者简介:葛玉波(1995-),男,安徽宿州人,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

根据铀矿石性质和地质条件的不同,采用生物堆浸和地浸等不同方式提取铀^[6],浸铀菌群通常由嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*,简称*At. f.*)、氧化硫硫杆菌(*Thiobacillus thiooxidans*,简称*T. f.*)、嗜铁钩端螺旋菌(*Leptospirillum ferriphilum*,简称*L. f.*)等菌种组成。针对不同铀性质矿石进行强化铀的浸出,本课题组报道了南方某低硫铀矿通过添加外源黄铁矿的方法提高铀的浸出率^[7]。硫杆菌属通过直接作用或间接作用溶解黄铁矿,富集 Fe^{3+} 的硫杆菌胞外聚合物(EPS)通过静电力作用吸附至负电荷的硫化物矿表面^[8],通过EPS的桥联功能(如半胱氨酸或糖醛酸)氧化硫化物矿,为铀矿浸出体系提供额外的铁离子和 H^+ ^[9]。据报道,黄铁矿培养体系中硫杆菌胞外聚合物多糖含量显著高于亚铁和硫培养体系^[10],这有利于EPS中 Fe^{3+} 溶解硫化物矿。孔逊等^[11]研究结果表明,微生物浸铀过程中加入黄铁矿,酸耗明显降低。刘亚洁等^[7]发现添加1.5%黄铁矿浸出体系中菌密度显著增加。彭阳等^[12]认为浸铀体系中微生物可有效利用黄铁矿。众多研究结果表明,低硫铀矿石中添加黄铁矿强化微生物浸铀是可行的,但目前针对黄铁矿类型对生物浸铀行为的影响鲜有报道。

本研究采用三种不同来源的黄铁矿进行强化微生物浸铀,通过测定浸出过程中关键参数如pH、*Eh*、铁离子浓度和铀浓度变化等研究黄铁矿种类对铀浸出行为的影响。结合电子探针(EPMA)和扫描电镜(SEM)技术分析浸出前后铀矿石形貌和黄铁矿矿石变化,探究黄铁矿强化微生物浸铀的初步机

理。研究成果可为外源添加黄铁矿强化低硫铀矿生物浸出铀等方面提供相关理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验材料

铀矿石取自于中国南方某铀矿山,经机械破碎、研磨至过200目标准筛,置于60℃电热鼓风干燥箱(DHG-9070A)中烘干至恒重,并保存于干燥器中备用。采用X射线荧光光谱法(XRF)进行铀矿石的主要化学组分分析,分析结果(%): SiO_2 84.98、CaO 0.71、MgO 0.30、MnO 0.05、 Na_2O 0.08、 Al_2O_3 6.57、 TFe_2O_3 1.45、FeO 0.60、 SO_3 0.25、S 0.10、C 0.10、 CO_2 0.40、U 0.813。可以看出,该铀矿石矿物成分以石英和硅酸盐为主,铀矿石中硫和铁含量较低,这不利于微生物浸铀。

试验所选用三种类型黄铁矿分别购于广东云浮黄铁矿集团公司(YF黄铁矿)、广东省大宝山矿业有限公司(DBS黄铁矿)、广东佛山市富硫矿业贸易有限公司(FS黄铁矿),研磨至过200目标准筛。黄铁矿矿物成分分析结果如表1所示,YF黄铁矿、FS黄铁矿中黄铁矿含量均超过85%,同时含有少部分石英、石膏等矿物;DBS黄铁矿是以水铁矾和四水白铁矾为主的精矿。由背散射显微(EPMA)图(图1)可知,YF黄铁矿中 SiO_2 和ZnS镶嵌于 FeS_2 中, FeS_2 部分较为完整;FS黄铁矿中 FeS_2 呈块状分布。将上述铀矿石和黄铁矿置于紫外灯灭菌操作台中紫外杀菌24h,去除矿物中微生物对浸出体系的干扰。

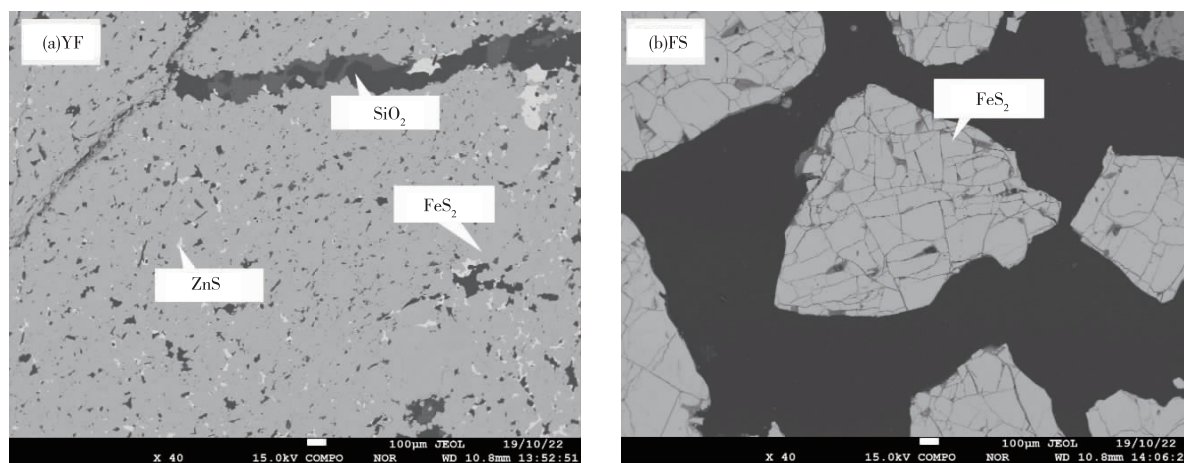


图1 黄铁矿样品背散射显微(EPMA)图

Fig. 1 EPMA back-scattered electron images of pyrite samples

表 1 黄铁矿矿物成分分析
Table 1 Mineral composition of pyrite samples /%

黄铁矿	水铁矾	黄铁矿	石英	云母	石膏	2Fe(OH)SO ₄
YF	5	89	3	—	3	—
FS	2	86	4	4	—	4

表 2 黄铁矿元素分析
Table 2 Chemical composition of pyrite samples /%

元素	Zn	Fe	S	Co	Cr	Au	合计
YF	3.139	44.840	851.315	40.058	30.011	80.026	799.392
FS	0.019	47.362	152.459	40.073	10.014	60.022	599.950

注:所有元素占比为电子探针(EPMA)20个点的平均值

1.2 菌种

试验菌种由东华理工大学核资源与环境国家重点实验室提供,此菌种为酸性铀矿坑水中富集分离、驯化选育的 *At. f* 菌。该菌种经复壮、培养、浸出等过程,初始条件为 pH=1.8、9K 液体培养基、20% 接种量,9K 液体培养基成分如下:A 液(3 g/L (NH₄)₂SO₄、0.1 g/L KCl、0.5 g/L K₂HPO₄、0.5 g/L MgSO₄·7H₂O、0.01 g/L Ca(NO₃)₂)、B 液(5 g/L FeSO₄·7H₂O),其中 A 液进行 121 °C、20 min 高压灭菌,B 液采用 0.22 μm 过滤灭菌。为保证浸出过程中菌种良好的活性和能力,针对该菌种进行连续培养使其能够在 24 h 内氧化培养体系中 95% 以上的 Fe²⁺。

1.3 试验过程

浸出体系体积 200 mL,氧化亚铁硫杆菌接种量 20%,矿浆浓度 10%,黄铁矿添加量 2%。主要步骤:将培养好的氧化亚铁硫杆菌按 20% 的接种量接种至 500 mL 锥形瓶中(200 mL 浸出体系),准确称取铀矿与黄铁矿(空白对照组:20 g 铀矿石,三种类型黄铁矿:铀矿石 19.6 g 和 YF 黄铁矿 0.4 g、铀矿石 19.6 g 和 FS 黄铁矿 0.4 g、铀矿石 19.6 g 和 DBS 黄铁矿 0.4 g)分别置于锥形瓶中,初始 pH 调节至 1.8,将过滤透气封口膜封闭后的锥形瓶置于恒温空气摇床(ZWYR-240)中,在 30 °C、120 r/min 的条件下开展微生物浸出铀研究。间隔 12 h 或 24 h 测定 pH、Eh、Fe³⁺、Fe²⁺、U 浓度,每组设置两组平行样。采用 pH 计(PHS-25)测定 pH、Eh 计(PHS-25)测定 Eh 值、EDTA 络合滴定铁、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,Agilent 5100)测定 U 浓度。

2 结果与讨论

2.1 黄铁矿种类对微生物浸铀过程中参数的影响

2.1.1 黄铁矿种类对 pH 的影响

pH 是微生物浸矿过程中重要指标,影响浸出体系中铀的提取和铁的溶解沉淀以及微生物生长状况^[13-14]。因此,在浸出过程中有必要进行 pH 的监测。pH 随浸出时间变化如图 2 所示。由图 2 可知,不同黄铁矿类型浸出体系中 pH 变化总体趋势相同,均表现出先升高后降低的变化规律。在浸出过程中,三种类型黄铁矿浸出体系中 pH 不断升高至峰值,DBS 黄铁矿、YF 黄铁矿、空白对照组、FS 黄铁矿体系在 72~96 h 达到峰值,分别为 2.21、2.11、2.14、2.52。一方面是由于 *At. f* 菌的生长、繁殖耗酸,*At. f* 菌将 Fe²⁺ 氧化为 Fe³⁺ 释放电子,细胞色素将电子传递至分子氧中,此过程需消耗耗酸^[15];另一方面可能是铀矿石中碱性脉石矿物溶解耗酸,如 CaO、MgO 和铁的氧化物等^[16]。随后,pH 逐渐下降,可能的原因:一是在相对较高的 pH 和较高铁离子浓度的条件下,Fe³⁺ 发生一系列连续的水解反应并产生黄钾铁矾沉淀释放 H⁺^[17-18],促使浸出体系酸度增加;二是浸出体系中 Fe²⁺ 消耗殆尽,能源物质大量减少,致使 *At. f* 菌总体活性降低、耗酸量减少。黄铁矿浸出体系中的 pH 明显低于空白对照组,为微生物的生长提供相对较好的环境,同时也减少了形成铁沉淀物的可能性,这主要归咎于 *At. f* 菌和 Fe³⁺ 利用黄铁矿产生的硫代硫酸盐以及较高的氧化还原电位促进黄铁矿的溶解^[19-20],产生大量酸。其中,与空白对照组相比,黄铁矿体系中 pH 变化相对滞后,可能是由于 FS、YF 黄铁矿中 Co²⁺、Ni²⁺、Cr³⁺ 等伴生重金属元素(表 2)对 *At. f* 菌产生一定毒害作用、抑制其活性^[21-22]。由 pH 变化规律可知,*At. f* 菌在 YF 黄铁矿中活性相对较好,对于 YF 黄铁矿的利用能力大于其他两者,*At. f* 菌在浸出体系中活性相对优劣依次为:YF 黄铁矿>DBS 黄铁矿>FS 黄铁矿>空白对照组。

2.1.2 黄铁矿对氧化还原电位值(Eh)的影响

氧化还原电位(Eh)是微生物湿法冶金过程中重要参数,浸出体系中 Eh 主要受溶液液中[Fe³⁺]/[Fe²⁺],[U⁶⁺]/[U⁴⁺]离子对控制^[23-24]。浸出过程中的 Eh 值与 *At. f* 菌活性、黄铁矿和铀的溶浸密切相关^[23,25]。周桂英等^[25]研究结果表明,微生物溶浸体系中 Eh 值升高至 500 mV 黄铁矿溶解度明显增加。此外,根据 YU 等^[26]研究结果,浸出体系初始

Eh 值控制在较低的水平下,可以促使细菌被动形成胞外聚合物层适应极端环境,强化目标金属浸出,因此浸出体系的初始 Eh 值控制在 450 mV 以下。不同类型黄铁矿的浸出体系中 Eh 值变化如图 3 所示。

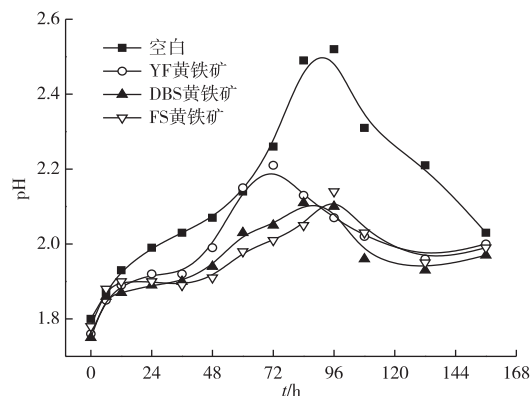


图 2 浸出过程 pH 变化曲线

Fig. 2 Dynamic variation of pH values during leaching

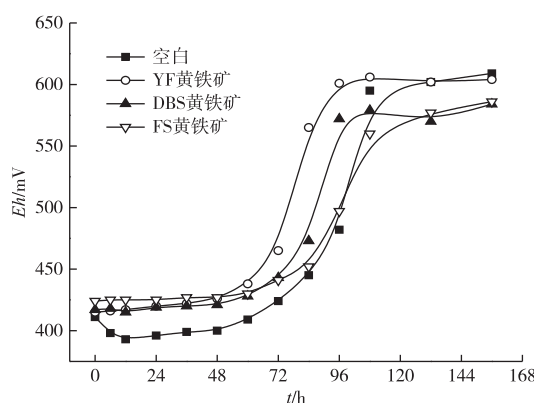


图 3 浸出过程 Eh 变化曲线

Fig. 3 Dynamic variation of Eh value during leaching

由图 3 可知,各浸出体系中 Eh 值均呈“S”曲线变化,在 60 h 之前 Eh 值变化不大,可能是由于 *At. f* 菌进入不利环境体系,在较低 pH 条件下自身被动产生胞外多糖结合絮凝部分 Fe^{3+} [26],在浸出初始阶段活性相对较低,对于 Fe^{2+} 利用能力相对较低。随着微生物活性的增加,浸出体系中 Eh 值呈指数型增长,在 132 h 之后体系中 Eh 增加至 600 mV 左右时趋于平稳。YU 等 [26] 研究结果表明,当溶浸体系中 Eh 低于 650 mV, *At. f* 菌产生的胞外多糖通过絮凝作用可以有效降低黄钾铁矾对微生物浸出的影响。值得注意的是,在本研究中,所有浸出体系中 Eh 值均低于 650 mV,这有利于黄铁矿的溶解和铀

的浸出。此外,在浸出初始阶段,空白对照组体系中 Eh 值明显低于添加黄铁矿的浸出体系,可能是由于 Fe^{3+} 因氧化铀矿石中难溶四价铀和还原态物质而被消耗掉,对于黄铁矿体系而言, Fe^{3+} 作为强氧化剂破坏黄铁矿晶格中 Fe 和 S_2^{2-} 之间的化学键,为微生物提供可作为能源的 Fe^{2+} 和硫代硫酸盐等营养物质 [20]。YF 黄铁矿、DBS 黄铁矿、空白对照组、FS 黄铁矿体系中 Eh 值达到峰值时间分别为 108、108、120、120 h 左右。其中空白对照组 Eh 值变化相对滞后,可能是在黄铁矿体系中,随着浸出时间的增加, *At. f* 菌的 EPS 富集 Fe^{3+} 并粘附于黄铁矿表面 [26],通过电化学溶解硫化矿物并氧化 Fe^{2+} ,促使黄铁矿体系中 Eh 值快速增加。根据体系中 Eh 值变化可知,浸出体系中 *At. f* 菌活性与上述 pH 变化分析结果一致。

2.1.3 黄铁矿对铁离子浓度的影响

浸出体系中铁离子浓度变化是溶浸过程中的重要参数,其中 Fe^{2+} 也是 *At. f* 菌获得生长能量的来源 [23]。铁离子浓度变化控制着浸出体系中的 Eh 值,一方面影响目标金属的溶浸速率 [27],另一方面与黄铁矿表面发生的钝化现象密切相关 [26]。此外,在微生物作用下产生黄钾铁矾 (K^+ 、 Na^+ 、 H_3O^+ 、 NH_4^+) $Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 沉淀附着于铀矿石表面和裂隙处 [28],阻碍铀浸出。溶浸过程中不同体系内 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和总铁浓度变化如图 4 所示。

由图 4 可知,各浸出体系中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和总铁离子浓度变化趋势相同,这主要归咎于 *At. f* 菌氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 获得生长能量 [2] 以及在此过程生长代谢活动引起体系内 pH 的变化。在 60~108 h,不同体系中 Fe^{2+} 开始呈现下降的趋势,可能是由于 *At. f* 菌适应浸出体系后活性增加,随之对 Fe^{2+} 的利用能力增加,导致 Fe^{2+} 剧减、 Fe^{3+} 剧增,添加黄铁矿可有效缩短 *At. f* 菌氧化 Fe^{2+} 时间。此阶段体系中总铁相对变化较小,但可以明显看出,不同黄铁矿体系中总铁增加,表明 *At. f* 菌可以利用黄铁矿产生高价铁。值得注意的是,在 36~72 h 空白对照组中总铁略增,表明在微生物浸出过程中铀矿石中部分铁溶出,这与丁德馨等 [24] 研究结果一致。随后,不同浸出体系中总铁浓度均下降,可能是由于体系中 60~84 h 时 Fe^{2+} 氧化速率最快, *At. f* 菌加速矿物表面微区内 Fe^{3+} 供应 [29-30],促使黄钾铁矾快速结晶。在微生物浸出后期 108 h 左右后,浸出体系中总铁减小速率明显降低,空白对照组中 *At. f* 菌氧化 Fe^{2+} 相对滞后且 Fe^{3+} 达到峰值后降低速率最

快,这与浸出体系中 pH、*At. f* 菌活性和菌密度的降低密切相关。以体系中 Fe^{2+} 消耗情况、氧化速率和 Fe^{3+} 、总铁变化趋势为标准,浸出体系中

At. f 菌活性优劣依次为: YF 黄铁矿 > DBS 黄铁矿 > FS 黄铁矿 > 空白对照组,与上述 pH、*Eh* 分析结果一致。

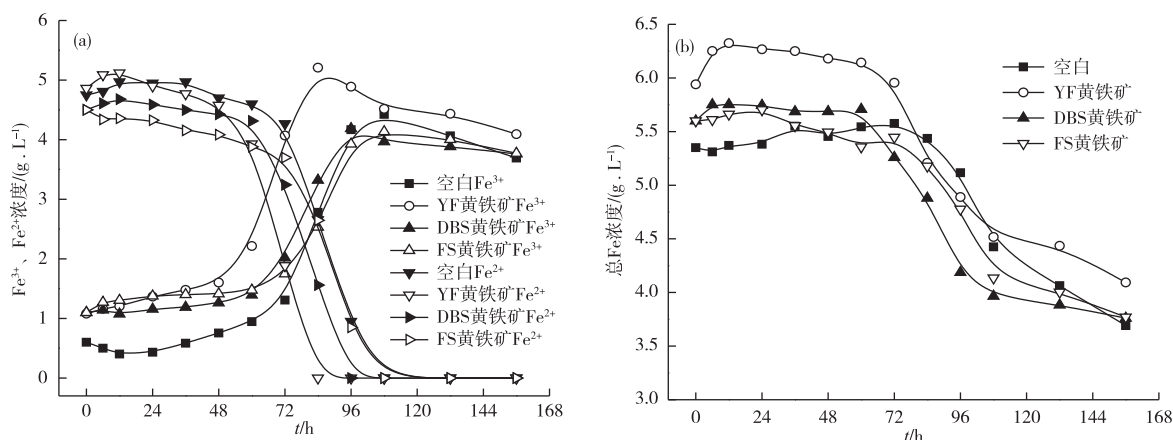


图 4 浸出体系中 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 浓度 (a) 和总铁浓度 (b)

Fig. 4 Dynamic variation of concentrations of Fe^{2+} and Fe^{3+} (a) and total iron concentrations (b) during leaching

2.2 黄铁矿种类对微生物浸铀的影响及机理初探

不同体系中铀浓度随时间的变化和铀浸出率如图 5 所示,不同浸出体系中铀浓度随浸出时间的增加而增加,在 72~96 h 铀浓度逐渐趋于平衡。铀浓度变化趋势与丁德馨等^[24]、刘玉龙等^[28] 研究结果一致,差异之处在于,本研究中生物浸出初期铀相对较快溶出,可能是由于菌种种类、矿石性质以及铀赋存形态的不同造成的^[31-32]。浸出后期浸出体系中铀浓度不再明显增加甚至略有下降,可能是由于三价铁沉淀的同时伴随铀共沉淀^[33]。不同黄铁矿体系中,铀的溶浸速率和最终铀浸出普遍高于空白对照组,可能是由于外源铁和硫促使浮游细胞的数量迅速增加并转移至矿物表面,且细胞代谢、硫代谢和细胞定值等能力显著提升^[9],EPS 具有富集 Fe^{3+} 和 H^+ 的能力^[34],在此过程中 *At. f* 菌利用黄铁矿产酸和铁进而强化“接触机制”。YF 黄铁矿、DBS 黄铁矿、FS 黄铁矿和空白对照组最终液计铀浸出率分别为 96.15%、93.15%、92.35% 和 90.62%,结果表明,外源添加黄铁矿可以强化铀的浸出。不同黄铁矿浸出体系中铀浸出率的差异可能是由于黄铁矿矿物成分和伴生重金属元素(表 3)的区别,影响 *At. f* 菌的活性和利用黄铁矿能力。在本研究中,YF 黄铁矿适用于工业扩大生产。

矿石渣样表面部分微区相对粗糙、存在斑点状颗粒,可能是黄钾铁矾等沉淀所致^[28]。在黄铜矿等硫化物矿石浸出过程中,黄钾铁矾和 EPS 层作为弱屏障层氧化 EPS 内外空间中的 Fe^{2+} ,促使微区氧化还原电位值迅速升高至 650 mV 以上,这将不可逆转地抑制硫化物矿的浸出^[26]。在本研究中,图 6b 的 SEM 图显示仅部分微区产生沉淀,黄铁矿的添加可有效降低铀矿表面沉淀量,这与刘玉龙等^[28] 研究结果一致。结合图 3 中 *Eh* 值变化可知,铀矿石中浸出体系中黄钾铁矾和 EPS 层抑制作用较小,这有利于黄铁矿的溶解和铀的浸出。

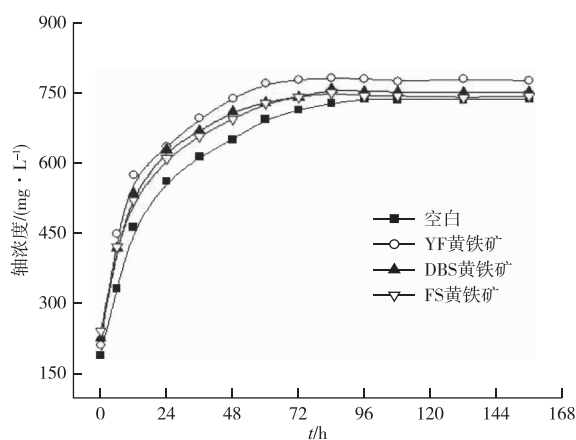


图 5 浸出过程中铀浓度变化

Fig. 5 Dynamic variation of uranium concentrations during leaching

浸出前后铀矿石表面形貌如图 6 所示。浸出前铀矿石机械破碎后表面较为光滑,微生物浸出后,铀

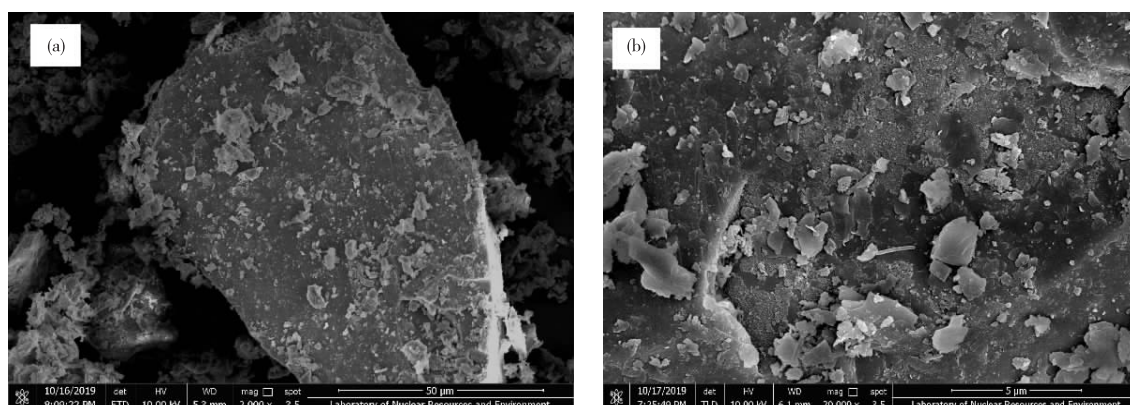


图6 铀矿石浸出前(a)和浸出后(b)SEM形貌

Fig. 6 SEM images of uranium ore (a) and uranium leaching residue (b)

3 结论

1) 添加外源黄铁矿可有效降低微生物浸出体系中pH,为微生物浸铀提供相对良好的环境,有利于铀矿浸出。黄铁矿的添加有利于微生物利用体系中 Fe^{2+} 缩短适应期,促进浸出体系氧化还原电位值迅速升高,强化铀的浸出。

2) YF黄铁矿、DBS黄铁矿、FS黄铁矿和空白对照组中铀浸出率分别为96.15%、93.15%、92.35%和90.62%,添加外源黄铁矿强化微生物浸铀。YF黄铁矿适用于工业扩大生产。

3) 黄铁矿的添加有效减少矿物表面微区黄钾铁矾的沉淀,为铀矿浸出提供良好的条件。

参考文献

- [1] 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 & Nuclear Chemistry*, 2020, 325(2): 657-665.
- [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 & Nuclear Chemistry*, 2019, 322(2): 781-790.
- [3] 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.
- [4] WANG X G, LIU Y J, SUN Z X, et al. Heap bioleaching of uranium from low-grade granite-type ore by mixed acidophilic microbes [J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2017, 314(1): 251-258.
- [5] WANG X G, SUN Z X, LIU Y J, 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.
- [6] 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: 1-25.
- [7] 刘亚洁, 李江, 陈功新, 等. 高氟低硫铀矿石补加黄铁矿生物柱浸试验[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2016(4): 37-40, 44.
LIU Y J, LI J, CHEN G X, et al. Uranium column bioleaching from high fluorite and low sulfur-bearing uranium ore with additional pyrite [J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2016(4): 37-40, 44.
- [8] GEHRKE T, TELEGGI J, THIERRY D, et al. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching[J]. *Applied & Environmental Microbiology*, 1998, 64(7): 2743-2747.
- [9] HUANG Z Z, FENG S S, TONG Y J, et al. Enhanced "contact mechanism" for interaction of extracellular polymeric substances with low-grade copper-bearing sulfide ore in bioleaching by moderately *Thermophilic acidithiobacillus caldus*[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 242: 11-21.
- [10] HE Z G, YANG Y P, ZHOU S, et al. Effect of pyrite, elemental sulfur and ferrous ions on EPS production by metal sulfide bioleaching microbes[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(4): 1171-1178.
- [11] 孔逊, 刘金辉. 黄铁矿对微生物浸铀的影响[J]. *金属矿山*, 2010, 39(4): 78-80.
KONG X, LIU J H. Impact of pyrite on uranium bio-

- leaching[J]. *Metal Mine*, 2010, 39(4): 78-80.
- [12] 彭阳, 徐乐昌, 孙占学, 等. 嗜酸性浸矿菌对不同外源黄铁矿的利用率研究[J]. *铀矿冶*, 2017, 36(3): 213-216, 221.
- PENG Y, XU L C, SUN Z X, et al. Research for the utilization efficiency of different adsorptive pyrite by acidophilic bacteria[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2017, 36(3): 213-216, 221.
- [13] 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 Technology, 2019.
- [14] 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 bacterial leaching of low grade uranium [J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2019(11): 26-31.
- [15] 邱冠周, 柳建设, 王淀佐, 等. 氧化亚铁硫杆菌生长过程铁的行为[J]. *中南工业大学学报*, 1998, 29(3): 3-5.
- QIU G Z, LIU J S, WANG D Z, et al. Iron behavior in growth of *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Journal of Central South University of Technology*, 1998, 29(3): 3-5.
- [16] 夏文堂, 任正德. 难选镍钼矿的预处理试验研究[J]. *矿冶*, 2010, 19(2): 34-37.
- XIA W T, REN D Z. Removing alkaline gangue from low-grade refractory nickel-molybdenum ore by hydrometallurgical progress[J]. *Mining and Metallurgy*, 2010, 19(2): 34-37.
- [17] LIU F W, ZHOU L X, ZHOU J, et al. Improvement of sludge dewaterability and removal of sludge-borne metals by bioleaching at optimum pH[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 221-222: 170-177.
- [18] 张在海, 邱冠周, 胡岳华, 等. 氧化亚铁硫杆菌的菌落分离研究[J]. *矿产综合利用*, 2001(1): 19-23.
- ZHANG Z H, QIU G Z, HU Y H, et al. The investigation of the colony isolation of *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2001(1): 19-23.
- [19] LARA R H, VALDEZ-PEREZ D, RODRIGUEZ A G, et al. Interfacial insights of pyrite colonized by *Acidithiobacillus thiooxidans* cells under acidic conditions[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 103(1/2/3/4): 35-44.
- [20] 武彪, 阮仁满, 温建康, 等. 黄铁矿在生物浸矿过程中的电化学氧化行为[J]. *金属矿山*, 2007, 36(10): 64-67.
- WU B, RUAN R M, WEN J K, et al. Electrochemical oxidative behavior of pyrite during ore bioleaching[J]. *Metal Mine*, 2007, 36(10): 64-67.
- [21] 刘玉龙, 李广悦, 胡南, 等. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌耐重金属离子连续转接驯化试验研究[J]. *铀矿冶*, 2020, 39(1): 27-32.
- LIU Y L, LI G Y, HU N, et al. Continuous transfer domestication of *Acidithiobacillus ferrooxidans* for high tolerance to heavy metal ions[J]. *Uranium Mining and Metallurgy*, 2020, 39(1): 27-32.
- [22] 李洪枚, 柯家骏. Ni^{2+} 和 Co^{2+} 对氧化亚铁硫杆菌活性的影响[J]. *有色金属*, 2000, 52(1): 49-51, 54.
- LI H M, KE J J. Effect of Ni^{2+} and Co^{2+} on activity of *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Nonferrous Metals*, 2000, 52(1): 49-51, 54.
- [23] 王学刚, 高旭, 孙占学, 等. 细菌接种量对铀生物浸出的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2018(5): 46-49.
- WANG X G, GAO X, SUN Z X, et al. Effect of bacterial inoculation ratio on bioleaching of uranium[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2018(5): 46-49.
- [24] 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.
- [25] 周桂英, 阮仁满, 温建康, 等. 紫金山铜矿浸出过程黄铁矿的氧化行为[J]. *北京科技大学学报*, 2008, 30(1): 11-15.
- ZHOU G Y, RUAN R M, WEN J K, et al. Bio-oxidation of pyrite during copper bioleaching in Zijinshan [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2008, 30(1): 11-15.
- [26] 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.
- [27] HIROYOSHI N, KUROIWA S, MIKI H, et al. Effects of coexisting metal ions on the redox potential dependence of chalcopyrite leaching in sulfuric acid solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2007, 87(1/2): 1-10.
- [28] 刘玉龙, 丁德馨, 李广悦, 等. 铀矿石化学浸出与细菌浸出沉淀产物的比较[J]. *过程工程学报*, 2010, 10(4):

- 679-684.
- LIU Y L, DING D X, LI G Y, et al. Comparative study on the precipitates of chemical leaching and bacterial leaching of uranium ore[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2010, 10(4): 679-684.
- [29] 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.
- [30] JENSEN A B, WEBB C. Ferrous sulphate oxidation using *Thiobacillus ferrooxidans*: A review[J]. Process Biochemistry, 1995, 30(3): 225-236.
- [31] 梁连东, 冯志刚, 马强, 等. 湖南某铀尾矿库中铀的赋存形态及其活性研究[J]. 环境污染与防治, 2014, 36(2): 11-14.
- LIANG L D, FENG Z G, MA Q, et al. Study on the occurrence form and activity of uranium in Hunan uranium tailings[J]. Environmental Pollution & Control, 2014, 36(2): 11-14.
- [32] HARNEIT K, GOKSEL A, KOCK D, et al. Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2006, 83(1/2/3/4): 245-254.
- [33] 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.
- [34] KINZLER K, GEHRKE T, TELEGDI J, et al. Bioleaching: A result of interfacial processes caused by extracellular polymeric substances (EPS) [J]. Hydrometallurgy, 2003, 71(1/2): 83-88.