文章编号：1000-1964(2005)06-0725-05

营养条件对氧化亚铁硫杆菌生长和脱硫的影响

张 兴，王少丽，丁 玉，陶秀祥，骆振福
（中国矿业大学 化工学院，江苏 徐州 221008）

摘要：考察了氧化亚铁硫杆菌(T. f.)对不同氮源、能源的利用，研究了空气中氧化不同时间的煤系黄铁矿的脱硫情况. 结果表明：在选择的 3 种氮源中，尿素经过诱导可被 T. f. 菌较好地利用，提示该菌可产生诱导性脲酶. 在利用尿素初期由于尿素的水解，提高了溶液中的 pH 值. 在选择的能源中，Fe^{2+} 是 T. f. 菌容易利用的能源基质. 添加培养过的回收单质硫粉可提高菌体生物氧化速率. 空气中氧化 20 d 的煤系黄铁矿有助于菌体的吸附，但吸附菌体的生物氧化速率较低. 脱硫过程中 30 d 后对于空气中氧化 4 d 的煤系黄铁矿，同时接种亚铁与单质硫培养的菌种其黄铁矿硫脱除率达 52.2%，接种亚铁培养的菌种其黄铁矿硫脱除率为 43.2%，接种单质硫培养的菌种其黄铁矿硫脱除率为 33.9%.

关键词：氧化亚铁硫杆菌；煤系黄铁矿；亚铁离子；单质硫；脱硫
中图分类号：Q 933 **文献标识码**：A

Effect of Nutrients on Growth and Desulphurization with Thiobacillus Ferrooxidans

ZHANG Xing, WANG Shao-li, DING Yu, TAO Xiu-xiang, LUO Zhen-fu
(School of Chemical Engineering and Technology,
China University of Mining & Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract: The utilization of nitrogen and energy sources by Thiobacillus ferrooxidans was investigated, and the removal of sulfur from coal pyrite exposed to the air for different time was studied. The results show that among three kinds of nitrogen sources urea could be used efficiently by Thiobacillus ferrooxidans after induction period, which indicates that the bacterium could produce induced urease. In the systems containing urea pH increased at the earlier stage due to hydrolyzation of urea. The ferrous salts was easy to be used by Thiobacillus ferrooxidans compared with pyrite and element sulfur. The rate of bio-oxidation was significantly enhanced by the reuse of recovered sulfur powder. Pyrite in coal exposed to the air for 20 days was found to enhance the absorption capacity of bacteria with which the bio-oxidation rate was lower. The desulphurization efficiency of pyrite sulfur in coal pyrite exposed for 4 days on the 30th day was 52.2%, 43.2%, 33.9% respectively while simultaneously inoculating the bacteria seeds grown on ferrous iron and element sulfur, single ferrous iron, and single element sulfur respectively.

Key words: Thiobacillus ferrooxidans; coal pyrite; ferrous iron; element sulfur; desulphurization

燃前微生物脱除煤中黄铁矿硫由于具有投资少、反应条件温和、运行费用低等优点而受到人们的关注. 微生物脱除煤中黄铁矿硫采用的主要菌种为氧化亚铁硫杆菌(Thiobacillus ferrooxidans，简称

收稿日期：2005-04-06
基金项目：国家自然科学基金项目(50374068)；中国矿业大学科学基金项目(0H1061)
作者简介：张 兴(1964-)，男，山东省莱阳市人，副教授，博士，从事矿物资源生物技术、环境生物技术方面的研究.
E-mail：kuangdazhang@163.com **Tel**：0516-3884703

T. f.),自从发现该菌以来所讨论的脱硫机理是直接氧化机理和间接氧化机理,研究的内容大多包括煤浆浓度、煤粉粒度、接种量、初始 pH 等条件对脱硫效率的影响以及影响浮选脱硫的研究[1-3]. 已有研究表明[4],酸性条件下 T. f. 菌脱硫机理的主要方面是细菌代谢产生的 Fe^{3+} 或质子对黄铁矿的氧化作用,其中在 T. f. 菌生长代谢过程中起到催化作用的酶较为重要. 研究中对 T. f. 菌合成蛋白质包括酶的氮来源常常采用无机氮源(如硫酸铵),其它氮源如何影响菌体的生长和代谢则未见报道,而不同的氮源、能源等营养成分对 T. f. 菌的生长代谢以及脱除煤系黄铁矿硫的速率会产生怎样的影响,值得进一步研究. 此外,由于开采后的煤炭在利用前常常会暴露于空气中,其中的黄铁矿经空气氧化后表面可能会发生结构、成分的变化,造成煤系黄铁矿组成较为复杂,因此研究不同氧化程度煤系黄铁矿对 T. f. 菌生物氧化会产生怎样的影响以及如何降低不利影响甚为必要. 本文主要研究 T. f. 菌在不同氮源、能源基质中的生长、代谢特性,以及在脱硫过程中作为 T. f. 菌营养基质的煤系黄铁矿对脱硫率的影响.

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验所用煤系黄铁矿样采自徐州夏桥煤矿矸石山,黄铁矿样经破碎并筛分出 0.088～0.105 mm 组分(黄铁矿硫 42.34%),暴露于空气中不同时间后进行实验.

采用 Silverman 培养基[5]作为基础培养基;对于不同氮源培养基,氮源采用等量尿素、硫酸铵、硝酸铵,其余同基础培养基;能源基质采用等量单质硫粉(筛分出 0.088～0.105 mm 组分,以 S 计)、硫酸亚铁(以 Fe 计)、新鲜煤系黄铁矿粉(以 S 计),其余同基础培养基;对于脱硫培养基,能源基质采用暴露于空气中不同时间的煤系黄铁矿粉,其余同基础培养基.

氧化亚铁硫杆菌(Thiobacillus ferrooxidans)菌株分离自山东淄博矿务局西河矿酸性矿井水,为本院生物工程系保藏菌种.

取培养液 120 W 超声处理 1 min,通过定量滤纸过滤后于 7 000 r/min 离心 15 min 进行菌体浓缩,菌体沉淀用 pH 2.0 的稀硫酸洗涤 3 次,最后重新用稀硫酸悬浮成菌悬液,调整菌量在 2×10^{12} 个/mL左右备用.

1.2 培养方法

摇瓶培养法为:将培养好的菌种接入装有 100 mL 培养基的 500 mL 三角瓶中,接种量一般为 2×10^{6}个/mL,摇瓶转速 180 r/min,培养温度 30 C,培养过程中以称重法定期补加蒸馏水补充蒸发的水分.

发酵罐培养法为:5 L 发酵罐,按装液量 70% 配制培养基,接种量 2×10^{9}个/L,培养温度 30 C,通气量 7.0 L/h,搅拌转速 150 r/min.

1.3 分析方法

用血球计数板计数[6]进行游离菌量测定.

由文献[7],采用磺基水杨酸法进行铁离子的测定.

用 MPC227KPC 型 pH 计(梅特勒-托利多公司)进行 pH 值的测定.

黄铁矿硫测定按照 GB/T215-1996;对于脱硫后的矿样,过滤后于 1 mol/L HCl 中处理 30 min,再用蒸馏水洗至中性,真空干燥后测定. 脱硫率以矿样经脱硫过程前后的黄铁矿硫减少百分比表示.

2 结果与讨论

2.1 不同氮源对 T. f. 生长和代谢的影响

已有研究表明[8],硫酸铵条件下,由于 $FeSO_4$ 易于溶解,是 T. f. 较易利用的能源物质,因此采用 0.05 mol/L $FeSO_4$(以 Fe 计)作为研究 T. f. 菌生长与代谢活性的能源基质,考察了等量(0.2 g/L)尿素、硫酸铵、硝酸铵等氮源对 T. f. 菌生长和代谢的影响,细菌生长曲线见图 1,溶液 pH 变化见图 2.

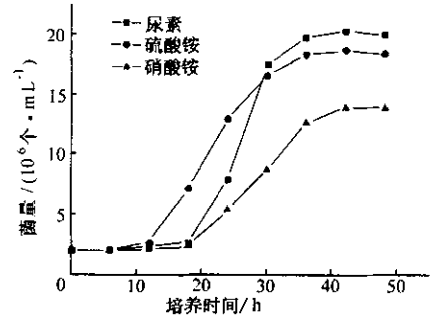


图 1 不同氮源条件下菌数变化

Fig. 1 Change in cell number with time under different nitrogen sources

由图 1 可见,添加的氮源不同,细菌生长停滞期长短不同. 添加硫酸铵条件下,细菌数量经过 12 h 停滞期进入对数期,比添加其它氮源要快,其原因可能是由于菌种培养采用的氮源是硫酸铵,容易被菌体利用,细菌适应期短. 添加尿素或硝酸铵条件下,细菌数量要经过约 18 h 进入对数期,其中添

加尿素的菌数在对数期增加较快，细胞生长速率大于添加其它氮源，到 42 h 进入稳定期，细菌数量达到 2.03×10^7个/mL，高于添加硫酸铵和硝酸铵的菌数，表明 T. f. 菌经过适应可以较好地利用尿素，其原因可能由于尿素的有效氮含量高于硫酸铵、硝酸铵且不产生 SO_4^{2-} 产物，有利于细胞的蛋白质合成，从而促进了细胞生长. 添加硝酸铵条件下，细菌数量虽然也经过 18 h 进入对数期，但在稳定期的细菌数量仅为 1.39×10^7个/mL，低于添加尿素或硫酸铵的细菌数量，表明硝酸铵不是 T. f. 菌生长的良好氮源. 到稳定期后，菌数略有下降，溶液中可见黄钾铁矾沉淀，推测可能是由于形成的沉淀吸附了部分细菌.

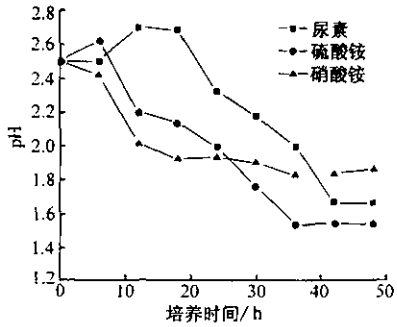


图 2　不同氮源条件下 pH 变化

Fig. 2　Change in pH with time under different nitrogen sources

培养过程中，添加氮源不同，pH 变化过程也不一样(图 2). 添加硫酸铵的溶液 pH 至 6 h 出现先略有上升然后逐渐下降的过程，其原因可能是细菌代谢过程中，在培养初期 Fe^{2+} 氧化反应伴随着 H^+ 的消耗，接着随培养时间增加，不断产生的 Fe^{3+} 离子发生水解反应，产生了 H^+ 使溶液 pH 降低，具体可能的反应见式(1)～(4).

$$4Fe^{2+}+O_2+4H^+\xrightarrow{\text{T. f.}}4Fe^{3+}+2H_2O, \quad (1)$$

$$Fe^{3+}+H_2O\rightleftharpoons FeOH^{2+}+H^+, \quad (2)$$

$$Fe^{3+}+2H_2O\rightleftharpoons Fe(OH)_2^++2H^+, \quad (3)$$

$$Fe^{3+}+3H_2O\rightleftharpoons Fe(OH)_3+3H^+. \quad (4)$$

添加尿素的溶液 pH 至 12 h 后开始上升且略高于添加硫酸铵的溶液，尿素的水解产物呈碱性，因此提高了溶液的 pH 值，然后随着铵的不断被菌体利用，溶液 pH 值又快速下降，反应见式(5).

$$NH_2CONH_2+2H_2O\longrightarrow(NH_4)_2CO_3\longrightarrow 2NH_3+CO_2+H_2O. \quad (5)$$

根据在培养液中测定出脲酶活性，且 T. f. 菌仅在添加尿素条件下能够产生脲酶活性，表明 T. f. 菌经过尿素诱导合成了脲酶，尿素水解结果除提供有效氮外还产生 CO_2，因此促进了细胞的合成代谢. 添加硝酸铵的溶液 pH 降低程度较小，说明 T. f. 菌对硝酸铵的代谢效率较低.

2.2　不同能源对 T. f. 生长和代谢的影响

以尿素(0.2 g/L)为氮源，考察了 0.1 mol/L 单质硫(以 S 计)、硫酸亚铁(以 Fe 计)、煤系黄铁矿(以 S 计)等能源基质对 T. f. 菌生长和代谢的影响，结果见图 3，4.

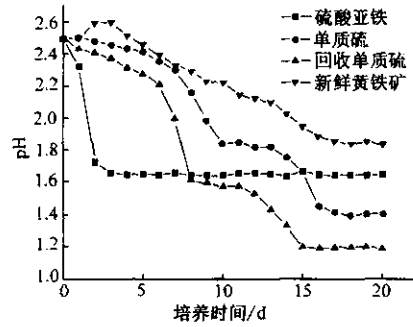


图 3　不同能源条件下 pH 变化

Fig. 3　Change in pH with time under different energy sources

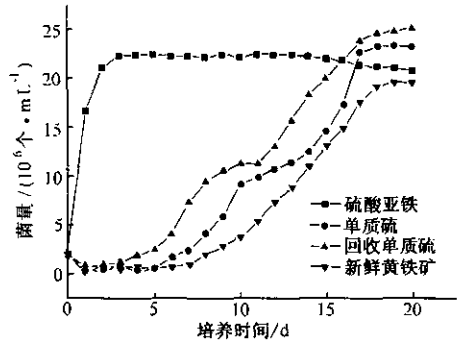


图 4　不同能源条件下菌数变化

Fig. 4　Change in cell number with time under different energy sources

图 3 中可见，在尿素氮条件下，以亚铁为能源，2 d 内游离细菌数量的增加与溶液 pH 值的降低都较快且呈镜像关系，说明 T. f. 菌仍然容易利用亚铁为能源，且其生长与代谢是耦联的. 用单质硫、煤系黄铁矿为能源基质的溶液 pH 值随培养时间则逐渐降低，反映出细菌代谢单质硫、煤系黄铁矿相对缓慢，这可能是由于生物氧化反应是在矿物界面发生，传质速率控制了整个反应速率. 其中培养时间在 10～13 d 之间，以单质硫为能源基质的溶液 pH 值进入平缓阶段，然后再继续降低，其原因可能是细菌初始氧化代谢单质硫，产生亚硫酸的中间产物，对亚硫酸的进一步氧化需要细胞调整代谢，合成亚硫酸氧化酶. 收集培养后残余的单质硫粉，再补充新鲜硫粉至初始的量，结果溶液 pH 值随时间降低速度较全部利用新鲜单质硫的溶液 pH 值快，说明添加回收的单质硫能加快生物氧化速率，推测

单质硫表面吸附有 T. f. 菌，增加了活性菌的菌量. 以煤系黄铁矿为能源的溶液 pH 值在培养初期略有上升，然后才缓慢降低，说明煤系黄铁矿中含有碱性脉石类物质，消耗了溶液中的 H^+.

从游离细菌生长曲线可见(图 4)，在培养初期 2 d 内，除亚铁为基质的培养液，其它培养液中游离细菌数量都有降低的过程，其中采用单质硫为能源基质，虽然细菌生长存在 5 d 停滞期，但溶液 pH 值在相同的时间仍逐渐下降，说明该时间内仍然发生生物氧化反应，由此推测是吸附在单质硫固体表面的 T. f. 菌的代谢作用[8]. 采用煤系黄铁矿，则游离细菌至第 7 d 结束停滞期，进入对数生长期.

2.3 营养条件对 T. f. 脱硫的影响

2.3.1 不同氧化程度煤系黄铁矿对菌体吸附的影响

如前述实验结果，在含固体矿物生物氧化过程中，T. f. 菌按照在体系中的存在部位主要分为游离菌和吸附菌. 其中吸附菌在浓缩脱硫氧化剂(Fe^{3+})，提高黄铁矿氧化速率中可能起到重要作用，因此研究不同氧化程度的煤系黄铁矿对菌体的吸附产生怎样的影响是十分必要的. 采用暴露在空气中 0，2，4，20 d 的煤系黄铁矿配制成 50 g/L，分别接入亚铁、单质硫培养的菌体(2×10^8个/mL)，摇瓶转速 100 r/min，环境温度 30 C，定期测定游离菌体浓度，结果见图 5.

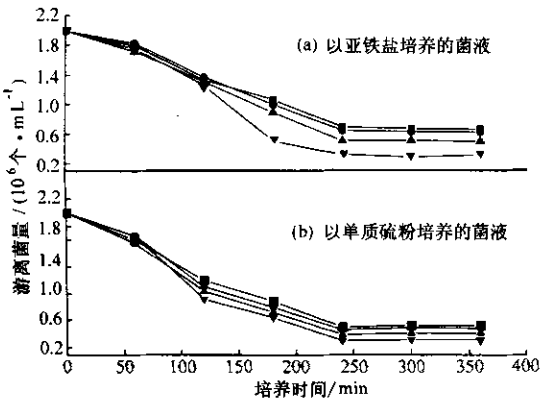


图 5 不同氧化煤系黄铁矿对菌体吸附的影响

Fig. 5 Effect of different oxidation of coal pyrite on adsorption of bacteria

—■— 对照；—●— 空气中氧化 2 d；—▲— 空气中氧化 4 d；—▼— 空气中氧化 20 d

从图可见，溶液中的游离细菌数量随时间不断降低，游离细胞数量约在 240 min 后基本保持不变，说明游离细胞吸附在黄铁矿表面而且可能在 240 min 达到平衡状态. 对于同一种基质培养的菌体，虽然采用暴露在空气中时间不同的煤系黄铁矿，但游离细胞数量下降曲线趋势基本一致，达到稳定时间也基本相同. 达到吸附平衡后，对于暴露在空气中时间愈长的黄铁矿，溶液中游离菌数愈少，说明矿物表面吸附的细菌数相对愈多. 对于不同基质培养的菌体，达到平衡时间基本相同，但比较图 5a 和图 5b 发现单质硫培养的菌体实验组，在达到平衡后单位矿物吸附的菌数均大于亚铁培养的菌体实验组，其原因可能与菌体利用不同的能源基质有关，据报道[9]，生长在硫基质中的 T. f. 菌产生一定量的胞外多聚物，而生长在亚铁基质中则产生较少，推测菌体吸附在黄铁矿表面与胞外多聚物有较大关系.

2.3.2 不同氧化程度煤系黄铁矿对脱硫的影响

采用暴露在空气中 0，2，4，20 d 的煤系黄铁矿配制成 50 g/L 的矿浆. 分别接种亚铁、单质硫培养的菌液以及总菌量与前相同但两种菌量比例为 1∶1 的菌液. 溶液中总铁变化见图 6，煤系黄铁矿脱硫结果见图 7.

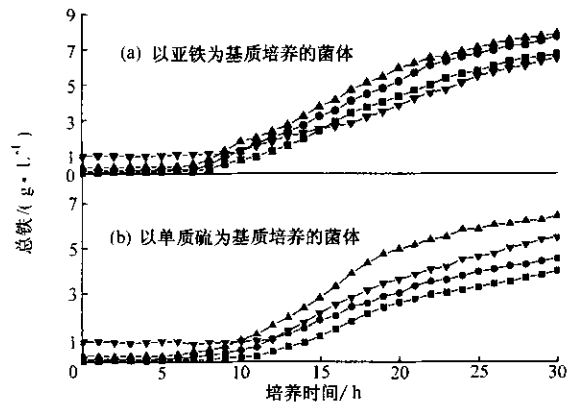


图 6 生物氧化煤系黄铁矿中总铁的变化

Fig. 6 Change in total iron with time during oxidation of coal pyrite by T. ferrooxidans

—■— 氧化时间 0 d；—●— 氧化时间 2 d；—▲— 氧化时间 4 d；—▼— 氧化时间 20 d

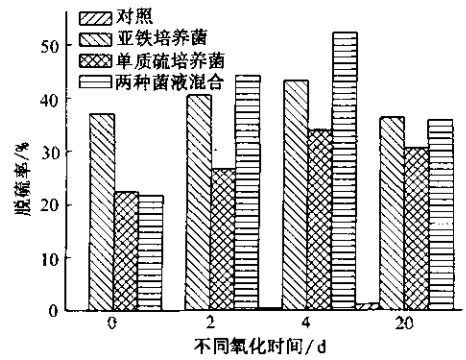


图 7 不同氧化煤系黄铁矿对总脱硫率的影响

Fig. 7 Effect of different oxidation of coal pyrite on rate of total sulfur removal from coal

结果表明(图 6)，添加的煤系黄铁矿在空气中氧化时间越长，培养液中初始总铁的浓度越高，说明煤系黄铁矿表面发生化学氧化产生铁离子，在酸

性条件下部分溶出. 对于接种亚铁为基质培养的菌种，氧化时间为 0，2，4 d 的煤系黄铁矿其总铁离子的增加一般在第 7 d 左右，氧化时间为 20 d 的煤系黄铁矿总铁离子在 10 d 后才开始增加，而且总铁离子增加速率较低. Nesbitt 发现[10]，在空气中黄铁矿表面铁易于氧化，形成羟基铁，表面的最外层形成富铁层，因此推测氧化时间长的煤系黄铁矿，其总铁离子增加较慢可能是由于黄铁矿表面铁离子的溶出暴露出富硫层，对硫的代谢需要细胞重新调整酶系统，因此生物氧化速度较慢，然后随着煤中碱性脉石提供的 OH^{-1}，使得溶解的高铁离子在部分矿物表面又产生羟基铁沉淀[11]，阻碍了菌体对煤系黄铁矿表面的氧化作用，结合前述结果表明，虽然氧化时间为 20 d 的煤系黄铁矿吸附较多的菌体，但菌体受到高铁沉淀的隔离，无法得到较多的能量. 当接种单质硫为基质的菌种时，氧化时间为 0，2，4 d 的煤系黄铁矿其总铁离子开始增加的时间愈来愈短，氧化时间为 20 d 的煤系黄铁矿其总铁离子则增加较晚(11 d 后)，其原因可能是中等氧化的黄铁矿表面由于产生富硫层，吸附在黄铁矿表面的菌体能直接代谢，因此菌量增加，加上产生亚铁产物，更有利于游离菌的代谢，从而促进了黄铁矿的催化氧化. 但长时间氧化的黄铁矿表面由于形成羟基铁沉淀，同样阻碍菌体的生物氧化作用. 因此实验结果表明，在生物脱除煤系黄铁矿过程中，初始铁的浓度对生物脱硫效率可能会产生重要的影响.

图 7 中可见，在接种亚铁为基质培养的菌种条件下，氧化时间为 0，2，4 d 的黄铁矿硫脱除率分别为 37%，40.4%，43.2%，说明煤系黄铁矿随空气中氧化时间的延长其黄铁矿硫脱除率相应增加，但氧化时间为 20 d 的黄铁矿硫脱除率仅为 36.2%；在接种单质硫为基质的菌种条件下，氧化时间为 0，2，4，20 d 的黄铁矿硫脱除率分别为 22.4%，26.7%，33.9%，30.5%，相应低于接种亚铁为基质培养的菌种，而对氧化时间为 2，4 d 的煤系黄铁矿接种以亚铁、单质硫分别培养的菌种混合物，其黄铁矿硫脱除率分别为 44.1%，52.2%，脱除率高于其它各组，说明中等氧化程度的煤系黄铁矿接种亚铁、单质硫不同能源基质的菌体混合物有利于脱硫率的提高.

3　结　论

1）培养氧化亚铁硫杆菌经常采用的氮源主要是无机氮氮源，经考察 T. f. 菌经过诱导可以水解有机尿素氮源，并且尿素氮对 T. f. 菌的生长、代谢比硫酸铵有较好的促进作用.

2）在尿素氮条件下，对于选用的亚铁离子、单质硫、煤系黄铁矿，添加亚铁离子时 T. f. 菌细胞浓度在培养 3d 后达到最高为 2.24×10^{7}个/mL，细胞浓度达到最高的时间比其它能源基质快 14～16 d，说明亚铁离子是该菌的易利用的能源基质；对于单质硫作为能源基质，添加培养过的回收单质硫使得停滞期缩短、生长速率增加.

3）不同氧化程度的煤系黄铁矿对菌体吸附和生物脱硫有不同的影响，虽然氧化时间长的煤系黄铁矿表面吸附的亚铁培养的菌量较多，但可能由于黄铁矿表面高铁沉淀的隔离作用，使得吸附的 T. f. 菌无法获得较多的能量，从而影响了对煤系黄铁矿的生物氧化效率.

4）煤系黄铁矿随空气中氧化时间的延长其黄铁矿硫脱除率相应增加，但氧化时间过长如 20 d 的黄铁矿硫脱除率反而有所下降；氧化时间为 2，4 d 的煤系黄铁矿接种以亚铁、单质硫分别培养的菌种混合物，其黄铁矿硫脱除率分别为 44.1%，52.2%，脱除率高于单纯接种亚铁或单质硫培养的菌种.

参考文献：

[1] 张　兴，李　雷. 影响煤炭微生物脱硫因素的研究[J]. 环境科学研究，1992，5(6)：14-18.
Zhang X，Li L. Several factors' influence on microbial desulfurization of coal[J]. Research of Environmental Sciences，1992，5(6)：14-18.

[2] 钟慧芳，李雅芹，蔡文六. 利用微生物进行煤炭脱硫[J]. 环境科学学报，1992，12(2)：216-223.
Zhong H F，Li Y Q，Cai W L. Removal of pyrite sulfur from coal by microorganism[J]. Acta Scientiae Circumstantiae，1992，12(2)：216-223.

[3] 周长春，刘炯天，张　兴，等. 微生物-浮选脱硫的影响因素研究[J]. 中国矿业大学学报，2003，32(6)：709-712.
Zhou C C，Liu J T，Zhang X，et al. Effects of microbial-floatation desulfurization[J]. Journal of China University of Mining & Technology，2003，32(6)：709-712.

[4] Wolfgang S，Tillman G，Peter J，et al. (Bio) chemistry of bacterial leaching：direct vs. indirect bioleaching[J]. Hydrometallurgy，2001，59：159-175.

(下转第 734 页)

2003,32(6):725-728.
Duan C L, He Y Q, Wang H F, et al. Separation mechanism of passive pulsing air classifier[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2003, 32(6):725-728.

[7] 何亚群,王海锋,段晨龙,等.阻尼式脉动气流分选装置的流场分析[J].中国矿业大学学报,2005,34(5):574-578.
He Y Q, Wang H F, Duan C L, et al. Numerical simulation of airflow patterns within passive pulsing air classifiers [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2005,34(5):574-578.

[8] 温雪峰.物理法回收废弃电路板中金属富集体的研究[D].徐州:中国矿业大学化工学院,2004.

[9] 叶璀玲.废弃印刷电路板的低温破碎的基础研究[D].徐州:中国矿业大学化工学院,2005.

[10] Zhao Y M, Wen X F, Li B B, et al. Recovery of copper from waste printed circuit board[J]. Journal of Minerals & Metallurgical Processing, 2004, 21(2):99-102.

[11] 孙路石,陆继东,曾 丽,等.溴化环氧树脂印刷线路板热解产物的分析[J].华中科技大学学报,2003,31(8):50-52.
Sun L S, Lu J D, Zeng L, et al. Analysis of the products from pyrolysis of brominated epoxy printed circuit board[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology. 2003,31(8):50-52.

[12] Bockhom H A, Homung U. Dehydrochlorination of plastic mixture [J]. Anal. Appl. Pyrol, 1999,49(1):97-106.

[13] Blazso M, Czegeny Z. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electric scrap studied by analytical pyrolysis [J]. Anal. Appl. Pyrol, 2002,64(2),149-261.

(责任编辑 骆振福)

(上接第729页)

[5] Nemati N, Harrison S T L, Hansford G S., et al. Biological oxidation of ferrous sulphate by Thiobacillus ferrooxidans: a review on the kinetic aspects [J]. Biochem Eng J, 1998,1:171-190.

[6] Manisha G D, Anushree M, Pradip K. Biodesulphurization of Indian (Assam) coal using thiobacillus ferrooxidans (ATCC 13984) [J]. Energy Conversion & Management, 2000,41:375-388.

[7] Karamanev D G, Nikolov L N, Mamatarkova V. Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions[J]. Minerals Engineering, 2002,15:341-346.

[8] Anders B, Jensen W. Ferrous sulphate oxidation using thiobacillus ferrooxidans:a review[J]. Process Biochemistry, 1995,30(3):225-236.

[9] Helmut T. Direct versus indirect bioleaching[J]. Hydrometallurgy, 2001, 59:177-185.

[10] Nesbitt H W, Muir I J. X-ray photoelectron spectroscopic studies of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air[J]. Geochim Cosmochim Acta, 1994, 58:4667-4679.

[11] Stott M, Watling H, Fransmann P, et al. The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching [J]. Minerals Engineering, 2000,13(10):1117-1127.

(责任编辑 骆振福)