2016年7月 July 2016

文章编号: 1004-0609(2016)-07-1547-05

锰离子浓度对氧化亚铁 硫杆菌生长动力学的影响



滕 青^{1,2}, 冯雅丽¹, 李浩然², 张 旭^{1,2}

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院,北京 100083;2. 中国科学院 过程工程研究所 生化工程国家重点实验室,北京 100190)

摘 要:考察不同初始 $\rho(Mn^{2+})$ 条件下,氧化亚铁硫杆菌(*A.ferrooxidans*)培养体系中 Fe²⁺浓度的变化曲线和 *A.ferrooxidans*菌的生长活性。结果表明:*A.ferrooxidans*菌对 Mn^{2+} 具有一定的耐受能力;当培养基中 $\rho(Mn^{2+}) \leq 1$ g/L 时, Mn^{2+} 对*A.ferrooxidans*菌生长活性影响很小; $\rho(Mn^{2+})$ 为 5~15 g/L 时,*A.ferrooxidans*菌生长开始受到抑制; $\rho(Mn^{2+})=20$ g/L 时,*A.ferrooxidans*菌生长完全受到抑制。为了进一步描述 Mn^{2+} 对其生长活性的影响,利用 [Fe²⁺]/[Fe³⁺]的比值及*A.ferrooxidans*菌对 Fe²⁺的得率系数对不同 Mn^{2+} 浓度下细菌的比生长速率进行拟合,较好地 描述 Mn^{2+} 浓度对氧化亚铁硫杆菌生长的影响。

关键词:氧化亚铁硫杆菌;生物浸锰;生长动力学;比生长速率

中图分类号: Q935 文献标志码: A

近年来,氧化亚铁硫杆菌等细菌被广泛应用于低品位、难处理锰矿和铜矿的细菌浸出^[1-2]。菱锰矿细菌浸出主要是利用氧化亚铁硫杆菌把硫酸亚铁氧化为酸性硫酸高铁溶液,然后在一定条件下利用高铁溶液浸出菱锰矿。软锰矿浸出过程中高价 MnO₂ 需经还原剂还原为 Mn²⁺,二氧化硫、硫酸亚铁、双氧水、铁粉和 有机物类等均可作为软锰矿浸出还原剂^[3-5]。氧化亚 铁硫杆菌浸出软锰矿的研究中,通常以黄铁矿为还原 剂^[6-7]。

氧化亚铁硫杆菌的生长特性关系其浸矿能力,从 自然界分离得到的氧化亚铁硫杆菌存在对亚铁氧化活 性低的缺点,研究人员对各种离子影响氧化亚铁硫杆 菌活性方面进行较为深入的研究。嗜酸氧化亚铁硫杆 菌生长所需的 Fe²⁺和 Mg²⁺等营养离子,其浓度并非越 高越好,只有在某个浓度条件下氧化亚铁硫杆菌的活 性最高^[8-9]。Ni²⁺、Co²⁺、Cu²⁺、U⁶⁺等重金属离子对氧 化亚铁硫杆菌具有一定的毒性,抑制其对金属硫化矿 的浸出,可采用驯化、诱变育种、基因工程等方法改 良菌种得到耐受高浓度重金属离子的菌种^[10-11]。Ag⁺、 Hg²⁺、Bi³⁺、Co²⁺等在一定范围内可催化氧化亚铁硫杆 菌的浸出,但浓度太高,则对细菌生长起抑制作用, 降低浸出效率^[12]。不同的阴离子对嗜酸氧化亚铁硫杆 菌生长动力学有明显影响,其中 SO₄²⁻影响较 Cl⁻和 NO₃⁻强^[13-14]。在锰矿浸出时,锰离子随浸出过程的进 行而溶解,可能对氧化亚铁硫杆菌的生长及活性产生 影响。然而,尚未见文献报道锰离子对氧化亚铁硫杆 菌生长活性的影响及锰离子浓度对氧化亚铁硫杆菌生 长动力学影响。

本文作者监测不同锰离子浓度下氧化亚铁硫杆菌 的生长过程,利用[Fe²⁺]/[Fe³⁺]的比值及氧化亚铁硫杆 菌对Fe²⁺的得率系数拟合细菌在不同Mn²⁺浓度下的比 生长速率,确定在不同锰离子浓度下的细菌生长动力 学参数,进而优化氧化亚铁硫杆菌的培养条件。

1 实验

1.1 A.ferrooxidans 菌培养条件

本实验所用菌种为 A.ferrooxidans 菌(氧化亚铁硫 杆菌),实验室保藏。Mn²⁺采用无水 MnSO₄(化学纯) 配置。

培养方法:取 100 mL 配置好的培养液于 250 mL

收稿日期: 2015-04-19; 修订日期: 2016-01-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21176026,21176242);中国大洋矿产资源研究开发计划(DY125-25-T-08);中央高校基础研究基金资助项目 (FRT-TP-09-002B)

通信作者: 冯雅丽, 教授, 博士; 电话: 010-62311181; E-mail: ylfeng126@126.com

锥形瓶中,接种量为20%,置于(30±0.5) ℃ SZX-B 型恒温水浴振荡摇床内,震荡速度设为120 r/min,培 养时间为4d。溶液的氧化还原电位(Eh)和溶液 pH 值 用 DZS-707 型多参数分析仪进行测定,同时测定溶液 中 Fe²⁺浓度,定期补加蒸馏水弥补因蒸发而损耗的 水分。

1.2 主要仪器和分析方法

主要仪器:紫外-可见分光光度计(UV-1750 型分 光光度计,SHIMADZU); pHS-29A 型酸度计; DZS-707 型多参数分析仪; SZX-B 型恒温水浴振荡 摇床。

分析方法:溶液氧化还原电位由 DZS-707 型多参数分析仪测定;采用邻菲罗啉分光光度法测定 Fe²⁺和 总铁的浓度([Fe_T]),即[Fe³⁺]=[Fe_T]-[Fe²⁺](mg/L)。

2 结果与讨论

2.1 不同 Mn²⁺浓度下氧化亚铁硫杆菌生长过程中代 谢变化

通过改变溶液中 Mn²⁺浓度(0.1、1、5、10、15 和 20 g/L),研究 *A.ferrooxidans* 菌生长过程的代谢变化情况,当培养基中总 Fe 浓度为 9 g/L 时,Fe²⁺浓度随时 间的变化曲线如图 1 所示。同时,为了排除总 Fe 浓度 对 *A.ferrooxidans* 菌生长过程中代谢变化的影响,在培 养基中总 Fe 浓度为 6 g/L 时,考察不同 Mn²⁺浓度(0.1、 1、5、10、15 和 20 g/L)下 Fe²⁺浓度随时间的变化,变 化曲线如图 2 所示。



图 1 总 Fe 浓度为 9 g/L 时不同 Mn²⁺浓度下 Fe²⁺浓度随时 间的变化曲线





图 2 总 Fe 浓度为 6 g/L 时不同 Mn²⁺浓度下 Fe²⁺浓度随时 间的变化曲线

Fig. 2 Variation of Fe^{2+} concentration with time at different Mn^{2+} concentrations and total iron concentration of 6 g/L

从图 1 和 2 中可看出,当培养基中总 Fe 浓度分别 为 9 g/L 和 6 g/L 时,无菌条件下,由于 Mn²⁺的加入 对 Fe²⁺的氧化并无影响,不考虑 Mn²⁺影响的条件下, Fe²⁺几乎不被氧化;有菌条件下,培养液中的 Mn²⁺对 细菌生长均不利,且对细菌生长活性的影响规律相同, Mn²⁺浓度越大,抑制作用越大。当ρ(Mn²⁺)≤1 g/L 时, Mn²⁺对细菌生长活性影响很小,不影响细菌的生长繁 殖;随着 Mn²⁺浓度增加,对细菌生长繁殖的影响逐渐 明显;当溶液中 Mn²⁺浓度升至 15 g/L 时,细菌生长明 显延迟;当溶液中 Mn²⁺浓度升至 20 g/L 时,细菌代谢 完全停止,菌体大量死亡。

2.2 不同 Mn²⁺浓度下溶液氧化还原电位的变化

实验分别在不同 Mn²⁺浓度(0.1、1、5、10、15 和 20 g/L)下测量了溶液的氧化还原电位,其结果如图 3 所示。细菌在生长过程中,溶液中主要发生的反应 如下:

 $Fe^{2+} + H^+ + 1/4O_2 \rightarrow Fe^{3+} + 1/2H_2O$ (1)

$$\varphi = 0.767 + 0.0591 \log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$$
(2)

通过能斯特方程计算溶液的氧化还原电位(φ_h), 见式(2)。随着细菌的生长,溶液中的 Fe²⁺在细菌的氧 化作用下失电子变为 Fe³⁺,使[Fe³⁺]/[Fe²⁺]比值增加, 溶液氧化还原电位 φ_h 上升^[8, 15]。由图 3 可知, Mn²⁺ 对溶液中的最大氧化还原电位无影响,但 $\rho(Mn^{2+}) \leq$ 1 g/L 时,溶液氧化还原电位在 48 h 内达到 700 mV, 表明 Mn²⁺对细菌的活性影响很小,细菌生长旺盛;当 Mn²⁺浓度从 5 g/L 增加到 15 g/L 时,溶液氧化还原电 位在 72~96 h 时才达到 700 mV。这与图 2 结果相符, 随着溶液中 Mn^{2+} 浓度的增加, *A.ferrooxidans* 菌的代谢 受到抑制,进而降低了 Fe^{2+} 的氧化能力,溶液中 Fe^{2+} 积累, $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ 的值降低, φ_h 值减小。



图 3 总 Fe 浓度为 6 g/L 的条件下不同 Mn²⁺浓度对溶液氧 化还原电位的影响

Fig. 3 Effect of different Mn^{2+} concentrations on culture solution oxidation reduction potential at total iron concentration of 6 g/L

2.3 不同 Mn²⁺浓度对溶液 pH 的影响

实验在 Mn²⁺浓度为 0~15 g/L 范围内考察溶液 pH 的变化情况,其结果如图 4 所示。图 4 表明,在前 30 h 内, Mn²⁺浓度越大,溶液 pH 越小; 30 h 后, Mn²⁺浓度越大,溶液 pH 越大。这是由于培养初期,Fe²⁺ 被 *A.ferrooxidans* 菌氧化的过程中耗酸,致使溶液 pH 升高,而 Mn²⁺浓度越大,细菌氧化 Fe²⁺的能力越低, 所以溶液 pH 越小;后期,溶液 pH 出现明显下降,这



图 4 不同 Mn²⁺浓度下溶液中的 pH 随时间的变化 Fig. 4 Variation of pH with time at different Mn²⁺ concentrations

是由于随着培养时间的延长,溶液中 Fe³⁺离子的量逐 渐增多,而 Fe³⁺离子的水解、黄铁矾类物质的生成, 如式(3)所示,都会产生 H⁺,致使溶液 pH 下降^[16]。

$$3Fe^{3+} + M^+ + 2HSO_4^- + 6H_2O \rightarrow$$

$$MFe_3(SO_4)_2(OH)_6 \downarrow +8H^+$$
(3)

2.4 氧化亚铁硫杆菌生长动力学参数的计算

在细菌培养的对数生长阶段,虽然培养基中的营养成分发生了变化,但细胞数目随时间呈指数条件增加,且细胞中各组分以相同速率增加,细胞平均组分近似恒定,故细菌的生长速率并不变。以细胞数量的增加表示生长速度为

$$\mathrm{d}X/\mathrm{d}t = \mu x \tag{4}$$

$$t=0 \text{ fb}, X=X_0, X=X_0 e^{\mu(t-t_0)}$$
(5)

假设细菌对 Fe^{2+} 的得率系数 $Y_{x/s}$ 为以常数,于是

$$X = Y_{x/s}([Fe^{2^+}]_0 - [Fe^{2^+}]_t)$$
(6)

将式(3)代入式(2),两边取对数得

 $\ln([Fe^{2^+}]_0 - [Fe^{2^+}]_t) = \ln(X_0 / Y_{x/s}) + \mu(t - t_0)$ (7)

式中: $[Fe^{2+}]_0$ 为培养液初始 Fe^{2+} 浓度, mg/L; $[Fe^{2+}]_t$ 为 *t* 时刻 Fe^{2+} 浓度, mg/L; *X* 为细菌浓度, 个/mL; $Y_{x/s}$ 为细菌对 Fe^{2+} 的得率系数, 个/g; μ 为细菌的比生长速率, h^{-1} ; *t* 为培养时间, h。

由式(7)可知,以 $\ln([Fe^{2+}]_0 - [Fe^{2+}]_l)$ 对培养时间 作图,选择其中连续的线性关系最好的点拟合而得一 次的函数的斜率即为细菌的比生长速率 μ ,如图 5 所示。

由图 5 可得到不同 Mn²⁺浓度条件下细菌的比生长 速率及进入对数期的时间,所得数据见表 1。由表 1



图 5 不同 Mn^{2+} 浓度条件下 $ln([Fe^{2+}]_0-[Fe^{2+}]_t)$ 随时间的变化 Fig. 5 Variation of $ln([Fe^{2+}]_0-[Fe^{2+}]_t$ with time at different Mn^{2+} concentrations

表 1 不同 Mn²⁺浓度条件下氧化亚铁硫杆菌比生长速率的 比较

Table	1	Comparison	of	specific	increase	rate	of
A.ferrooxidans at different Mn ²⁺ concentrations							

Concentration of	Specific growth rate,	Arrival time of	
$Mn^{2+}/(g \cdot L^{-1})$	μ/h^{-1}	logarithm/h	
0	0.33	24	
0.1	0.33	24	
1	0.23	24	
5	0.14	45	
10	0.13	52	
15	0.13	52	

可知, Mn²⁺浓度越大, 细菌的比生长速率越小, 进入 对数期的时间越久。这是由于随着 Mn²⁺浓度的增加, 细菌对环境的适应性越弱, 迟缓期越长。

3 结论

1) 考察了在不同 Mn^{2+} 浓度下,氧化亚铁硫杆菌 生长过程中 Fe^{2+} 浓度、pH、 φ_h 随时间的变化,结果表 明:氧化亚铁硫杆菌对 Mn^{2+} 具有一定的耐受能力;当 培养基中 $\rho(Mn^{2+}) \leq 1$ g/L 时, Mn^{2+} 对细菌的生长活性 影响很小; $\rho(Mn^{2+})$ 为 5~15 g/L 时,细菌生长出现延迟; 当 $\rho(Mn^{2+})$ 增大到 20 g/L 时,细菌代谢完全受到抑制, 细菌大量死亡。随着 Mn^{2+} 浓度的不断增加,溶液氧化 还原电位逐渐减小,pH 逐渐增大。

2)利用[Fe²⁺]/[Fe³⁺]的比值及细菌对 Fe²⁺的得率 系数拟合了细菌在不同 Mn²⁺浓度下的比生长速率,较 好地描述了 Mn²⁺浓度对氧化亚铁硫杆菌生长的影响。 当ρ(Mn²⁺)≤1 g/L 时, Mn²⁺不影响细菌进入对数期的 时间,但是细菌的比生长速率减小;当 Mn²⁺浓度为 5~15 g/L 时,细菌进入对数期的时间延迟,比生长速 率也随着 Mn²⁺浓度的增加而减小。

REFERENCES

[1] WEISS J V, RENTZ J A, PLAIA T, NEUBAUER S, MERRILL-FLOYD M, LILBURN T, BRADBURNE C, MEGONIGAL J P, EMERSON D. Characterization of neutrophilic Fe(II) oxidizing bacteria isolated from the rhizosphere of wetland plants and description of *Ferritrophicum radicicola* gen. nov. sp. Nov, and *Sideroxydans paludicola* sp. Nov[J]. Geomicrobiology Journal, 2007, 24(7/8): 559–570.

[2] 赖绍师, 覃文庆, 杨聪仁, 王 军, 张雁生, 张 博, 常自勇,

匡浩华. 低品位硫化铜矿的细菌浸出[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(6): 1473-1479.

LAI Shao-shi, QIN Wen-qing, YANG Cong-ren, WANG Jun, ZHANG Yan-sheng, ZHANG Bo, CHANG Zi-yong, KUANG Hao-hua. Bioleaching of low grade copper sulfide ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(6): 1473–1479.

- [3] SUN W Y, SU S J, WANG Q Y, DING S L. Lab-scale circulation process of electrolytic manganese production with low-grade pyrolusite leaching by SO₂[J]. Hydrometallurgy, 2013, 133(2): 118–125.
- [4] TRIFONI M, VEGLIÒ F, TAGLIERI G, TORO L. Acid leaching process by using glucose as reducing agent: A comparison among the efficiency of different kinds of manganiferous ores[J]. Minerals Engineering, 2000, 13(13): 217–221.
- [5] 周 杰,潘 奇,滕 亚,段友构.双氧水还原氧化锰矿的浸出率研究[J]. 中国锰业, 2013, 31(2): 18-20.
 ZHOU Jie, PAN Qi, TENG Ya, DUAN You-gou. Study of leaching efficiency on reducing manganese oxide ore by hydrogen peroxide[J]. China's Manganese Industry, 2013, 31(2): 18-20.

[6] 马皛梅,韩一凡,路福平,张小霞,温 丹,刘勇金,白利明, 胡 影,黄志勇.功能菌群耦合黄铁矿浸出软锰矿的研究[J]. 微生物学通报,2012,39(11):1551-1559.
MA Xiao-mei, HAN Yi-fan, LU Fu-ping, ZHANG Xiao-Xia, WEN Dan, LIU Yong-Jin, BAI Li-Ming, HU Ying, HUANG Zhi-Yong. Study of coupled pyrite leached pyrolusite by functional microflora[J]. Microbiology China, 2012, 39(11): 1551-1559.

[7] 冯雅丽,李浩然,冯福章.微生物催化大洋多金属结核和黄 铁矿共同浸出及反应动力学模型[J].北京科技大学学报, 2006,28(10):912-916.

FENG Ya-li, LI Hao-ran, FENG Fu-zhang. Microbe catalysis co-leaching of deep sea polymetallic nodules and pyrite and its reaction kinetics model[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2006, 28(10): 912–916.

[8] 刘欣伟, 冯雅丽, 李浩然, 蔡震雷, 杨志超. 镁离子浓度对氧 化亚铁硫杆菌生长动力学的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(8): 2353-2359.

LIU Xin-wei, FENG Ya-li, LI Hao-ran, CAI Zhen-lei, YANG Zhi-chao. Effect of magnesium ion concentration on growth kinetics of *Thiobacillus ferroxidans*[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(8): 2353–2359.

- [9] 何良菊, 李秀艳, 周建民, 魏德洲. Fe²⁺、NH⁴⁺对氧化亚铁硫杆 菌氧化黄铁矿的影响[J]. 黄金学报, 1999, 1(4): 278-280.
 HE Liang-ju, LI Xiu-yan, ZHOU Jian-ming, WEI De-zhou. The effects of Fe²⁺, NH⁴⁺ on the oxidation of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Gold Journal, 1999, 1(4): 278-280.
- [10] 李洪枚,柯家骏. Ni²⁺和 Co²⁺对氧化亚铁硫杆菌活性的影响[J]. 有色金属, 2000, 52(1): 49-54.
 - LI Hong-mei, KE Jia-jun. Effect of Ni²⁺ and Co²⁺ on activity of

thiobacillus ferrooxidans[J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(1): 49-54.

- [11] 刘 清,徐伟昌,张 字. 重金属离子对氧化亚铁硫杆菌活性的影响[J]. 铀矿冶, 2004, 23(3): 155-157.
 LIU Qing, XU Wei-chang, ZHANG Yu. Effect of heavy metal ions on the activity of *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. Uranium Mining and Metallurgy, 2004, 23(3): 155-157.
- [12] 汪模辉, 谭龙华, 王 俊, 缪 辉, 陈昌荣. 金属离子在细菌 浸取金属硫化矿中的催化作用[J]. 应用化学, 1997, 14(5): 55-58

WANG Mo-hui, TANG Long-hua, WANG Jun, LIAO Hui, CHENG Chang-rong. Catalysis of metal ions in bacterial leaching of metal sulphide minerals[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 1997, 14(5): 55–58.

 [13] 吴学玲, 蒋 莹, 邱冠周, 刘新星, 翁文筠. Acidithiobacillus ferrooxidans 菌株的分离及阴离子对其亚铁氧化活性的影响
 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(2): 349–355.

WU Xue-ling, JIANG Ying, QIU Guan-zhou, LIU Xin-xing, WENG Wen-yun. Isolation of *Acidithiobacillus ferrooxidans* strains and effect of anions on their ferrous ions oxidation capacities[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(2): 349-355.

- [14] 张成桂,张 倩,王 晶,张瑞永,何 环,夏金兰,邱冠周. 阴离子对嗜酸氧化亚铁硫杆菌生长和硫氧化活性的影响[J]. 中国有色金属学报,2009,19(12):2237-2242.
 ZHANG Cheng-gui, ZHANG Qian, WANG Jing, ZHANG Rui-yong, HE Huan, XIA Jin-lan, QIU Guan-zhou. Effect of anions on growth and sulfur oxidation activity of *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(12): 2237-2242.
- [15] 谢海云,刘中华,周 峨. 高铁离子浓度下氧化亚铁硫杆菌的生长行为[J]. 过程工程学报, 2004, 4(1): 43-46.
 XIE Hai-yun, LIU Zhong-hua, ZHOU E. The growth behavior of *Thiobacillus ferrooxidans* at ferric ion concentration[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2004, 4(1): 43-46.
- [16] 王艳锦,郑正,周培国,钟 云,彭晓成.不同培养基中氧化 亚铁硫杆菌生长及沉淀研究[J]. 生物技术, 2006, 16(4): 70-73.
 WANG Yan-jin, ZHENG Zheng, ZHOU Pei-guo, ZHONG Yun, PENG Xiao-cheng. Study on the growth of *Thiobacillus ferroxidan* and precipitates in different mediums[J]. Biotechnology, 2006, 16(4): 70-73.

Effect of manganese ion concentration on growth kinetics of *Acidithiobacillus ferrooxidans*

TENG Qing^{1, 2}, FENG Ya-li¹, LI Hao-ran², ZHANG Xu^{1, 2}

 (1. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
 2. State Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Acidithiobacillus ferrooxidans (A.ferroxidans) can be used for microbial leaching of manganese oxide, the impact of the different initial Mn^{2+} concentration on the activity of the growth of A.ferrooxidans was studied, and the bacterial growth and activity were obtained at different manganese ion concentrations. The results show that A.ferrooxidans is tolerant to Mn^{2+} some extent. The effect of Mn^{2+} on the growth and activity of A.ferrooxidans by Mn^{2+} is not bad when A.ferrooxidans are cultured in medium containing $\rho(Mn^{2+}) \leq 1$ g/L. The growth and activity of A.ferrooxidans are obviously influenced by Mn^{2+} when $\rho(Mn^{2+})$ is 5–15 g/L. When the concentration of Mn^{2+} is around 20 g/L, the growth and activity of A.ferrooxidans are completely inhibited. In orden to further describe the impact of Mn^{2+} on growth activity of A.ferrooxidans, $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ and the yield coefficient of Fe^{2+} on the specific growth rate of A.ferrooxidans in different concentrations of Mn^{2+} were fitted, the effect of Mn^{2+} concentration on the growth of A.ferrooxidans was described better.

Keywords: Acidithiobacillus ferrooxidans; biological leaching manganese; growth kinetics; specific growth rate

Corresponding author: FENG Ya-li; Tel: +86-10-62311181; E-mail: ylfeng126@126.com

Foundation item: Project(21176026, 21176242) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (DY125-15-T-08) supported by the China Ocean Mineral Resources Research & Development Program, China; Project(FRT-TP-09-002B) supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities of China

Received date: 2015-04-19; Accepted date: 2016-01-12