

高镁型低品位硫化镍矿浸出工艺及机理

刘欣伟¹, 胡文韬², 李浩然¹, 冯雅丽²

(1. 中国科学院 过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;

2. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 采用硫酸铵焙烧-水浸出-细菌浸出处理工艺, 研究高镁型低品位硫化镍矿的浸出工艺路线及矿物的转化机理。结果表明: 镍、铜、镁和铁的浸出率分别可达 93.24%、92.07%、62.67% 和 63.39%; 焙烧和细菌浸出对矿物都有选择性, 焙烧过程中含铁较高的蛇纹石易与硫酸铵相作用, 铁元素生成无水铁铵矾, 镁元素生成 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ 和镁橄榄石, 和原矿中的橄榄石一起在水浸、细菌浸出过程中溶解进入溶液。含铁量较低的蛇纹石在焙烧、水浸过程中基本不发生变化, 只有少量铁元素在细菌浸出过程中被浸出, 而镁随蛇纹石损失于细菌浸出渣; 含铜、镍矿物同硫酸铵相作用生成硫酸盐, 在水浸、细菌浸出过程中进入溶液; 磁黄铁矿焙烧后生成的赤铁矿在水浸、细菌浸出过程中被少量浸出, 剩余部分残留于细菌浸出渣, 造成氧化铁的损失。

关键词: 硫化镍矿; 硫酸铵焙烧; 嗜酸氧化亚铁硫杆菌; 微生物浸出; 选择性浸出

中图分类号: TD952

文献标志码: A

Leaching process and mechanism of high magnesium low-grade nickel sulfide ore

LIU Xin-wei¹, HU Wen-tao², LI Hao-ran¹, FENG Ya-li²

(1. State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. School of Civil and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The leaching process and mechanism of high magnesium low grade nickel sulphide ore were studied by ammonium sulfate roasting-water leaching-bacterial leaching technology, and the mineral transformation mechanism was also researched. The results show that the leaching rates of Ni, Cu, Mg and Fe are 93.24%, 92.07%, 62.67% and 63.39%, respectively. The roasting and bacterial leaching processes are selective for minerals. The serpentine with high iron content is easy to react with ammonium sulfate in the roasting process. Iron element in serpentine generates anhydrous ammonium alum. Magnesium element in serpentine generates $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ and forsterite, which dissolve into the solution in the process of water and bacterial leaching with olivine in the ore. The serpentine with low iron content basically does not change in the process, only a small amount of iron element is leached in the bacterial leaching process, while magnesium is not easy to be leached and finally left in bacterial leaching slag. Copper and nickel sulfide minerals react with ammonium sulfate to form sulfate, which dissolve in solution in the water and bacterial leaching process. Pyrrhotite generates hematite in the roasting process, little part of which is leached in the water and bacterial leaching process. The remaining part is left in the bacterial leaching residue, resulting in the loss of iron oxide.

Key words: nickel sulfide; ammonium sulfate; roasting; *A.ferrooxidans* bacteria; bacterial leaching; selective leaching

随着需求的快速增长,我国镍资源的自给率已不足 50%。到 21 世纪中期,现有镍资源可能枯竭,供给形势十分严峻。随着高品位镍矿资源的减少,低品位镍矿资源目前进入开发回收阶段^[1]。从低品位矿中回收镍是保证我国镍资源供应的基础保证^[2-3]。

与常规的硫化镍矿浮选-焙烧工艺^[4-5]相比,细菌浸出技术^[6-8]工艺简单、成本低、环境污染少,成为近年来的研究热点之一。目前国内外微生物浸出研究的对象均为低耗酸性硫化矿^[9-10],高耗酸性硫化矿的微生物冶金实验研究报道很少。因此,本文作者针对高镁型低品位硫化镍矿的矿物学特性,提出采用硫酸铵焙烧-水浸出-细菌浸出工艺^[11-12]综合回收镍、铜、镁、铁等有价值金属,并使用 XRD 和 EDS 等手段分析了铁、镍、铜和镁等矿物的转化过程和机理,为高镁型低品位硫化镍矿的综合利用提供理论参考。

1 实验

1.1 实验原料

本实验所用样品从甘肃省某地采集,这部分硫化镍矿石的平均 NiO 品位为 0.99%,矿石中 MgO 含量达到 20%以上,是典型的高镁型低品位硫化镍矿。原矿经混匀、烘干后磨至粒径小于 74 μm ,其化学成分如表 1 所列。

表 1 原矿化学成分

Table 1 Chemical composition of raw mineral (mass fraction, %)

MgO	Fe _T	Ni	Cu	SiO ₂	CaO
20.57	15.79	0.78	0.74	33.85	9.4

1.2 实验装置和分析仪器

主要实验设备: XMB-70 型三辊四筒棒磨机, AR1140 电子天平, KSW-5-12A 型电炉温度控制器, SHZ-D(III)循环水式真空泵, PH050 电烘干炉, 722 型光栅分光光度计, pH5-29A 型酸度计, SZX-B 型恒温水浴振荡摇床。

分析方法: 浸出渣的化学成分采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, PE Optima 3000 型及 IRIS Intrepid II 型)分析。

浸出渣的物相组成由日本理学电机株式会社 Rigaku D/MAX-rA 型粉晶 X 射线衍射仪(XRD)测定,用配套的软件分析浸出渣的 XRD 谱,确定具体的物相组成。

硫酸铵焙烧产物、水浸后滤渣和细菌浸出渣用日本电子 JSM6510 扫描电子显微镜(附带 EDS 能谱仪)进行扫描分析。

1.3 实验方法

首先将高镁型低品位硫化镍矿在棒磨机中磨细至粒径小于 74 μm ,每次取 10 g 矿样,加入不同量的分析纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,充分混合后倒入 Al_2O_3 坩埚内,加盖置于马弗炉中,在 400 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 2 h,焙烧产生的气体经 5%(质量分数)稀硫酸溶液吸收。将焙烧产物称量后放入 500 mL 锥形瓶中,按液固比为 10:1 加入稀酸中进行浸出,通过分析浸出渣中镍、铁、镁和铜元素含量,计算其浸出率。工艺流程如图 1 所示。

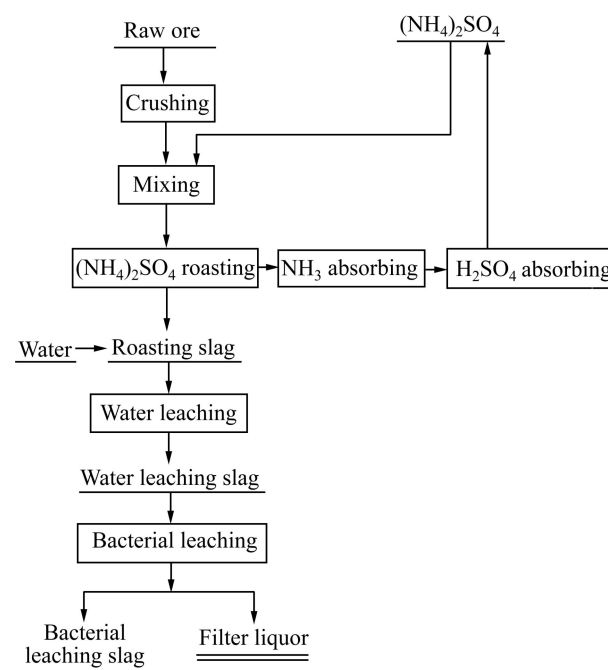


图 1 高镁型低品位硫化镍矿浸出工艺流程图

Fig. 1 Leaching process flow diagram of high magnesium low-grade nickel sulphide ore

2 结果与讨论

2.1 浸出实验

2.1.1 硫酸铵焙烧-水浸出过程

将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与低品位硫化镍矿按不同质量比进行混合焙烧,400 $^\circ\text{C}$ 下,焙烧 2 h,颗粒度小于 74 μm ,焙烧后用水浸出焙烧产物,固液比为 1:10。考察 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与矿样质量比对 Ni、Mg、Fe 和 Cu 浸出率的影响,结果见图 2。

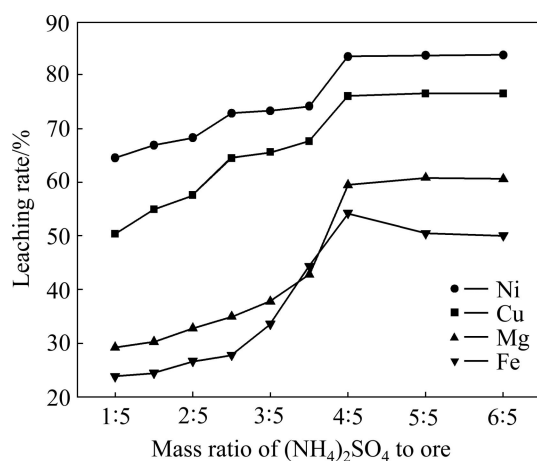


图2 硫酸铵用量对金属离子浸出率的影响

Fig. 2 Effect of ammonium sulfate amount on leaching rate of metal ions

从图2中可看出,当 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与矿样的质量比小于4:5时,Ni、Mg、Fe和Cu的浸出率随 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量的增加而增加。质量比为4:5时,Ni、Mg和Cu的浸出率分别为83.10%、60.58%和75.39%;但质量比超过4:5时,Ni、Mg和Cu的浸出率增加缓慢,而Fe的浸出率有所下降,这是因为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量较多时,水溶液中的 NH_4^+ 较多, Fe^{3+} 更容易形成黄铵铁矾沉淀。并且 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与矿样的质量比大于4:5时,焙烧渣中含有大量的黄色物质,这可能是 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 与金属硫化矿反应生成单质S的原因。

2.1.2 细菌浸出过程

将浸出渣用嗜酸氧化亚铁硫杆菌(*A. ferrooxidans* 菌)浸出,浸出条件:浸出液初始pH值为1.8,矿浆浓度为15%,接种量15%,考察Ni、Cu、Mg和Fe的浸出率随浸出时间的变化,结果如图3所示。

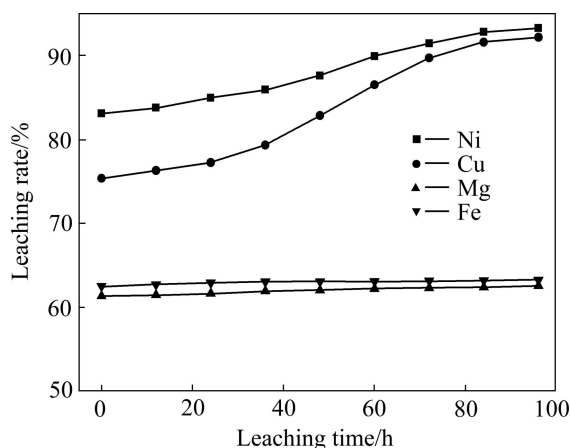


图3 细菌浸出过程中金属元素的浸出率曲线

Fig. 3 Leaching rate curves of metal elements in bacterial leaching process

从图3中可看出,Ni和Cu的浸出率随浸出时间的延长逐渐增大,且浸出时间超过24h时浸出率增加幅度较大,这主要是由于*A. ferrooxidans*菌在浸出初始,活性较低,生长较慢,浸出时间超过24h时,*A. ferrooxidans*菌的活性升高,Ni和Cu的浸出相应加快。由于Mg和Fe在硫酸铵焙烧-水浸出阶段大部分被浸出,且浸出过程主要受酸度的影响,因此受*A. ferrooxidans*菌的影响较小。浸出时间为浸出96h时,Ni、Cu、Mg和Fe的浸出率分别为93.24%、92.07%、62.67%和63.39%。

2.2 机理分析

原矿、硫酸铵焙烧渣、水浸渣和细菌浸出渣的XRD谱如图4所示,经硫酸铵焙烧后矿样的SEM像和EDS能谱分析结果如图5所示。

根据XRD分析结果,焙烧过程中主要矿物的转化机理如下。

1) 含 SiO_2 矿物。经硫酸铵焙烧后,如图4(a)中的斜绿泥石受热分解,在图4(b)中对应衍射峰消失。其中的 SiO_2 在焙烧渣中以石英形式存在,Mg元素以 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ 形式存在。

2) 含铜、镍矿物。由于加入了硫酸铵,孔雀石、黄铜矿在物料中的质量分数降低。图5(c)所示为含镍黄铜矿的热分解产物EDS谱,但在XRD谱(见图4(b)~(d))未发现对应衍射峰,可能是一部分矿物受热转变为非晶态物质,晶态含铜矿物的含量降低到XRD分析的最低检出限之下的缘故。这与2.1节中水浸、细菌浸出过程中金属浸出率较高(Cu的浸出率分别为75.39%和92.07%,Ni的浸出率分别为83.10%和93.24%)的实验数据相一致。

3) 含铁矿物。如图4(b)所示,原矿焙烧后一部分蛇纹石受热分解生成镁橄榄石^[13]。次生镁橄榄石中的氧化铁,在焙烧过程中与硫酸铵相作用转化为无水铁铵矾,水浸(pH=0.5)时与原矿中橄榄石一同被浸出到溶液,因而细菌浸出渣中未见橄榄石和镁橄榄石的衍射峰(见图4(d))。焙烧中未分解的蛇纹石在水浸时未发生明显变化(见图4(c)),但在细菌浸出条件下部分被浸出,细菌浸出渣中蛇纹石的衍射峰强度降低,Mg、Fe元素的总浸出率相应提高。随着可溶组分含量的降低,固相中石英等不溶矿物的相对含量增加,对应衍射峰增强。原矿中磁黄铁矿焙烧后生成赤铁矿,在水浸、细菌浸出过程中只有少量被浸出,剩余的氧化铁和残留于蛇纹石中的氧化铁损失于细菌浸出渣中,这可与2.1节中Fe元素浸出率仅为63.39%的实验数据相印证。

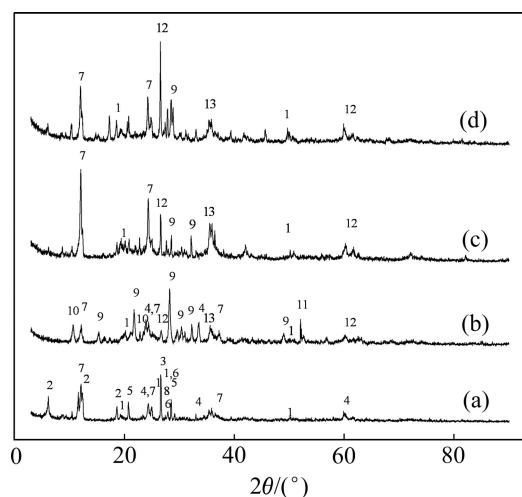


图4 原矿及浸出渣的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of raw ore and leaching slag: (a) Raw ore; (b) Roasting slag; (c) Water leaching slag; (d) Bacterial leaching slag; 1—Pyrrhotite; 2—Clinocllore; 3—Oblique silica; 4—Peridot; 5—Malachite; 6—Pyrite; 7—Serpentine; 8—Chalcopyrite; 9— $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$; 10—Anhydrous ferric ammonium alum; 11—Magnesium olivine; 12—Quartz; 13—Hematite

细菌浸出渣的SEM像、EDS能谱及主要元素面扫描分布如图6所示。元素面扫描分布表明,细菌浸出渣中Si、Mg元素的分布位置相关性明显,结合图4(d)可确定焙烧后镁主要以蛇纹石形式存在;图6(g)和(h)表明浸出渣中Cu、Ni元素的含量较低,这与2.1中Cu、Ni矿物的浸出率在90%以上的结论相一致。Cu、Ni元素含量低且分布均匀,可能是以吸附于其他矿物表面的微细颗粒的形式存在的;浸出渣中仅有少量S元素剩余,且分布位置与一部分Fe元素一致,结合XRD得出的细菌浸出渣矿物组成,可认定细菌浸出渣中的S元素主要以残余磁黄铁矿形式存在。其余的Fe元素分布位置与其他元素相关性较低,结合图4(d),可确定这些Fe元素是磁黄铁矿分解生成的赤铁矿。细菌浸出渣中赤铁矿的SEM像及对应的EDS能谱如图7所示。原矿中蛇纹石的SEM像及EDS能谱如图8所示。

研究发现,原矿中蛇纹石的铁含量较高(见图8),而经过水浸出、细菌浸出之后细菌浸出渣中蛇纹石的铁含量都较低(见图9)。图4(a)和(b)显示,蛇纹石中的Fe元素和Mg元素在硫酸铵焙烧过程中分别生成无水铁铵矾和 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$,在酸性环境中容易被浸

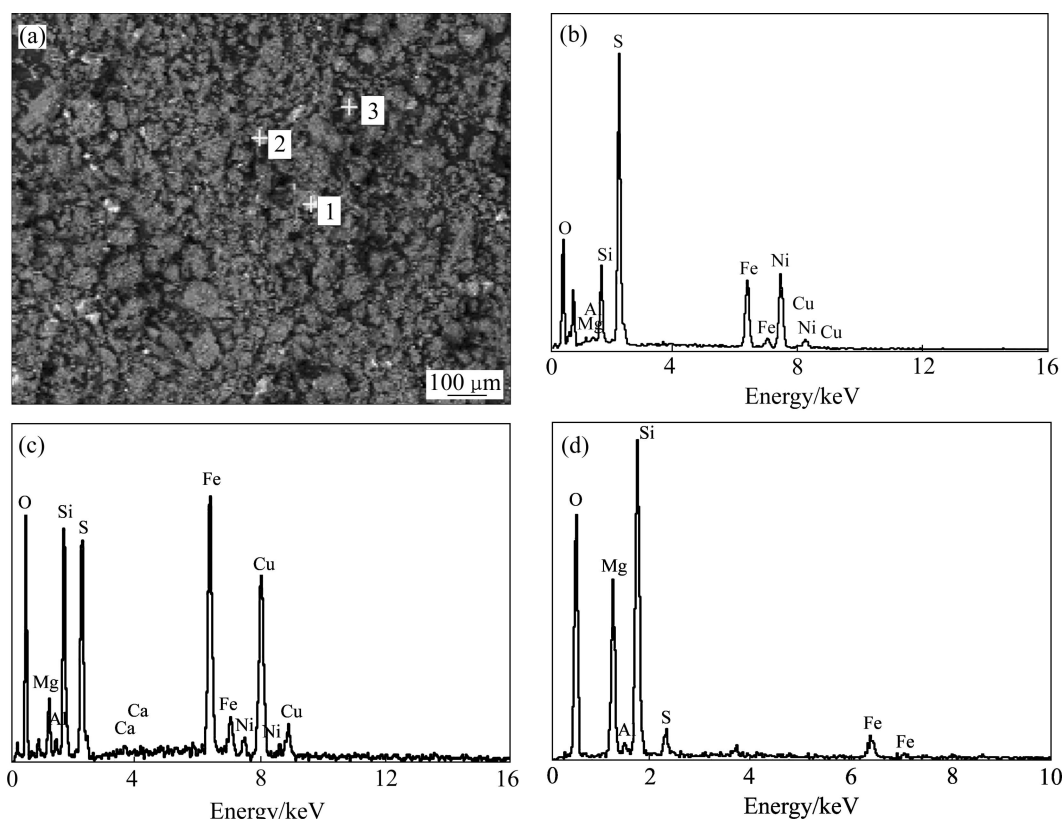


图5 经硫酸铵焙烧后矿样的SEM像和EDS能谱

Fig. 5 SEM image and EDS spectra of ore roasted with $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: (a) SEM image; (b) EDS spectrum of point 1 in Fig. 5(a); (c) EDS spectrum of point 2 in Fig. 5(a); (d) EDS spectrum of point 3 in Fig. 5(a)

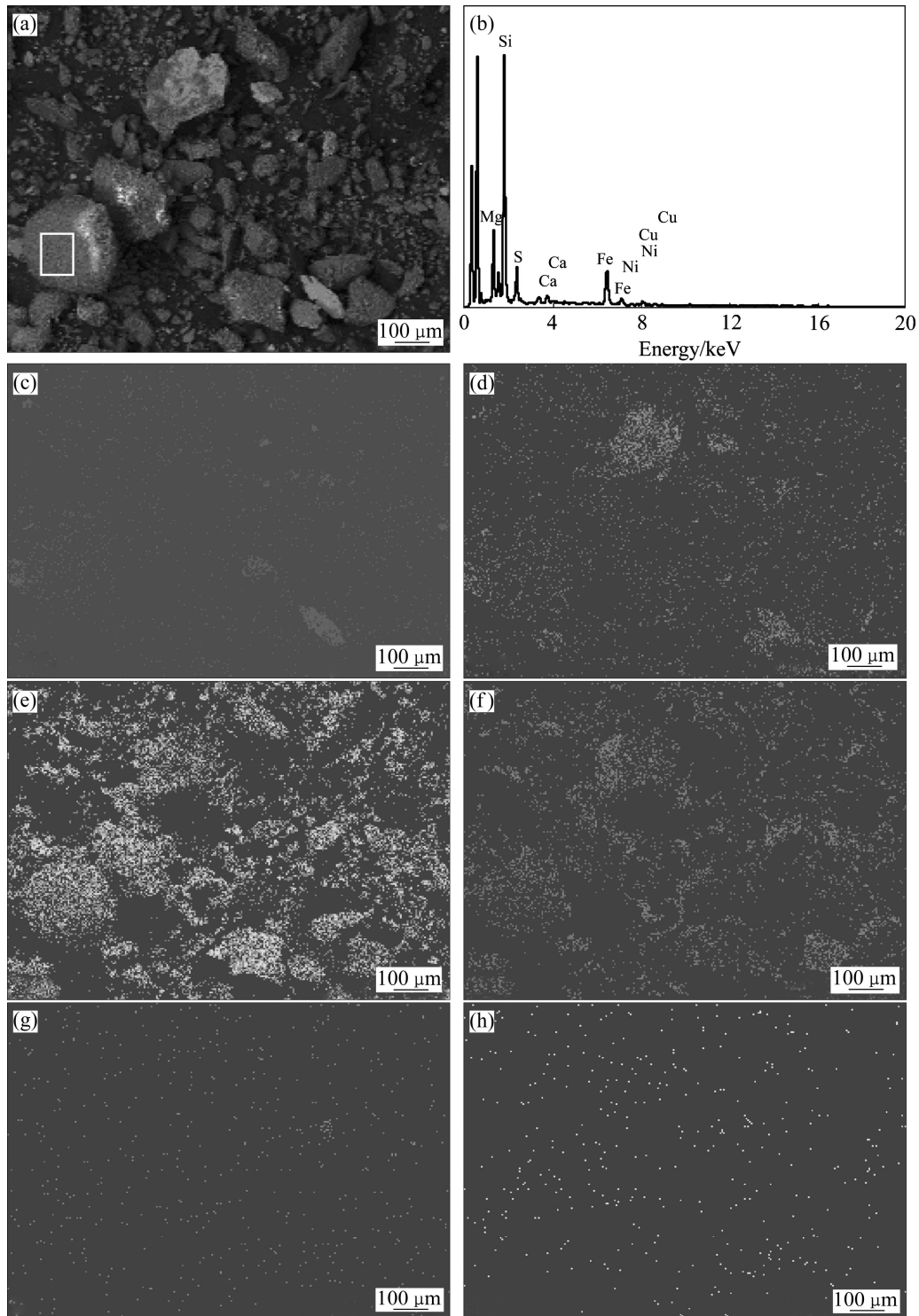


图 6 细菌浸出渣的 SEM 像、EDS 能谱及对应的元素面扫描分布

Fig. 6 SEM image, EDS spectrum and corresponding element surface scanning maps of bacterial leaching slag: (a) SEM image; (b) EDS spectrum; (c) S; (d) Fe; (e) Si; (f) Mg; (g) Cu; (h) Ni

出。而图 9 显示, 细菌浸出渣中剩余的蛇纹石铁含量普遍较低, 这表明无水铁铵矾和 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 Fe 元素和 Mg 元素主要来自铁含量较高的蛇纹石, 而不含铁或含铁量较低的蛇纹石焙烧后基本不发生变

化。综上所述, 蛇纹石在焙烧-浸出过程中的性质与铁含量相关, 经硫酸铵焙烧处理后, 铁含量较高的蛇纹石比铁含量低的蛇纹石更容易在酸性环境中被浸出。

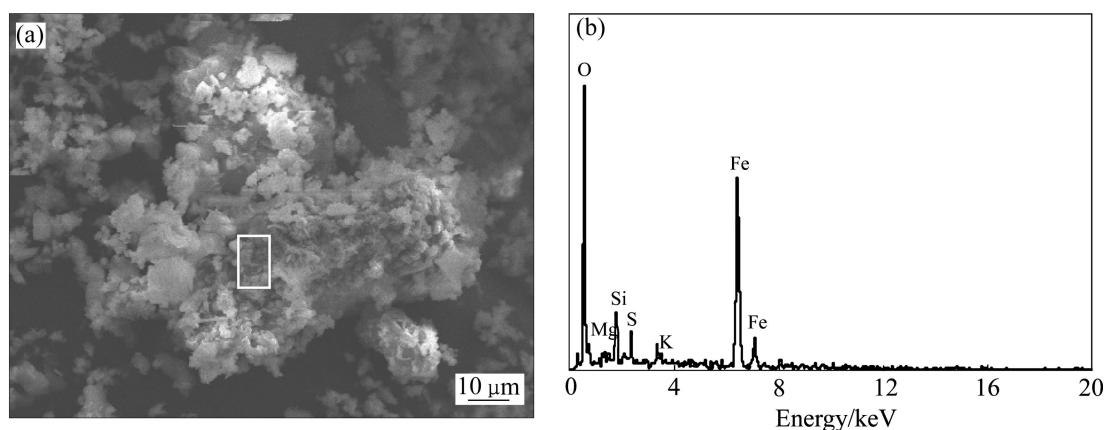


图 7 细菌浸出渣中赤铁矿的 SEM 像及对应的 EDS 能谱

Fig. 7 SEM image(a) and EDS spectrum(b) of hematite in bacterial leaching slag

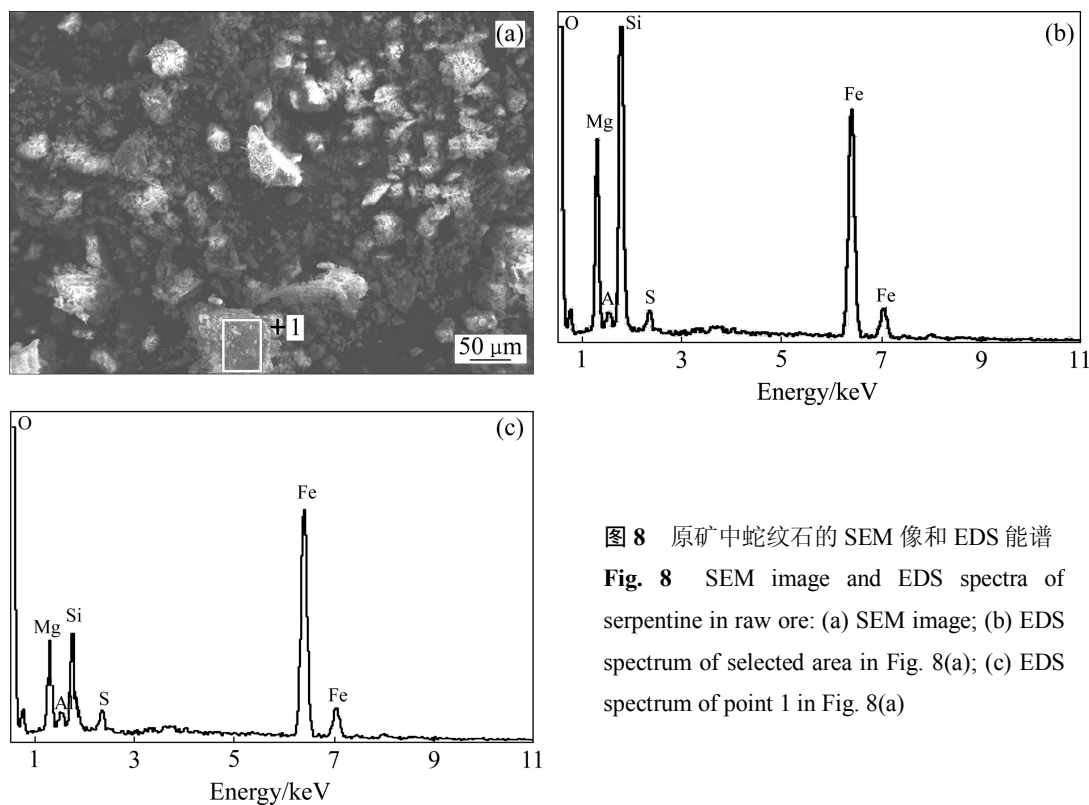
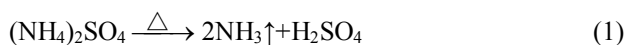


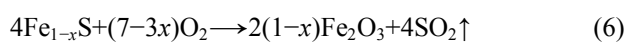
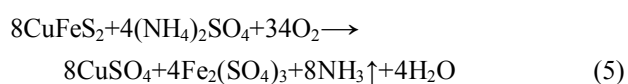
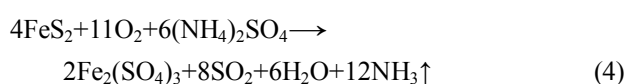
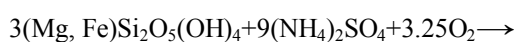
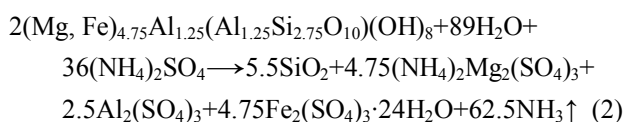
图 8 原矿中蛇纹石的 SEM 像和 EDS 能谱

Fig. 8 SEM image and EDS spectra of serpentine in raw ore: (a) SEM image; (b) EDS spectrum of selected area in Fig. 8(a); (c) EDS spectrum of point 1 in Fig. 8(a)

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加热时会发生分解反应^[14-15]:



焙烧过程中可能发生的化学反应如下^[16-17, 13]:



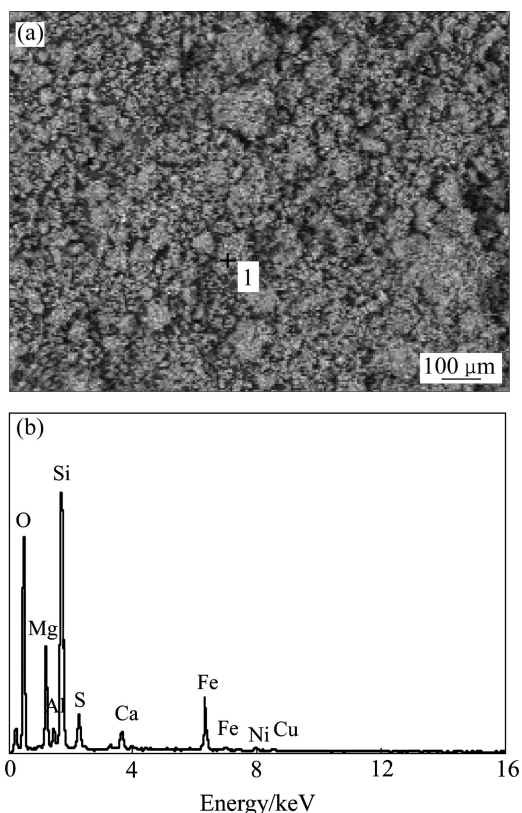


图9 细菌浸出渣中蛇纹石的SEM像及对应EDS能谱
Fig. 9 SEM image(a) and EDS spectrum(b) of serpentine in bacterial leaching slag

综上所述,通过对硫酸铵焙烧-水浸出-细菌浸出的反应机理研究,发现了焙烧对矿物浸出的选择性活化作用和细菌对矿物的选择性浸出作用:铁含量较高的蛇纹石在焙烧过程中与硫酸铵作用,容易被浸出;而铁含量较低的蛇纹石在焙烧中基本不发生变化,难以被浸出。赋存于镁橄榄石(新生成矿物)和橄榄石(原生矿物)中的氧化镁大部分在水浸过程中进入溶液,只有一小部分在细菌浸出过程被浸出。仅少量赋存于低铁含量蛇纹石中的Mg、Fe元素可以在细菌浸出过程中被浸出到溶液,其余则随蛇纹石流失在细菌浸出渣中,造成Mg、Fe元素的损失。

3 结论

1) 硫酸铵焙烧-水浸出-细菌浸出实验结果表明,Ni、Cu、Mg和Fe的浸出率分别达到93.24%、92.07%、62.67%和63.39%。

2) 焙烧过程中蛇纹石分解生成的镁橄榄石和原矿中的橄榄石中的氧化镁在水浸、细菌浸出过程进入

溶液,而未分解蛇纹石中的氧化镁则流失于细菌浸出渣中。水浸出和细菌浸出后氧化镁的浸出率分别为60.58%和62.67%。

3) 原矿中含铜、镍矿物与硫酸铵相作用生成硫酸盐,大部分在水浸过程中进入溶液。细菌浸出过程中Cu、Ni被进一步浸出,Cu的浸出率由75.39%提高到92.07%,Ni的浸出率由83.10%提高到93.24%。

4) 焙烧过程中,受热分解的蛇纹石中的Fe元素与硫酸铵相作用生成无水铁铵矾,Mg元素生成 $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$,与原矿中的橄榄石一起在水浸过程中进入溶液;赋存于未分解蛇纹石中的Fe元素在水浸、细菌浸出过程中溶解而进入溶液,剩余部分随蛇纹石流失在细菌浸出渣中;原矿中的磁黄铁矿焙烧后生成赤铁矿,在水浸、细菌浸出过程中少量被浸出,剩余部分残留于细菌浸出渣中,造成氧化铁的损失。这与细菌浸出过程中Fe的浸出率为63.39%的实验数据相印证。

REFERENCES

- [1] ZHEN Shi-jie, QIN Wen-qiang, YAN Zhong-qiang, ZHANG Yan-sheng, WANG Jun, REN Liu-yi. Bioleaching of low grade nickel sulfide mineral in column reactor[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18: 1480-1484.
- [2] 孙彦峰. 氧化亚铁硫杆菌浸出金川低品位镍黄铁矿的研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2007: 15-18.
SUN Yan-feng. Study on bioleaching of low-grade nicopyrite in Jinchuan by *Thiobacillus ferrooxidans*[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2007: 15-18.
- [3] 甄世杰. 金川高镁型低品位硫化镍矿生物浸出的应用基础与技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010: 6-12.
ZHEN Shi-jie. Application basis and technology research on the bioleaching of Jinchuan low grade nickel-bearing sulfide ore containing high magnesium[D]. Changsha: Central South University, 2010: 6-12.
- [4] 张英, 王毓华, 汤玉和, 周瑜林, 卢东方. 某低品位铜镍硫化矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(3): 40-47.
ZHANG Yin, WANG Yu-hua, TANG Yu-he, ZHOU Yu-lin, LU Dong-fang. Experimental study on the flotation of a low-grade copper-nickel sulfide ore[J]. Mineral and Metallurgical Engineering, 2009, 29(3): 40-47.
- [5] 李徽文, 侯英, 印万忠, 马英强, 罗溪梅, 姚金, 李强. 赞比亚低品位硫化镍矿浮选脱泥试验研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2012(3): 20-24.
LI Xi-wen, HOU Yin, YIN Wan-zhong, MA Ying-qiang, LUO Xi-mei, YAO Jin, LI Qiang. Experimental research on desliming by flotation of Zambia low grade nickel sulphide ore[J]. Nonferrous Metals: Mineral Process Section, 2012(3): 20-24.

- [6] GEOFFREY S S, SEHLISELO N. Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms: Identifying influential factors using statistical design of experiments[J]. *Int J Miner Process*, 2008, 88(1/2): 31–36.
- [7] GEOFFREY S S, SEHLISELO N, MARIEKIE G. Bacterial leaching of nickel laterites using chemolithotrophic microorganisms: Process optimization using response surface methodology and central composite rotatable design[J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 98(3/4): 241–246.
- [8] YUN X, WU P X, ZHU N W, ZHANG T, LIU W, W J H, LI P. Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage[J]. *J Hazardous Mater*, 2010, 184(1/3): 812–818.
- [9] JAEHEON L, SEVKET A, DENISE L D, JAMES A B. Comparative bioleaching and mineralogy of composited sulfide ores containing enargite, covellite and chalcocite by mesophilic and thermophilic microorganisms[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 105(3/4): 213–221.
- [10] LIU X Y, WU B, CHEN B W, WEN J K, RUAN R, YAO G C, WANG D Z. Bioleaching of chalcocite started at different pH: Response of the microbial community to environmental stress and leaching kinetics[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 103(1/4): 1–6.
- [11] 杨仲平, 靳晓珠, 朱国才. 铵盐焙烧法处理低品位锰矿的工艺研究[J]. *中国锰业*, 2006, 24(3): 12–14.
YANG Zhong-ping, JIN Xiao-zhu, ZHU Guo-cai. Process of techniques researches on low-grade manganese ore by roasting with ammonium salt[J]. *China's Manganese Industry*, 2006, 23(3): 12–14.
- [12] 朱国才, 李赋屏, 肖明贵. 采用硫酸铵焙烧方法从低品位碳酸锰矿中富集回收锰[J]. *桂林工学院学报*, 2005, 25(4): 534–537.
ZHU Guo-cai, LI Fu-ping, XIAO Ming-gui. Process of engineering and recovering Mn by roasting the low-grade manganese carbonate ore with ammonium sulfate[J]. *Journal of Guilin University of Technology*, 2005, 25(4): 534–537.
- [13] 高玉周. 蛇纹石热处理产物的特征及其金属磨损表面自修复机理分析[J]. *功能材料*, 2004, 35(S): 3264–3267.
GAO Yu-zhou. Characteristics of the thermal treatment products of serpentine and analysis of the auto-restoration mechanism of wear of metals[J]. *Functional Materials*, 2004, 35(S): 3264–3267.
- [14] 刘欣伟, 冯雅丽, 李浩然, 蔡震雷, 杨志超. 硫酸铵焙烧浸出镍磁黄铁矿中有价金属[J]. *中国有色金属学报*, 2012, 22(5): 1520–1526.
LIU Xin-wei, FENG Ya-li, LI Hao-ran, CAI Zhen-lei, YANG Zhi-chao. Leaching of valuable metals from nickel pyrrhotite by ammonium sulfate roasting method[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2012, 22(5): 1520–1526.
- [15] LIU X W, FENG Y L, LI H R, YANG Z C, CAI Z L. Recovery of valuable metals from a low-grade nickel ore using an ammonium sulfate roasting-leaching process[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2012, 19(5): 377–383.
- [16] 曾 丽, 孙红娟, 彭同江. 硫酸铵焙烧活化石棉尾矿提取镁实验研究[J]. *非金属矿*, 2012, 35(2): 8–11.
ZENG Li, SUN Hong-juan, PENG Tong-jiang. Research of magnesium extracted from asbestos tailing by ammonium sulfate calcination method[J]. *Non-Metallic Mines*, 2012, 35(2): 8–11.
- [17] 谢 超. 高温高压下天然斜绿泥石的拉曼谱峰特征[D]. 北京: 中国地震局地震预测研究所, 2010.
XIE Chao. Characteristics of Raman spectra of nature clinocllore at high temperature and high pressure[D]. Beijing: Institute of Earthquake Prediction Science, China Earthquake Administration, 2010.

(编辑 陈卫萍)