



晶体结构对黄铜矿、黄铁矿生物浸出 差异性影响

马 骏^{1,2}, 汪菊香¹, 武 彪¹, 温建康¹, 尚 鹤¹, 武名麟¹

(1. 北京有色金属研究总院 生物冶金国家工程实验室, 北京 100080;
2. 中国有色金属工业协会, 北京 100814)

摘 要: 在对黄铜矿、黄铁矿晶体结构差异性分析的基础上, 研究在相同生物浸出条件下晶体结构对两矿物浸出速率及浸矿用菌种群落演替规律的影响, 并对其产生原因进行分析。结果表明: 黄铜矿晶胞中单位结构基元内不同结合方式原子间浸出难易程度不同, 导致黄铜矿生物浸出速率随浸出时间的延长而不断降低; 黄铁矿晶胞内各原子间结合方式单一, 因而其浸出速率基本稳定。两矿物浸出过程中浸矿用菌种群落演替规律存在差异, 在黄铜矿生物浸出过程中, *Leptospirillum ferriphilum* (*L.f*) 由优势菌(占 98%以上)转为劣势菌(占 37%); 在黄铁矿生物浸出过程中, *L.f* 始终为优势菌(占 90%以上)。由于 *L.f* 对 Fe^{2+} 供应较敏感, 因而两矿物晶体结构不同所决定的 Fe^{2+} 供应差异是浸矿用菌种群落演替差异产生的根本原因。

关键词: 晶体结构; 黄铜矿; 黄铁矿; 生物浸出; 差异性

中图分类号: TF803.21

文献标志码: A

Effects of crystal structure on differences of chalcopyrite and pyrite bioleaching

MA Jun^{1,2}, WANG Ju-xiang¹, WU Biao¹, WEN Jian-kang¹, SHANG He¹, WU Ming-lin¹

(1. National Engineering Laboratory of Biohydrometallurgy,
General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100080, China;
2. China Nonferrous Metals Industry Association, Beijing 100814, China)

Abstract: The effects of the crystal structure of chalcopyrite and pyrite on the of leaching rate and bacteria community succession of these two minerals bioleached under the same conditions were investigated on the basis of the analysis of the crystal structure. The results show that the leaching rate of chalcopyrite decreases with the increase of time, which is caused by the different leaching difficulty levels as the different bonding forms between different atoms in the structural motif of chalcopyrite cell. As the atoms in the pyrite cell have the same bonding form, so the leaching rate is basically steady. There is a difference of bacteria community succession between these minerals bioleaching process, *Leptospirillum ferriphilum* (*L.f*) changes from advantage bacterium (more than 98%) to disadvantage bacterium (account for 37%) in chalcopyrite bioleaching process, while *L.f* is always the dominant bacterium (more than 90%) in pyrite bioleaching process. As Fe^{2+} has a great influence on the growth and multiplication of *L.f*, so the different crystal structures which lead to the Fe^{2+} supply difference are the primary reason of bacterial species succession difference between these minerals.

Key words: crystal structure; chalcopyrite; pyrite; bioleaching; otherness

近年来,生物冶金以其可处理低品位难选矿石、投资成本小、环境友好等优势,越来越引起人们的关注^[1-2]。针对生物冶金过程的研究也不断深入,研究人员提出生物冶金直接浸出机理、间接浸出机理、协同浸出机理等学说^[3-5]。浸矿微生物在浸矿过程中的行为,所分泌的胞外聚合物(EPS)及其对浸矿过程的影响规律也已被发现。对浸矿后期,造成矿物浸出速率降低原因的研究正在不断深入^[6-8]。

学者在研究过程中还发现,不同矿物的浸出规律及浸出现象有所不同。在相同浸出条件下,黄铁矿较黄铜矿更易浸出。*Sulfolobus metallicus* 浸出黄铁矿、闪锌矿和黄铜矿过程中,矿物表面硫形态转化规律存在差异:在黄铁矿表面有黄钾铁矾、单质硫及少量亚硫酸盐的生成;在闪锌矿和黄铜矿表面,则分别发现黄钾铁矾和单质硫的生成,浸出过程中,黄铜矿表面还有铜蓝、斑铜矿、辉铜矿等多硫化物的生成^[9]。EPS 对 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 在黄铁矿表面吸附的促进作用要大于黄铜矿的^[10]。*Acidithiobacillus ferrooxidans* 在黄铁矿、黄铜矿、方铅矿和闪锌矿表面未表现出明显的选择性。而草分枝杆菌、沟戈登氏菌、胶质芽孢杆菌则更易吸附在黄铁矿表面。即使使用相同菌种的同一菌株去浸出不同矿物,其浸出效率及浸出现象也存在差异^[11]。

不同矿物生物浸出过程各差异性现象的产生与不同矿物晶体结构不同所决定的各项性质差异存在直接联系。但目前研究多集中在不同矿物的某一性质对浸出差异性的影响上,针对不同晶体结构对不同矿物生物浸出差异影响的研究鲜见报道。因此,本文作者将在对黄铜矿、黄铁矿晶体结构差异性分析的基础上,对黄铜矿和黄铁矿生物浸出差异性进行研究,并对其产生原因进行相应的分析。

1 实验

1.1 实验材料

实验用黄铜矿与黄铁矿均由某矿山富矿块经破碎、浮选后制得。浮选完成后使用 1 mol/L 盐酸和 2 mol/L 硫酸洗涤 3 次,再使用丙酮洗涤以除去矿样表面浮选药剂等污染。取粒径小于 75 μm 矿样用于浸出实验。其中黄铜矿含 31.9% Cu、25.19% Fe、30.09% S (质量分数);黄铁矿含 43.68% Fe、46.44% S。

黄铜矿和黄铁矿矿物组成成分分别如表 1 和表 2 所列。

实验用混合菌种取自北京有色金属研究总院生物

表 1 黄铜矿矿物组成成分

Table 1 Mineral composition of chalcopyrite

Mineral	Mass fraction/%
CuFeS ₂	89.72
Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃	0.46
FeS ₂	5.5
Cu ₅ FeS ₄	1.59
Cu	0.13
FeCO ₃	0.36
Ca(Fe,Mg,Mn)(CO ₃) ₂	1.33
SiO ₂	0.67
K ₂ O·Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂	0.05
K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (F,OH) ₂	0.23

表 2 黄铁矿矿物组成成分

Table 2 Mineral composition of pyrite

Mineral	Mass fraction/%
FeS ₂	93.77
FeS	3.61
ZnS	0.3
CuFeS ₂	0.03
FeAsS	0.06
FeCO ₃	0.13
Fe ₂ O ₃	0.25
SiO ₂	1.28
NaAlSi ₃ O ₈	0.23
K(Mg,Fe) ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (F,OH) ₂	0.26
CaCO ₃	0.06

冶金国家工程实验室菌种库,由 *Leptospirillum ferriphilum*(*L.f*)、*Acidithiobacillus caldus*(*A.c*)、*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*(*S.t*) 3 种细菌组成。其中 *L.f* 仅能通过氧化 Fe²⁺来获得代谢所需的能量;*A.c* 仅能通过氧化还原态硫来获得代谢所需能量;*S.t* 可同时通过氧化 Fe²⁺及还原态硫来获得代谢所需的能量。

1.2 实验方法

原始菌种使用 0k 培养基,黄铁矿、黄铜矿混合矿矿浆浓度为 2%(质量分数)条件下驯化培养。定期转接,转接浓度为 20%。当菌浓度达到 1×10⁸ L⁻¹ 时开始单矿物浸出实验。实验用培养基组成如下: 3.0 g/L (NH₄)₂SO₄; 0.5 g/L MgSO₄·7H₂O; 0.5 g/L K₂HPO₄; 0.1 g/L KCl; 0.01 g/L Ca(NO₃)₂。

驯化完成后,取矿浆上清液 40 mL,在 11000

r/min 下高速离心 5 min。回收菌泥于 10 mL 离心管中, 使用 pH 1.7 的稀硫酸混匀, 11000 r/min 下高速离心 3 min, 重复两次, 以洗脱细菌吸附的 Cu、Fe 等杂质离子。将洗脱完成后的菌泥溶于配置好的 200 mL、pH 1.7 的 0K 培养基中, 获得单矿物浸出菌液。分别称取 2 g 黄铜矿、黄铁矿置于 250 mL 锥形瓶中后, 各取 100 mL 配置好的菌液置于锥形瓶中, 获得矿浆浓度 2% 的黄铜矿、黄铁矿矿浆。称取含矿浆的锥形瓶质量、测定浸出液 pH、电位 φ (使用甘汞电极测定) 等实验参数后, 置于 45 °C 摇床中, 摇床转速为 250 r/min。

每日测定矿浆 pH、Eh, 定时测定溶液中 Cu 和总 Fe 浓度。每日使用去离子水补加因蒸发而损失的水分。每两日使用 ICP-OES 测定浸出液中 Cu 及总 Fe 浓度。每日使用重铬酸钾滴定法, 测定浸出液中 Fe^{2+} 浓度, 滴定度 0.1 g/L。每日使用血球计数板测定矿浆中细菌浓度。浸出 15、30 d, 使用 16S rRNA 法对浸矿用菌种群落组成进行测定。

单矿物浸出实验设置平行对照组。

2 结果与分析

2.1 两矿物晶体结构差异

黄铜矿属四方晶系, $a_0=0.524$ nm, $c_0=1.032$ nm, $z=4$ 。其晶体结构如图 1 所示^[12]。

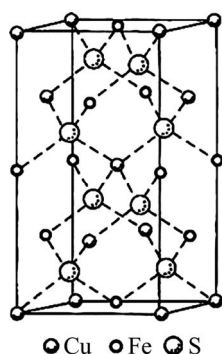


图 1 黄铜矿晶体结构示意图^[12]

Fig. 1 Schematic diagram of chalcopyrite crystal structure^[12]

从图 1 中可以看出, 黄铜矿单位晶胞内含有 4 个 Fe 原子、4 个铜原子、8 个 S 原子, 其最简化学式为 CuFeS_2 。在黄铜矿晶胞中左侧由上自下的 S 原子中: 第一个 S 原子左上与晶棱 Cu 原子相连, 左下与晶面 Cu 原子相连, 右上与晶面 Fe 原子相连, 右下与晶面 Fe 原子相连; 第二个 S 原子左上与晶面 Cu 原子相连, 左下与晶棱 Fe 原子相连, 右上与晶面 Fe 原子相连, 右下与晶面 Cu 原子相连; 第三个 S 原子左上与晶棱

Fe 原子相连, 左下与晶面 Fe 原子相连, 右上与晶面 Cu 原子相连, 右下与晶面 Cu 原子相连; 第四个 S 原子左上与晶面 Fe 原子相连, 左下与晶棱 Cu 离子相连, 右上与晶面 Cu 原子相连, 右下与晶面 Fe 原子相连。黄铜矿晶胞右侧自上而下的 S 原子中第一个 S 原子上、下、左、右与各原子连接方式与黄铜晶胞自上而下左侧第一个 S 原子连接方式呈晶面对称, 右侧其他 3 个 S 原子也各与左侧其他 3 个 S 原子呈晶面对称。因而, 在黄铜矿晶胞中共有 4 类 S 原子, 每种 2 个。即在黄铜矿晶胞中 S 原子共有 4 套等同点, 相应的 Cu、Fe 均有两套等同点, 其结构基元为 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$, 单位黄铜矿晶胞中含有 2 个结构基元。

黄铁矿属等轴晶系, $a_0=0.5417$ nm, $z=4$ 。黄铁矿晶体结构如图 2 所示^[13]。

从图 2 中可以看出, 黄铁矿单位晶胞内含有 4 个 Fe 原子、8 个 S 原子, 其最简化学式为 FeS_2 。8 个 S 原子中, 每 2 个 S 原子形成哑铃状对硫离子, 在黄铁矿晶胞中, 哑铃状对硫离子与 Fe 原子间结合方式单一, 每个哑铃状对硫离子均在前、后、左、右、上、下 6 个方向与 1 个 Fe 原子相连。

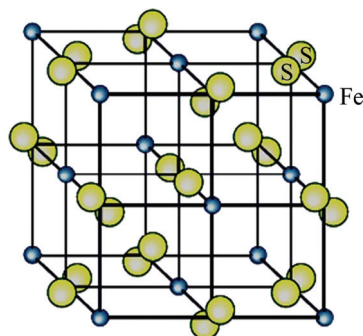


图 2 黄铁矿晶体结构示意图^[13]

Fig. 2 Schematic diagram of pyrite crystal structure^[13]

通过对两矿物晶体结构分析可知, 两矿物晶体结构组成存在差异, 晶体结构不同决定其物理、化学性质不同, 因而两矿物在生物浸出过程中所产生的现象也应存在差异。

2.2 两矿物生物浸出差异性现象

2.2.1 两矿物生物浸出速率差异性

在上述实验条件下进行两矿物生物浸出实验。根据每两日测定的浸出液中主要金属离子浓度, 计算得到黄铜矿与黄铁矿生物浸出率, 结果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出, 两矿物生物浸出率存在差异。浸出 30 d, 黄铜矿中 Cu 的浸出率为 14.5%, 黄铁矿中 Fe 的浸出率为 21.06%。

图4和5所示分别为黄铜矿和黄铁矿实际生物浸出速率随时间变化曲线及线性拟合曲线。

由图4和5可知,生物浸出过程中黄铜矿的浸出速率随浸出时间的延长不断降低(见图4),黄铁矿的浸出速率则基本保持稳定(见图5)。

2.2.2 浸出液中 Fe^{2+} 浓度差异变化

在两矿物生物浸出过程中, Fe^{2+} 占总 Fe 比例以及浸出液电位 φ 随时间变化曲线分别如图6和7所示。

由图6和7可知,两矿物生物浸出过程中 Fe^{2+} 占总 Fe 比例及浸出液 φ 随时间变化趋势存在差异。黄铜矿生物浸出过程中,浸出液中 Fe^{2+} 浓度始终低于检测限,浸出液中总 Fe 几乎全部为 Fe^{3+} (见图6)。而黄铁矿生物浸出液中 Fe^{2+} 占总 Fe 比例随时间变化存在波动(见图7)。

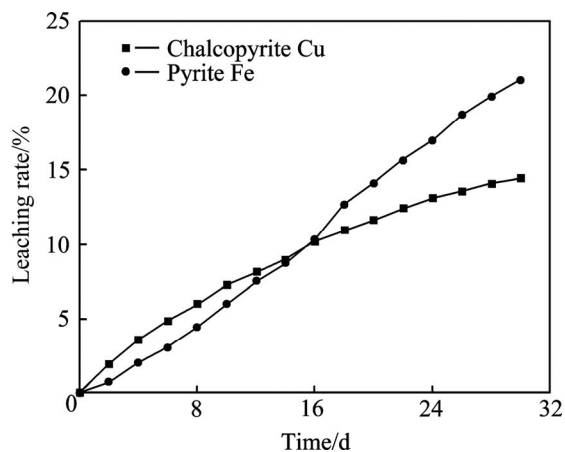


图3 两矿物浸出率随时间变化曲线

Fig. 3 Changing curves of leaching rates of two minerals with time

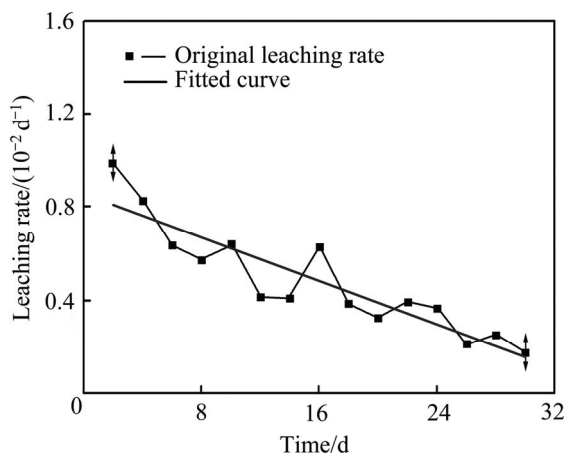


图4 黄铜矿浸出速率随时间变化曲线

Fig. 4 Changing curves of chalcopyrite leaching rate with time

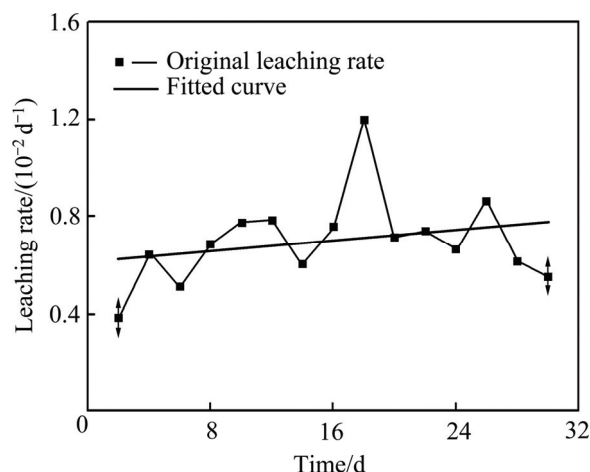


图5 黄铁矿浸出速率随时间变化曲线

Fig. 5 Changing curves of pyrite leaching rate with time

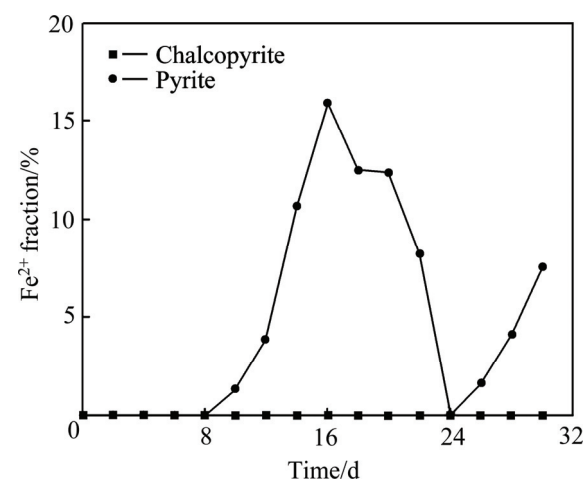


图6 Fe^{2+} 占总 Fe 比例随时间变化曲线

Fig. 6 Changing curves of Fe^{2+} fraction of total Fe with time

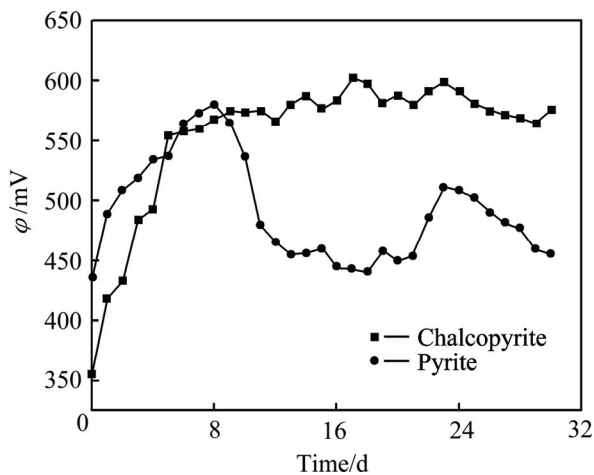


图7 浸出液 φ 随时间变化曲线

Fig. 7 Changing curves of leaching liquor potential with time

生物浸出过程中, 浸出液 φ 高低与 Fe^{2+} 占总铁比例呈负相关关系。 Fe^{2+} 占总铁比例升高, 则浸出液 φ 降低, 反之 φ 升高。图 7 所示的浸出液 φ 变化趋势与图 6 中 Fe^{2+} 占总铁比例随时间变化趋势相符。

2.2.3 浸出液中细菌浓度及菌种群落演替差异

在黄铜矿、黄铁矿生物浸出过程中, 浸矿用细菌浓度及群落组成随时间变化趋势存在差异。图 8 所示为细菌浓度随时间变化曲线。

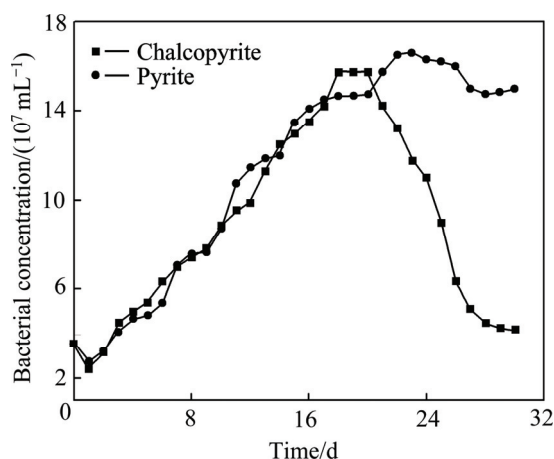


图 8 浸矿用细菌浓度随时间变化曲线

Fig. 8 Changing curves of bacteria concentration with time

由图 8 可知, 两矿物生物浸出前 20 d, 浸矿用细菌浓度随时间变化趋势相差不大, 均呈不断上升的趋势。生物浸出 20 d 后, 黄铜矿浸矿用细菌生长代谢进入衰亡期, 细菌浓度不断降低; 黄铁矿浸矿用细菌生长代谢进入稳定期, 细菌浓度基本保持稳定。

在单矿物浸出实验开始前、浸出第 15、30 d 分别对浸矿用菌种进行群落结构组成分析, 结果如图 9 所示。

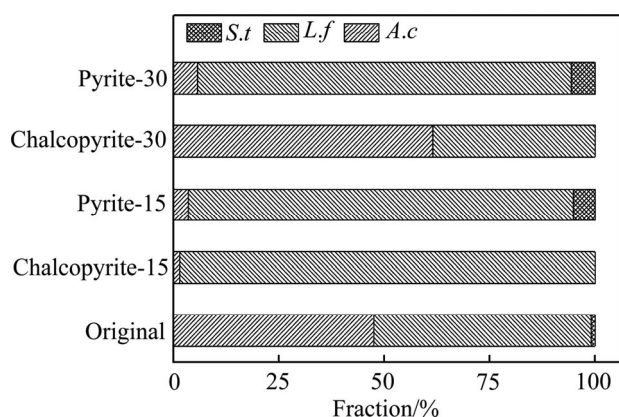


图 9 浸出过程中菌种群落演替差异

Fig. 9 Differences of bacterial community succession in minerals bioleaching

由图 9 可知, 与原始浸矿用菌种群落结构组成相比, 两矿物生物浸出过程中菌种群落演替规律存在差异。在黄铜矿生物浸出过程中, *L.f* 由优势菌(占 98%)转为劣势菌(占 37%); 在黄铁矿生物浸出过程中, *L.f* 始终为优势菌(占 90%)。

2.3 两矿物生物浸出差异性产生原因

2.3.1 两矿物生物浸出速率差异性产生原因

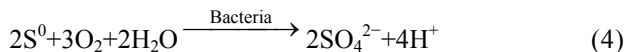
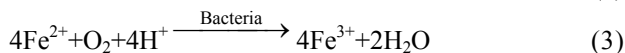
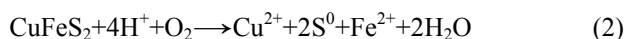
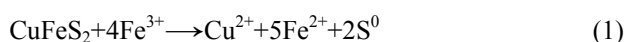
从两种矿物晶体结构分析可以得知, 黄铜矿晶胞中单位结构基元内 Cu、Fe、S 原子间结合方式不同, 不同结合方式的 Cu、Fe、S 原子浸出难易程度不同。在黄铜矿生物浸出过程中, 较易浸出的 Cu、Fe、S 原子优先浸出, 随着浸出时间的延长, 黄铜矿表面晶胞中较易浸出的 Cu、Fe、S 原子含量不断降低, 表面晶胞中剩余的较难浸出的 Cu、Fe、S 原子含量不断升高, 与浸出前相比, 黄铜矿生物浸出难度增大, 从而导致黄铜矿生物浸出速率随浸出时间的延长而不断降低。

在黄铁矿晶胞中, 由于 Fe、S 原子的连结方式较单一, 因而在黄铁矿生物浸出过程中, 黄铁矿晶胞中的 Fe、S 原子间不存在浸出难易程度的差异, 从而导致黄铁矿生物浸出速率随浸出时间的延长基本保持稳定。

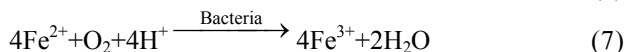
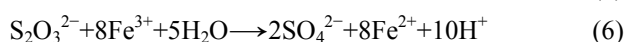
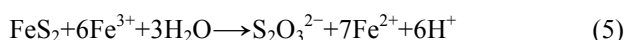
由以上分析可知, 两矿物晶体结构差异是导致其生物浸出速率随时间变化趋势差异的关键因素。

2.3.2 浸出液中 Fe^{2+} 浓度差异产生原因

黄铜矿晶胞中, Fe 原子与导带相连接, Cu 原子与价带相连接, 该结构导致黄铜矿可同时在 Fe^{3+} 及 H^+ 作用下而分解。分解过程中主要反应如下式(1)~(4)所示^[14]:



在黄铁矿晶胞中, 价带电子只能从金属原子的电子轨道中获得, 因此黄铁矿晶胞中的 Fe—S 键只能在 Fe^{3+} 的氧化作用下, 经电子转移而被破坏, 黄铁矿不会在 H^+ 作用下分解。黄铁矿分解过程中主要发生反应如式(5)~(7)所示^[15]:



从上述反应式中可以发现, 在无菌条件下, 黄铜矿、黄铁矿分解过程中产生的 Fe 离子应以 Fe^{2+} 形式存在。因而, 生物浸出条件下浸出液中 Fe^{2+} 占总铁比例

的降低主要为铁氧化细菌对 Fe^{2+} 的氧化作用所致。

2.3.3 浸出液中细菌浓度及群落演替差异产生原因

由图 6 可知, 在黄铜矿生物浸出过程, Fe^{2+} 的生成速率始终低于铁氧化细菌对其氧化利用速率。黄铜矿晶体结构决定其浸出速率随浸出时间的延长而不断降低, 将导致浸出液中 Fe^{2+} 供应速率不断减慢。与之相应的, 黄铜矿生物浸出初期, 细菌浓度较低, 浸出液中 Fe^{2+} 供应相对较充足, 铁氧化细菌 *L.f* 代谢繁殖速率相对较快, 绝对数量的增加, 使其在浸出第 15 d 成为优势菌。随浸出时间的延长, *L.f* 绝对数量不断增大, Fe^{2+} 供应速率不断降低, *L.f* 无法获得足够的能源物质进行代谢繁殖, 从而进入衰亡期。该过程在造成黄铜矿浸矿用细菌浓度不断降低的同时, 也造成在浸出第 30 d, *L.f* 由优势菌转为劣势菌。

黄铁矿生物浸出过程中, Fe^{2+} 占总铁的比例变化存在波动。在黄铁矿生物浸出前期, Fe^{2+} 生成速率低于铁氧化细菌对其氧化利用速率。在浸出中后期, Fe^{2+} 的生成速率与铁氧化细菌对 Fe^{2+} 氧化利用速率间形成了动态平衡。结合图 8 可知, 在黄铁矿生物浸出前期, 由于细菌浓度相对较低, Fe^{2+} 的生成速率可满足铁氧化细菌的代谢繁殖需要, 细菌浓度不断升高。在浸出中后期, 由于黄铁矿生物浸出速率基本保持不变, 因而 Fe^{2+} 的生成速率也基本保持稳定, 浸出液中 Fe^{2+} 供应充足, 铁氧化细菌生长状态良好, 细菌浓度不断升高。最终, 细菌生长进入稳定期, 细菌浓度相对不变, Fe^{2+} 的生成速率与铁氧化细菌 *L.f* 对 Fe^{2+} 氧化利用速率间形成动态平衡。与之相应的, 由于黄铁矿生物浸出过程中, Fe^{2+} 供应充足, 因而 *L.f* 生长状态良好, 在整个浸出过程中均为优势菌。

生物浸出过程中浸矿用细菌浓度的增加将利于矿物的浸出过程。由图 8 可知, 两矿物生物浸出前 20 d, 浸矿用细菌浓度均在不断升高, 浸矿用细菌对黄铜矿、黄铁矿浸出过程的促进作用不断增大, 但两矿物生物浸出速率均未随细菌浓度的升高即对浸出促进作用的增大而增大, 黄铜矿生物浸出速率随浸出时间的延长不断降低, 黄铁矿生物浸出速率则基本保持稳定。该结果表明, 两矿物生物浸出速率差异的产生, 未受浸矿用细菌浓度差异变化的影响, 导致其浸出速率差异产生的关键因素应在为二者晶体结构的不同。

由以上分析可知, 黄铜矿、黄铁矿生物浸出过程, 浸矿用细菌浓度及菌种群落演替差异的产生主要由 Fe^{2+} 供应差异所导致的 *L.f* 的代谢繁殖规律所决定。当 Fe^{2+} 供应充足时, 其生长繁殖速率大于其他细菌, 绝对数量的增加, 使其成为优势菌。当 Fe^{2+} 供应不足时,

L.f 代谢繁殖受到抑制, 代谢繁殖速率的降低, 导致其绝对数量的降低, 最终成为劣势菌。而浸出液中 Fe^{2+} 供应差异的产生, 主要由黄铜矿、黄铁矿晶体结构不同所导致的生物浸出速率随时间变化趋势不同所决定。

3 结论

1) 黄铜矿和黄铁矿晶体结构不同, 导致两矿物在生物浸出过程中产生生物浸出速率、浸出液中 Fe^{2+} 占总 Fe 比例、浸矿用细菌浓度随时间变化趋势及浸矿用菌种群落演替规律差异。

2) 黄铜矿晶胞中单位结构基元内不同结合方式离子间浸出难易程度不同, 导致黄铜矿生物浸出速率随浸出时间的延长而不断降低。黄铁矿晶胞中各离子间结合方式单一, 各离子间浸出难易程度相同, 因而随浸出时间的延长, 黄铁矿浸出速率基本稳定。

3) 两矿物晶体结构不同导致的浸出液中 Fe^{2+} 供应差异是造成两矿物浸出过程浸矿用菌种群落演替差异, 进而导致 Fe^{2+} 占总 Fe 比例随时间变化差异产生的根本原因。

REFERENCES

- [1] 尹升华, 吴爱祥, 王洪江, 韩 斌. 微生物浸出低品位矿石技术现状与发展趋势[J]. 矿业研究与发展, 2010, 30(1): 46–49.
YIN Sheng-hua, WU Ai-xiang, WANG Hong-jiang, HAN Bin. Current status and present situation and development trend of low-grade ore bioleaching technology[J]. Mining Research and Development, 2010, 30(1): 46–49.
- [2] BRIERLEY J A, BRIERLEY C L. Present and future commercial applications of biohydrometallurgy[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2): 233–239.
- [3] SAND W, GEHRKE T, JOZSA P G. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching[J]. Hydrometallurgy, 2011, 59: 159–175.
- [4] HIROYOSHI N, MIKI H, HIRAJIMA T, TSUNEKAWA M. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching[J]. Hydrometallurgy, 2000, 57: 31–38.
- [5] 杨显万. 湿法冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 286–291.
YANG Xian-wan. Hydrometallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 286–291.
- [6] 李 乾, 丁德馨, 王清良, 胡鄂明, 史文革, 马丽媛, 刘学端. 浸矿微生物共培养体系的耐氟特性及其在氟胁迫下的群落动态分析[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(6): 1678–1684.

- LI Qian, DING De-xin, WANG Qing-liang, HU E-ming, SHI Wen-ge, MA Li-yuan, LIU Xue-duan. Fluoride tolerance of co-culture of bioleaching microorganisms and community dynamics under fluoride stress[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(6): 1678–1684.
- [7] ZENG Wei-min, TAN Sun, CHEN Miao, QIU Guan-zhou. Detection and analysis of attached microorganisms on the mineral surface during bioleaching of pure chalcopyrite with moderate thermophiles[J]. Hydrometallurgy, 2011, 106: 46–50.
- [8] KLAUBER C, PARKER A, BRONSWIJK W V, WATLING H. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 62: 65–94.
- [9] 赵小娟. *Sulfolobus metallicus* 浸出三种典型硫化矿过程中矿物表面硫形态转化研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- ZHAO Xiao-juan. Research of the surface sulfur transformation in the process of three typical sulfide ore leaching with *Sulfolobus metallicus*[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [10] YU Run-lan, ZHONG Dai-li, MIAO Lei, WU Fa-deng, QIU Guan-zhou, GU Guo-hua. 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.
- [11] 赵珊茸, 边秋娟, 王勤燕. 结晶学及矿物学[M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2012: 291–292.
- ZHAO Shan-rong, BIAN Qiu-juan, WANG Qin-yan. The crystallography and mineralogy[M]. 2nd ed. Beijing: Higher Education Press, 2012: 291–292.
- [12] 贾春云, 魏德洲, 高淑玲, 刘文刚, 景宇. 氧化亚铁硫杆菌在硫化矿物表面的吸附[J]. 金属矿山, 2007(8): 34–38.
- JIA Chun-yun, WEI De-zhou, GAO Shu-ling, LIU Wen-gang, JING Yu. Adsorption of *thiobacillus ferrooxidans* on surface of sulfide minerals[J]. Metal Mine, 2007(8): 34–38.
- [13] VAUGHAN D J. Mineral chemistry of metal sulfides[M]. New York: Cambridge University Press, 1978.
- [14] LI Hong-xu, WANG Dian-zuo. Fundamental analysis of sulfide bioleaching process based on semiconductor electrochemistry[J]. Nonferrous Metals, 2004, 56(3): 36–48.
- [15] SCHIPPERS A, JOZSA P, SAND W. Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1996, 62(9): 3234–3231.

(编辑 王超)