

黄铜矿生物浸出过程的硫形态转化研究进展

梁长利^{1,2,3}, 夏金兰^{1,2}, 杨 益^{1,2}, 聂珍媛^{1,2}, 邱冠周^{1,2}

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083;
2. 中南大学 教育部生物冶金重点实验室, 长沙 410083; 3. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 赣州 341000)

摘 要: 黄铜矿生物浸出过程中会生成元素硫及其他含硫中间产物和衍生物, 它们对黄铜矿溶解产生钝化或促进作用。研究黄铜矿生物浸出过程的硫形态转化, 可以有效了解阻碍或促进黄铜矿生物浸出的关键物质形态以及影响这些形态形成的机制, 从而为进一步了解黄铜矿的钝化机制、揭示黄铜矿的溶解机制奠定理论基础。介绍了黄铜矿生物浸出过程产生的含硫中间产物和衍生物及其硫形态转化研究的进展。

关键词: 黄铜矿; 生物浸出; 硫形态转化; 钝化; 次生硫化铜矿

中图分类号: TF18

文献标志码: A

Progress in sulfur speciation transformation during chalcopyrite bioleaching

LIANG Chang-li^{1,2,3}, XIA Jin-lan^{1,2}, YANG Yi^{1,2}, NIE Zhen-yuan^{1,2}, QIU Guan-zhou^{1,2}

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. Key Laboratory of Biometallurgy, Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China;
3. Faculty of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Elemental sulfur and other sulfur-containing intermediates and derivatives are formed during chalcopyrite bioleaching. The formation of these products can hamper or facilitate the dissolution of chalcopyrite. The study of sulfur speciation transformation during chalcopyrite bioleaching is a useful way to reveal the speciation and formation of the key materials that hamper or enhance the dissolution of chalcopyrite, therefore, to further understand the passivating mechanism of chalcopyrite, and provide theoretical foundation for further understanding of chalcopyrite dissolution mechanism. The progress on research of the characterization of the sulfur species and their transformation in chalcopyrite bioleaching are reviewed.

Key words: chalcopyrite; bioleaching; sulfur speciation transformation; passivation; secondary copper-sulfide minerals

黄铜矿(CuFeS_2)是自然界含量最丰富的铜矿资源, 约占铜矿的 70%, 同时也是最难应用湿法冶金处理的金属硫化物^[1-2]。大量研究表明: 无论是酸浸、碱浸还是采用中温菌浸出黄铜矿, 浸出过程中矿物表面会生成和累积一些稳定的(中间)产物, 它们在矿物表面的沉积造成钝化, 导致铜的浸出率很低, 这极大地限制了黄铜矿生物浸出的工业化。

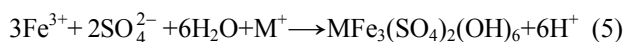
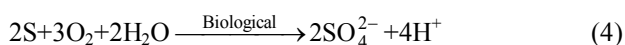
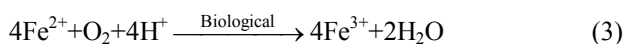
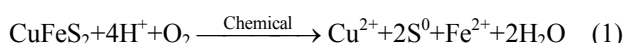
近年来, 研究者针对黄铜矿的钝化进行了大量研

究, 并提出了一些可能造成钝化的物质如多硫化物、缺乏金属的硫化物、单质硫和黄钾铁矾, 其中单质硫和/或黄钾铁矾被认为是最可能造成钝化的物质^[3-5]。虽然造成黄铜矿钝化的物质和钝化的形成机制目前还存在争议, 但是可以肯定的是可能引起黄铜矿钝化的物质大多是含硫物质。另外, 黄铜矿的分解是分步进行的, 溶解过程中会生成一些缺铁性的次生硫化铜矿如辉铜矿和铜蓝等, 由于它们比黄铜矿容易溶解, 因

而它们的生成会促进黄铜矿的溶解^[4-9]。因此,研究黄铜矿生物浸出过程的硫形态转化不仅有助于揭示钝化的机制,进而有效的预防钝化,而且可以为进一步理解黄铜矿的生物浸出机制奠定基础。

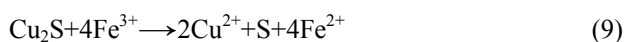
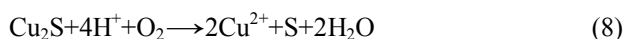
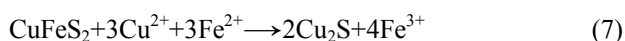
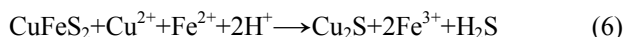
1 黄铜矿生物浸出机制

黄铜矿的溶解是化学过程,它是在 Fe^{3+} 和 H^+ 的协同作用下经过多硫化物途径溶解。浸矿微生物在黄铜矿生物浸出中的作用是再生溶解黄铜矿的主要氧化剂 Fe^{3+} , 同时将黄铜矿溶解过程中产生的单质硫氧化为硫酸提供溶解黄铜矿所需的 H^+ , 保证黄铜矿的持续溶解。黄铜矿的生物浸出通常可以用以下反应来表示:



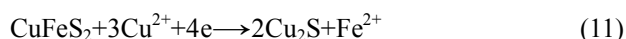
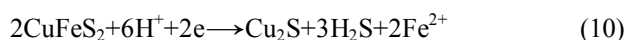
式中: M 代表正一价或正二价的阳离子如 K^+ 、 Na^+ 和 Mg^{2+} 等。

VILCÁEZ 和 INOUE^[10]认为黄铜矿的溶解主要受氧化还原电位($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$)的控制。在高电位下,黄铜矿在 Fe^{3+} 的直接氧化作用下通过反应(2)进行溶解;而当氧化还原电位较低即 Fe^{2+} 浓度较高时,黄铜矿按照反应(6)还原生成辉铜矿。HIROYOSHI 等^[6]提出了黄铜矿还原生成辉铜矿的两步分解模型。该模型认为,当浸出体系的低氧化还原电位较低时,黄铜矿在铜离子存在的条件下被亚铁离子还原生成辉铜矿;然后,生成的辉铜矿被溶解氧和/或三价铁离子氧化为铜离子和单质硫,该模型如方程(7)~(9)所示。由于辉铜矿比黄铜矿更易溶解,因此,辉铜矿的生成有利于黄铜矿的溶解。一些研究结果证实了低氧化还原电位会促进黄铜矿的溶解,同时在矿物表面检测到了辉铜矿^[6,8,10]。值得注意的是,将反应(7)~(9)整合起来恰好就是黄铜矿在酸性条件下被溶解氧氧化溶解的反应(1)。

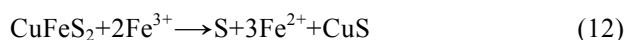


VIRAMONTES-GAMBOA 等^[11]在研究中发现:

即使溶液中含有大量的铜离子和亚铁离子,同时溶液的氧化还原电位低于 500 mV 也不能获得较高的浸出率;然而,当溶液中仅含大量的硫酸时,当溶液的氧化还原电位低于 500 mV 时就可以获得很高的黄铜矿浸出率。因此,他们认为是 H^+ 在黄铜矿的溶解中起主要作用,而不是 HIROYOSHI 等^[6]认为的铜离子和亚铁离子起主要作用,VILCÁEZ 等^[12]也得到了相似的结果。同时,一些研究者通过研究黄铜矿的电化学行为,提出了黄铜矿在 H^+ 或 Cu^{2+} 作用下按照反应(10)或(11)还原生成辉铜矿的观点^[13-15]。综上所述,虽然一些研究者认为黄铜矿在较低的氧化还原电位下会还原生成辉铜矿,同时一些研究者在黄铜矿生物浸出过程中也检测到了辉铜矿的生成,但是黄铜矿还原生成辉铜矿的机理仍存在争议。



一些研究者发现在黄铜矿生物浸出过程中有铜蓝的生成^[5, 16-18]。CÓRDOBA 等^[16]认为铜蓝是黄铜矿溶解产生的中间产物,并且提出了一个黄铜矿分解的两步模型。该模型认为,黄铜矿首先被 Fe^{3+} 氧化生成短暂存在的中间产物铜蓝;然后,铜蓝被 Fe^{3+} 继续氧化释放出铜离子,该模型如反应(12)和(13)所示,但是,也不能排除 Fe^{3+} 氧化黄铜矿在低氧化还原电位下还原生成的辉铜矿生成铜蓝的可能性。

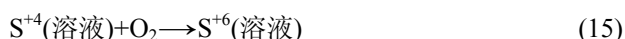
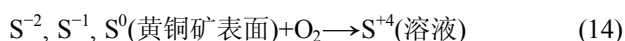


金属硫化物的生物浸出依据微生物是否需要与矿物接触可以分为接触机制和非接触机制^[19-21]。非接触机制指浮游微生物将溶液中的 Fe^{2+} 氧化为三价铁离子,再生溶解金属硫化物所需的氧化剂,保持金属硫化物的持续溶解;同时硫氧化菌将溶液中的中间价态可溶的硫化物氧化为硫酸^[20]。而接触机制则考虑了吸附在矿物表面的微生物,认为金属硫化物分解反应发生在微生物细胞和矿物接触的界面,也就是细胞壁和矿物表面的空间,它由胞外聚合物(EPS)组成^[22-23]。大量研究结果表明,金属硫化物生物浸出过程中这两种机制同时存在,其中吸附在矿物表面的微生物在黄铜矿的溶解过程中起主要作用,而液体中的游离微生物则可将吸附在黄铜矿表面的微生物氧化单质硫产生的可溶中间价态的硫化物和亚铁离子氧化为硫酸和三价铁离子,但是非接触机制的作用则较弱^[24-25]。

2 黄铜矿生物浸出过程中浸出液的硫形态

黄铜矿可溶于酸, 因此它是通过多硫化物途径进行溶解, 黄铜矿中的硫 90% 以上经由多硫化物, 最后转化成元素硫, 只有少量的硫被氧化为硫代硫酸盐、连多硫酸盐和硫酸盐。硫氧化菌将黄铜矿溶解产生的单质硫氧化为硫酸, 不仅可以有效地消除单质硫对黄铜矿的钝化作用, 而且也能为溶解黄铜矿提供了所需的酸性条件。

在硫氧化菌氧化单质硫过程中会产生一些中间价态的可溶硫化物进入溶液中被游离的微生物进一步氧化为硫酸。LAZARO 和 NICOL^[26]在用旋转圆盘电极研究黄铜矿在酸性溶液中的阳极溶解时发现, 电极表面生成了可溶的含硫产物硫代硫酸盐。GAUTIER 等^[24]用高效液相色谱分析了在不含铁的酸性基础培养基中加入金属硫化叶菌(*Sulfolobus metallicus*)、无菌通空气和无菌通氮气的条件下浸出黄铜矿过程中溶液中的可溶硫化物。结果表明, 无菌通氮气组的浸出液中只含有正六价的硫酸盐和硫酸氢盐, 而且这些正六价硫的数量未发生变化, 说明这些硫酸盐是培养基中含有和调 pH 时加入的; 而无菌通空气组中除了上述正六价的硫外, 还发现了正四价的亚硫酸氢盐; 而当浸出液中有金属硫化叶菌时, 溶液中除了发现上述的正六价和正四价的硫化物外, 还检测到了正四价的亚硫酸盐和正二价的硫代硫酸盐。GAUTIER 等^[24]认为金属硫化叶菌浸出黄铜矿过程中对硫的催化是按照下面的反应进行的。首先, 吸附在黄铜矿表面的金属硫化叶菌将黄铜矿表面的含硫层氧化为硫代硫酸盐、亚硫酸盐和亚硫酸氢盐等正四价的可溶硫化物进入到溶液中, 然后游离的金属硫化叶菌将溶液中正四价的可溶硫化物继续氧化生成正六价的硫酸氢盐和硫酸盐。



3 黄铜矿生物浸出残渣中的硫形态

黄铜矿生物浸出过程中硫形态复杂多样, 会生成许多含硫(中间)产物, 其中, 可溶含硫中间产物进入溶液中被硫氧化微生物进一步氧化为正六价的硫酸盐; 而一些不溶含硫(中间)产物和硫酸盐衍生物则会

在矿物表面累积, 它们在黄铜矿表面的形成和累积会对黄铜矿的溶解产生重大影响, 造成钝化或促进黄铜矿分解。近年来, 研究者采用 X 射线衍射(XRD)、电化学方法、X 射线光电电子能谱(XPS)、扫描电镜-能量弥散光谱(SEM-EDS)、拉曼光谱(Raman spectroscopy)、红外光谱(FT-IR)和 X 射线近边结构光谱(XANES)等方法分析矿渣中的硫形态, 且取得很大的进展, 研究者在矿渣中检测到了单质硫层、多硫化物、黄钾铁矾盐和缺铁性次生硫化铜矿等(中间)产物。

3.1 单质硫层

单质硫是黄铜矿分解的一个中间产物。许多研究者在黄铜矿表面检测到了单质硫层, 认为黄铜矿溶解过程中产生的结构致密硫层阻碍了黄铜矿的进一步溶解, 造成了黄铜矿溶解的钝化。

DUTRIZAC^[27]在用硫酸铁浸出黄铜矿时发现, 随着浸出的进行, 黄铜矿表面沉积了一层致密的硫层, 认为黄铜矿表面硫层的形成导致了黄铜矿的钝化。RODRIGUEZ 等^[28]在研究黄铜矿在低温和高温下的生物浸出机制时发现, 中温菌在 35 °C 下浸出黄铜矿的过程受单质硫和中间硫化铜矿形成速率的控制; 而在 68 °C 下则基本上不形成阻碍层。同时, 他们发现高温菌浸出黄铜矿残渣中有大量的黄钾铁矾盐, 但是浸矿效率依然很高, 因此, 认为黄钾铁矾不是导致钝化的物质, 高温菌浸矿效率高的主要原因是由于高温菌的硫氧化活性明显高于中温菌的, 因此能有效消解 Fe^{3+} 溶解黄铜矿产生的中间产物单质硫为硫酸, 进而消除硫层对黄铜矿溶解的钝化。张卫民和谷士飞^[29]在研究 Fe^{3+} 对低品位原生硫化铜矿细菌浸出影响时发现, 在细菌浸出的初始阶段, 添加 Fe^{3+} 可以提高浸出液的氧化还原电位, 但不能提高铜的浸出速率和浸出率, 反而会抑制铜的浸出。他们认为, 在高电位下黄铜矿主要是在 Fe^{3+} 的氧化作用下溶解, 因而会在黄铜矿表面产生大量结构致密的硫层, 造成钝化。张雁生等^[30]在研究中温嗜酸硫杆菌浸出低品位硫化铜矿时发现浸出残渣表面富集硫, 认为是中温菌浸出黄铜矿过程中矿物表面生成的单质硫造成了黄铜矿溶解的钝化。BEVILAQUA 等^[31]在研究嗜酸氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)氧化溶出黄铜矿的过程中发现, 铜的溶出速率逐渐减小; X 射线衍射分析发现矿物表面存在一层以元素硫为主的物质, 其存在影响铜的溶出。

如果黄铜矿生物浸出过程中生成的硫层导致了浸出的钝化, 那么理论上加入可溶解硫的溶剂或者用它们处理已经被钝化了的黄铜矿应该可以消除钝化层。

一些研究者用硫溶剂如 CS_2 或四氯化碳来消除黄铜矿表面硫层的钝化,但是结果却不相同。HAVILK 等^[32]在研究酸性硫酸铁浸出黄铜矿中发现,浸出过程中加入四氯化碳会明显加快浸出速率,认为四氯化碳溶解了黄铜矿浸出过程生成的硫层,进而促进黄铜矿的溶解。然而,PARKER 等^[33]将表面已经生成硫层的黄铜矿电极用 CS_2 清洗后发现,电化学反应速率没有明显增加,因此认为硫层不是造成黄铜矿钝化的物质。LU 等^[34]在研究用硫酸和盐酸混合浸出黄铜矿过程中发现,当出现钝化后将黄铜矿浸入 CS_2 中并不能消除钝化,因此,他们认为钝化不是由硫层而是由表面缺乏金属的硫化物引起的。

3.2 多硫化物

一些研究者认为,黄铜矿生物浸出过程中由于铁的优先溶出生成的缺乏铁而富含铜的多硫化物,造成黄铜矿的钝化。HACKL 等^[35]用 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱分析黄铜矿在加压条件下的浸出残渣时发现,钝化是由一层缺乏铁富含铜的多硫化铜(CuS_n , $n > 2$)造成的。MIKHLIN 等^[36]在用同步辐射技术和电化学方法研究酸性条件下黄铜矿表面层时,发现黄铜矿表面生成了 S_n^{2-} 低聚物($n=3, 4$)。PARKER 等^[33]通过电化学研究发现,黄铜矿浸出速率的下降是由于在矿物表面形成了金属缺陷的多硫化物层,这一多硫化物层造成了黄铜矿的钝化。VAUGHAN 等^[37]和 YIN 等^[38]认为 CuS_2 和三价铁羟基氧化物造成了黄铜矿的钝化。ACRES 等^[39]发现无论是酸性还是碱性条件下黄铜矿表面都有多硫化物生成。YIN 等^[40]在用 XPS 分析黄铜矿经过空气氧化和电化学氧化后表面的钝化层时认为,钝化层的组成受 pH 和应用电势的控制。黄铜矿在强酸下氧化过程中,低电势下 CuS_2 导致钝化;而高电势下钝化层的主要成分是元素硫。

PARKER 等^[41]在用 XPS 研究黄铜矿的氧化溶解机制时发现,合成的多硫化物都非常活泼,它们暴露在空气中尤其是在潮湿的情况下很容易被氧化为元素硫,因此,认为多硫化物不大可能在黄铜矿表面累积造成钝化。PARKER 等^[42]在用拉曼光谱研究黄铜矿氧化时发现,黄铜矿表面的氧化产物是环状硫而不是黄钾铁矾和多硫化物,并且推断它们是由缺乏金属的硫化物生成的。TERMES 等^[43]在研究金属多硫化物中硫原子的结合能时认为具有双配位基稳定的多硫化物是不可能形成的。值得注意的是,25 °C 条件下硫-水体系的 E_h -pH 曲线表明,多硫化物只能在碱性条件下稳定存在;另外,它们在高氧化还原电位下会转化为

单质硫^[44]。因为多硫化物非常活泼,不可能在黄铜矿生物浸出过程中累积并导致钝化。

3.3 金属缺乏的硫化物

在黄铜矿溶解过程中铁是被优先溶出的,且黄铜矿分解的初始阶段铁的非化学计量溶出导致矿物表层的剩余结构进行结构重组,生成缺乏金属的硫化物。黄铜矿生物浸出过程中生成的缺乏金属的硫化物也被认为是可能引起黄铜矿钝化的物质。BUCKLEY 和 WOODS^[45]发现浸在酸性的过氧化氢溶液中的黄铜矿表面生成了 $\text{Cu}_{0.8}\text{S}_2$, 同时在空气氧化的黄铜矿表面也形成了 CuS_2 。MIKHLIN 等^[36]在化学浸出的黄铜矿表面发现了一层厚度为几百微米且电子结构类似黄铜矿的缺乏金属的硫化物。HACKL 等^[35]认为钝化是由一层缺乏铁富含铜的硫化铜造成的。NAVA 和 GONZÁLEZ^[46]在用电化学方法确定黄铜矿表面的氧化产物时发现,当电位为 $0.615 \text{ V} \leq E_{\text{anode}} < 1.015 \text{ V}$ 时,溶液中没有检测出铜离子,认为黄铜矿的钝化是由于铁的优先溶出形成了非化学计量的 $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$, 其中, x 大于 y 。LAZARO 和 NICOL^[47]认为黄铜矿的氧化前导峰代表缺乏金属的硫化物,是这层物质阻碍了铜和铁的固体扩散,进而导致了钝化。

ACERO 等^[48]在用模拟的酸性矿坑水浸出黄铜矿时发现,浸出液中的 Fe 与 Cu 的摩尔比大于 2.2, 因此,铁被优先溶出,剩下的是缺乏铁的硫化物;然而,他们发现缺乏铁的硫化物并未造成钝化。尽管非化学计量比的固相物质确实存在,它们大多是由于形成过程中电中性的需求被杂质和/或混合氧化态所替代满足而导致固相成分发生了微小的变化,但是,目前的表面成分检测方法如 XPS 和 AES 等都无法检测到这些微小的偏差,因而得到的结论都是推测的^[3]。虽然许多研究提出缺乏金属的硫化物是黄铜矿溶解的中间产物,且可能造成黄铜矿生物浸出的钝化,但是,研究者大都是通过 XPS 和电化学方法推测它的生成,尚无这类物质存在的直接证据。

3.4 黄钾铁矾

一些研究表明: $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原电位是黄铜矿生物浸出的控制因素,且黄钾铁矾盐被认为是导致黄铜矿钝化的物质。SASAKI 等^[5]在用拉曼光谱、傅利叶变换红外光谱和 XRD 研究嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿过程中生成的次生矿物时发现,矿物表面的主要成分是黄钾铁矾盐,黄钾铁矾在黄铜矿表面的累积造成了钝化。SANDSTROM 等^[4]研究了低氧化还原电位(420 mV)和高氧化还原电位(620 mV)对黄铜矿

化学浸出和生物浸出的影响。结果表明, 低氧化还原电位下, 两种浸出方式的浸出率明显高于高氧化还原电位下的浸出率; 同时, XPS 分析矿物残渣结果表明, 低电位下形成的主要是单质硫, 而高氧化还原电位下则形成了大量的黄钾铁矾, 因而认为是黄钾铁矾的形成导致了黄铜矿的钝化。STOTT 等^[49]在研究黄钾铁矾盐在黄铜矿生物浸出过程的作用时发现, 黄铜矿的浸出会因为生成副反应产物黄钾铁矾而被钝化, 即使采用 Fe^{3+} 还原菌将 70% 生成的黄钾铁矾溶解, 对黄铜矿的溶解速率也没有很大的促进作用, 他们认为很少量的黄钾铁矾覆盖在矿物表面就可以对铜的溶解造成很大的阻碍。PARKER 等^[41]在采用 XPS 分析黄铜矿溶解机制时发现, 黄铜矿浸出过程中会生成二硫化物, 二硫化物进而被氧化成硫代硫酸盐和硫酸盐, 硫酸铁最终水解生成黄钾铁矾盐引起黄铜矿钝化。CORDOBA 等^[50]在研究氧化还原电位对中温和高温微生物浸出黄铜矿的影响时也发现, 高氧化还原电位下黄铜矿的生物浸出明显受到抑制, 当 Fe^{3+} 浓度高时会形成大量的黄钾铁矾造成黄铜矿的钝化。

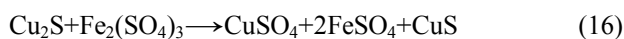
国内, 夏金兰课题组^[7-8, 18, 51]在采用硫的 K 边 XANES、XRD 和 Raman 光谱等分析嗜热菌浸出黄铜矿过程中矿物表面硫形态转化时发现, 黄钾铁矾是矿物表面的主要成分, 它在黄铜矿表面的累积导致了黄铜矿溶解的钝化。ZHOU 等^[52]在研究采用中度嗜热菌浸出黄铜矿时, 在浸矿残渣中发现了大量的黄钾铁矾和硫酸铅和少量的单质硫。ZENG 等^[53]在研究中度嗜热菌浸矿过程中的块状黄铜矿电极电化学行为时发现, 随着浸出的进行, 黄铜矿表面形成了钝化层, 采用 SEM-EDS 分析电极表面发现, 钝化层是由黄钾铁矾和胞外聚合物组成。ZHANG 等^[54]在比较研究单一和混合中温菌和 ZHU 等^[51]在比较研究单一和混合高温菌浸出黄铜矿时均发现, 混合菌(尤其是混合高温菌)的铁和硫氧化效率明显高于单一菌。混合菌对黄铜矿浸出的促进作用主要是由于它们的高硫氧化能力导致大部分中间产物硫被氧化为硫酸, 增强了浸矿液的酸度。但混合菌(尤其是混合高温菌)浸出黄铜矿过程中并不能消除黄钾铁矾的生成^[51]。

有一些研究者认为黄钾铁矾不是造成钝化的物质。RODRIGUEZ 等^[28]在用扫描电子显微镜(SEM)分析中温菌和极端嗜热菌浸出黄铜矿残渣时发现, 极端嗜热菌浸出黄铜矿的残渣中含有大量的黄钾铁矾, 而中温菌浸出黄铜矿的残渣中则没有发现黄钾铁矾。同时, 浸矿结果表明, 高温生物浸出效率远高于中温微生物的, 且在高温浸出过程中没有发现阻碍层, 这些结果说明黄钾铁矾盐不会造成极端嗜热微生物浸出黄

铜矿的钝化。JOHANSSON 等^[55]也得到了类似的结果。同时, 他们发现, 中温菌浸矿残渣中含有一定数量的硫和多硫化物, 因此认为是硫和多硫化物造成了中温菌浸出黄铜矿的钝化。

3.5 次生硫化铜矿

黄铜矿生物浸出过程中矿物表面除了形成钝化层外, 还会由于铁的优先溶出导致矿物结构重组生成一些次生硫化铜矿如辉铜矿(Cu_2S)和铜蓝(CuS)。由于这些次生硫化铜矿比黄铜矿容易分解, 因此它们的形成会对黄铜矿的溶解起到促进作用。SASAKI 等^[5]在用拉曼光谱分析嗜酸硫氧化杆菌浸出黄铜矿过程中形成的次生矿物时发现, 矿物表面除了生成黄钾铁矾盐和单质硫外, 还有少量的铜蓝生成。PARKER 等^[33]在研究黄铜矿在氧化环境中的电化学行为时发现, 在电位为 0.4 V(饱和甘汞电极)时表面生成蓝色的铜蓝。张在海等^[56]在研究黄铜矿细菌转化与浸出机理时, 采用 X 射线分析细菌作用后的黄铜矿残渣时发现细菌氧化黄铜矿过程中产生了多种中间产物, 它们形成的顺序为 $\text{CuFeS}_2 \rightarrow \text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16} \rightarrow \text{CuFeS}_{1-x} \rightarrow \text{CuS}_2 \rightarrow \text{Cu}_9\text{S}_5 \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} \rightarrow \text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ (CuCl 、 CuCl_2 、 Cu_2OCl_2) $\rightarrow \text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4 \rightarrow \text{CuSO}_4$ 。CORDOBA 等^[57]在研究 68 °C 下化学浸出黄铜矿过程的钝化时发现, 浸矿残渣中除了黄钾铁矾和单质硫外, 还有少量的铜蓝。HE 等^[18]在用硫的 K 边 XANES 和其他分析方法研究万座嗜酸两面菌(*Acidianus manzaensis*)浸出黄铜矿过程中矿物表面硫形态时, 除了在矿物表面发现大量的黄钾铁矾盐外, 还检测到了少量的铜蓝。AHONEN 和 TUOVINEN^[58]在研究黄铜矿的生物柱浸时用矿物显微镜在矿物表面检测到了黄钾铁矾、单质硫和铜蓝。CÓRDOBA 等^[16]认为黄铜矿会在氧化剂 Fe^{3+} 的氧化作用下直接生成铜蓝, 然后生成的铜蓝被继续氧化为铜离子。另外, WATLING^[59]认为黄铜矿溶解过程中生成的辉铜矿按照如下反应转化为铜蓝。



大量研究表明: 当浸出液的氧化还原电位低于临界值时, 黄铜矿的溶解速率明显高于高氧化还原电位下的速率, 研究者认为低电位下黄铜矿会还原生成更易溶解的辉铜矿, 因而促进了黄铜矿的溶解^[6-8, 50]。SANDSTROM 等^[4]在用 XPS 分析较低和较高氧化还原电位下黄铜矿的化学浸出和生物浸出过程中矿物表面的生成产物时, 在矿物表面检测到了不同于黄铜矿的正一价铜, 可能就是辉铜矿。

元素硫的 K 边 XANES 是原位检测样品中元素硫

的化学形态相当有力的工具。夏金兰课题组^[7-8,51,60]率先采用硫的 K 边 XANES 光谱分析金属硫化矿物生物浸出过程中硫的形态转化,在矿物表面检测到了辉铜矿、铜蓝、硫代硫酸盐、单质硫和黄钾铁矾等硫形态,证明了硫的 K 边结构光谱可以提供丰富的硫形态信息。同时,在极端嗜热菌万座酸菌浸出黄铁矿表面发现了键合的硫代硫酸盐,该结果为黄铁矿通过硫代硫酸盐途径溶解提供了直接证据。本文作者在用硫的 K 边 XANES 和拉曼光谱等分析方法研究中度嗜热菌嗜热硫氧化杆菌(*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*)和极端嗜热菌万座嗜酸两面菌(*Acidianus manzaensis*)分别浸出黄铜矿过程中黄铜矿表面的硫形态转化时发现,当溶液的氧化还原电位低于临界值时,黄铜矿表面有辉铜矿生成,并且辉铜矿会被进一步氧化生成铜蓝。

4 讨论

单质硫是黄铜矿溶解的主要中间产物,同时也是最可能导致黄铜矿溶解钝化的物质之一。一些研究者采用硫的溶剂(CS_2)来消除硫层对黄铜矿溶解的钝化,但是得到的结果却相互矛盾^[32-33]。值得注意的是,用可以溶解硫的溶剂来消除硫层对黄铜矿溶解的钝化实验本身就有缺陷,因为元素硫有环状 S_8 和链状的聚合硫 S_n 两种异构体,它们之间存在一个动态的平衡, S_8 可溶于二硫化碳,而 S_n 却不溶于二硫化碳,因而即使矿物表面的环状硫溶解后,表面的链状聚合硫也会转化为环状硫阻碍黄铜矿的溶解^[3,61]。

KLAUBER^[3]在综述酸性硫酸铁浸出黄铜矿过程中可能造成钝化的物质时认为,化学浸出过程中单质硫在黄铜矿表面的累积会造成钝化;生物浸出过程中由于硫氧化菌能将生成的硫层氧化为硫酸,因而可以有效地消除硫层的钝化。如前所述,黄铜矿实际的生物浸出过程中由于不同浸矿微生物具有不同的硫氧化能力,因而消解黄铜矿溶解产生的硫的能力也不相同,所以,黄铜矿生物浸出过程中硫层对黄铜矿生物浸出的阻碍程度与所选用浸矿微生物的硫氧化能力密切相关。

黄钾铁矾是黄铜矿生物浸出过程的一个主要产物,同时也被认为是最有可能造成钝化的物质。一方面黄钾铁矾盐的生成会降低溶液中 Fe^{3+} 的浓度,进而导致浸出效率降低;另一方面它会覆盖在黄铜矿表面,阻碍黄铜矿的继续分解,导致钝化。值得注意的是,黄铜矿生物浸出过程中黄钾铁矾盐的生成不只是对铜

浸出有负面作用,还对浸出有促进作用。一方面黄钾铁矾的生成会降低溶液中 Fe^{3+} 浓度,降低溶液的氧化还原电位,因而有利于黄铜矿的溶解;另一方面黄钾铁矾盐的生成会产生 H^+ ,使溶液的 pH 降低,有利于质子对黄铜矿的攻击。VILCÁEZ 等^[12]在研究酸度和三价铁离子对黄铜矿高温浸出影响时发现,仅将化学浸出体系(不添加三价铁离子)的 pH 从 1.5 降低至 1,就可以显著提高黄铜矿的浸出率。由于黄钾铁矾盐不像矿物表面形成的单质硫层可以在钝化后采用某种方法将其从矿物表面除去,然后考察黄铜矿的浸矿速率是否被增强,因此,黄钾铁矾盐对黄铜矿生物浸出的钝化还没有定论。

常温下,当溶液中的三价铁离子浓度和 pH 较高时会生成大量的黄钾铁矾盐。中温菌浸出黄铜矿的速率和效率较低,因而溶液中三价铁的浓度不高,中温菌产生的黄钾铁矾盐量较少,因而黄钾铁矾对黄铜矿中温生物浸出的钝化作用不明显。

温度是黄钾铁矾形成的主要因素,黄钾铁矾盐的形成速率随温度的升高而加快,尤其是当温度高于 60°C 时黄钾铁矾的生成速率很快^[62]。目前,浸矿实验所用的极端嗜热微生物活跃的温度范围是 $60\sim 80^\circ\text{C}$,这也正是黄钾铁矾形成的活跃温度范围,因而极端嗜热微生物浸出黄铜矿过程中会生成大量的黄钾铁矾盐。夏金兰课题组和其他研究者研究高温菌浸出黄铜矿的结果表明^[4-5,7-8,13,45,51]:黄钾铁矾是浸矿残渣的主要成分。值得注意的是,高温菌浸出黄铜矿过程中生成的主要产物是黄钾铁矾,同时黄铜矿溶解速率和铜离子浸出率远远高于中温菌^[63-64],这说明黄钾铁矾对黄铜矿高温生物浸出的钝化并不明显。

黄铜矿生物浸出过程中除了会生成阻碍黄铜矿溶解的产物如单质硫和黄钾铁矾等外,还会生成一些次生的金属硫化铜矿(辉铜矿和铜蓝)。DEW 等^[9]对一些含铁和铜的硫化矿按照其溶解性进行排序,由易到难的顺序为:辉铜矿(Cu_2S),斑铜矿(Cu_5FeS_4),方黄铜矿(CuFe_2S_3),铜蓝(CuS),黄铁矿(FeS_2),硫砷铜矿(Cu_3AsS_4),硫铜钴矿($\text{CuCo}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{S}_4$),黄铜矿(CuFeS_2)。由于这些次生矿物比黄铜矿容易溶解,因而它们的生成可能对黄铜矿的溶解起促进作用,这些还需要进一步研究。如前所述,虽然研究者在黄铜矿生物浸出过程中检测到了这些次生硫化铜矿的生成并且提出了一些模型,但是它们的形成机制仍存在争议。

黄铜矿生物浸出过程中硫形态复杂多样,会生成一些含硫中间产物和硫酸盐的衍生物,其生成受环境因素的影响,它们的生成和积累对黄铜矿的溶解有重要的影响。近年来,研究者针对黄铜矿生物浸出过程

的硫形态转化进行了大量的研究, 认为单质硫和黄钾铁矾是最可能导致黄铜矿溶解钝化的物质, 同时提出了一些次生硫化铜矿的形成模型, 但是, 研究者对于硫形态转化的认识并不一致。本文作者认为这主要是研究者所用的浸矿微生物和实验条件及检测方法不同导致的, 同时黄铜矿生物浸出过程中有一些中间反应是短暂存在的, 同时一些含硫中间产物很不稳定, 由于大多数研究都是采用表面成分分析方法来分析浸矿残渣中硫的形态, 因此, 检测出来的含硫(中间)产物大多是稳定的(中间)产物, 通常这些稳定的含硫化合物被认为是造成黄铜矿钝化的物质。

5 结论

1) 黄铜矿生物浸出过程中生成的副产物单质硫和黄钾铁矾是最可能导致黄铜矿溶解钝化的物质, 但是它们对黄铜矿生物浸出的钝化作用与所用的浸矿功能菌及温度条件等密切相关; 另一方面, 黄铜矿生物浸出过程中形成了一些比黄铜矿更易溶解的产物如辉铜矿, 虽然研究者提出了一些黄铜矿还原生成辉铜矿的模型, 但是, 目前对于黄铜矿生物浸出的钝化机制和中间产物的形成机制的看法仍不一致。另外, 黄铜矿溶解的机制也不清楚, 这严重制约了黄铜矿生物浸出的工业化。

2) 由于黄铜矿生物浸出过程中发生的一些中间反应是短暂存在的, 且有些中间产物不稳定, 因而不易用传统的成分分析方法进行检测。因此, 应该综合采用更为灵敏的检测方法如 XANES、XPS、Raman 光谱和能够检测中间反应的电化学方法来分析黄铜矿生物浸出过程中的硫形态转化机制, 最好是能在线分析黄铜矿生物浸出过程硫形态转化机制。通过研究黄铜矿生物浸出过程的硫形态转化, 进一步了解黄铜矿的钝化机制, 进而揭示黄铜矿的溶解机制。

REFERENCES

- [1] DUTRIZAC J E. The kinetics of dissolution of chalcopryrite in ferric ion media[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1978, 9(4): 431-439.
- [2] RIVADENEIRA J. Mining innovation in Latin America Report [EB/OL]. [2006-06-07]. <http://www.mininginnovation.cl/content.htm>.
- [3] KLAUBER C. A critical review of the surface chemistry of acidic ferric sulphate dissolution of chalcopryrite with regards to hindered dissolution[J]. International Journal of Mineral Processing, 2008, 86(1/4): 1-17.
- [4] SANDSTROM A, SHCHUKAREV A, PAUL J. XPS characterization of chalcopryrite chemically and bioleached at high and low redox potential[J]. Minerals Engineering, 2005, 18(5): 505-515.
- [5] SASAKI K, NAKAMUTA Y, HIRAJIMA T, TUOVINEN O H. Raman characterization of secondary minerals formed during chalcopryrite leaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(1/2): 153-158.
- [6] HIROYOSHI N, ARAI M, MIKI H, TSUNEKAWA M, HIRAJIMA T. A new reaction model for the catalytic effect of silver ions on chalcopryrite leaching in sulfuric acid solutions[J]. Hydrometallurgy, 2002, 63(3): 257-267.
- [7] XIA Jin-lan, YANG Yi, HE Huan, LIANG Chang-li, ZHAO Xiao-juan, ZHENG Lei, MA Chen-yan, ZHAO Yi-dong, NIE Zhen-yuan, QIU Guan-zhou. Investigation of the sulfur speciation during chalcopryrite leaching by moderate thermophile *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*[J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 94(1/2): 52-57.
- [8] LIANG Chang-li, XIA Jin-lan, ZHAO Xiao-juan, YANG Yi, GONG San-qiang, NIE Zhen-yuan, MA Chen-yan, ZHENG Lei, ZHAO Yi-dong, QIU Guan-zhou. Effect of activated carbon on chalcopryrite bioleaching with extreme thermophile *Acidianus manzaensis*[J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1/2): 179-185.
- [9] DEW D W, VAN BUUREN C, MCEWAN K, BOWKER C. Bioleaching of base metal sulphide concentrates: A comparison of high and low temperature bioleaching[J]. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, 2000, 100(7): 409-414.
- [10] VILCÁEZ J, INOUE C. Mathematical modeling of thermophilic bioleaching of chalcopryrite[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(11): 951-960.
- [11] VIRAMONTES-GAMBOA G, RIVERA-VASQUEZ B F, DIXON D G. The active-passive behavior of chalcopryrite: Comparative study between electrochemical and leaching responses[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(6): C299-C311.
- [12] VICAÉZ J, YAMADA R, INOUE C. Effect of pH reduction and ferric ion addition on the leaching of chalcopryrite at thermophilic temperatures[J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(1/2): 62-71.
- [13] BIEGLER T, HORNE M D. The electrochemistry of surface oxidation of chalcopryrite[J]. Journal of Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology, 1985, 132(6): 1363-1369.
- [14] WARREN G W, SOHN H J, WADSWORTH M E, WANG T G. The effect of electrolyte composition on the cathodic reduction of CuFeS_2 [J]. Hydrometallurgy, 1985, 14(2): 133-149.
- [15] LOPEZ-JUAREZ A, GUTIERREZ-ARENAS N, RIVERA-SANTILLAN R E. Electrochemical behavior of massive

- chalcopyrite bioleached electrodes in presence of silver at 35 °C [J]. Hydrometallurgy, 2006, 83(1/4): 63–68.
- [16] CORDOBA E M, MUNOZ J A, BLAZQUEZ M L, GONZALEZ F, BALLESTER A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential[J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(3/4): 88–96.
- [17] FERRON C J. Leaching of secondary copper minerals using regenerated ferric sulphate[C]//RIVEROS P A, DIXON D, DREISINGER D B, MENACHO J. Copper (Vol. VI)—Hydrometallurgy of Copper (Book 1), Santiago, 2003: 337–352.
- [18] HE Huan, XIA Jin-lan, YANG Yi, JIANG Hong-chen, XIAO Chun-qiao, ZHENG Lei, MA Chen-yan, ZHAO Yi-dong, QIU Guan-zhou. Sulfur speciation on the surface of chalcopyrite leached by *Acidianus manzaensis*[J]. Hydrometallurgy, 2009, 99(1/2): 45–50.
- [19] RAWLINGS D E. Heavy metal mining using microbes I[J]. Annual Review of Microbiology, 2002, 56(1): 65–91.
- [20] SAND W, GEHRKE T, HALLMANN R, SCHIPPERS A. Sulfur chemistry, biofilm, and the (in)direct attack mechanism—A critical evaluation of bacterial leaching[J]. Applied Microbiological Biotechnology, 1995, 43(6): 961–966.
- [21] SAND W, GEHRKE T, JOZSA P G, SCHIPPERS A. (Bio)chemistry of bacterial leaching—Direct vs indirect bioleaching[J]. Hydrometallurgy 2001, 59(2/3): 159–175.
- [22] ROWERDER T, GEHRKE T, KINZLER K, SAND W. Bioleaching review: Part A[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2003, 63(3): 239–248.
- [23] SAND W, GEHRKE T. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron(III) ions and acidophilic bacteria[J]. Research in Microbiology, 2006, 157(1): 49–56.
- [24] GAUTIER V, ESCOBAR B, VARGAS T. Cooperative action of attached and planktonic cells during bioleaching of chalcopyrite with *Sulfolobus metallicus* at 70 °C[J]. Hydrometallurgy, 2008, 94(1/4): 121–126.
- [25] ZHOU Hong-bo, ZHANG Li-min, GUO Yu-wu, PENG Juan-hua, WEI Man-man, DING Jian-nan, GU Guo-hua, QIU Guan-zhou. Investigations of attached and unattached cells during bioleaching of chalcopyrite with *Acidianus manzaensis* at 65 °C [C]//DONATI E R, VIERA M R, TAVANI E L, GIAVENO M A, LAVALLE T L, CHIACCHIARINI P A. Biohydrometallurgy: A Meeting Point between Microbial Ecology, Metal Recovery Processes and Environmental Remediation. Zurich: Trans Tech Publications, 2009: 377–380.
- [26] LAZARO I, NICOL M J. A rotating ring-disk study of the initial stages of the anodic dissolution of chalcopyrite in acidic solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(4): 425–431.
- [27] DUTRIZAC J. Elemental sulphur formation during the ferric sulphate leaching of chalcopyrite[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 1989, 28(4): 337–344.
- [28] RODRIGUEZ Y, BALLESTER A, BLAZQUEZ M L, GONZALEZ F, MUNOZ J A. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature[J]. Hydrometallurgy, 2003, 71(1/2): 47–56.
- [29] 张卫民, 谷士飞. Fe^{3+} 对低品位原生硫化铜矿细菌浸出影响的研究[J]. 中国有色冶金, 2008(1): 35–37.
- ZHANG Wei-min, GU Shi-fei. Study on the effect of ferric ion on bacterial leaching of low-grade primary copper sulfide ores[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2008(1): 35–37.
- [30] 张雁生, 覃文庆, 王 军, 任浏伟, 何名飞. 中温嗜酸硫杆菌浸出低品位硫化铜矿[J]. 矿冶工程, 2007, 27(4): 25–30.
- ZHANG Yan-sheng, QIN Wen-qing, WANG Jun, REN Liu-yi, HE Ming-fei. Bioleaching of copper sulfide ore by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2007, 27(4): 25–30.
- [31] BEVILAQUA D, LEITE A, GARCIA J O, TUOVINEN O H. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks[J]. Process Biochemistry, 2002, 38(4): 587–592.
- [32] HAVLIK T, KAMMEL R. Leaching of chalcopyrite with acidified ferric chloride and carbon tetrachloride addition[J]. Minerals Engineering, 1995, 8(10): 1125–1134.
- [33] PARKER A J, PAUL R L, POWER G P. Electrochemical aspects of leaching copper from chalcopyrite in ferric and cupric salt solutions[J]. Australian Journal of Chemistry, 1981, 34(1): 13–34.
- [34] LU Z Y, JEFFREY M I, LAWSON F. An electrochemical study of the effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions[J]. Hydrometallurgy, 2000, 56: 145–155.
- [35] HACKL R P, DREISINGER D B, PETERS E, KING J A. Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1/3): 25–48.
- [36] MIKHLIN Y L, TOMASHEVICH Y V, ASANOV I P, OKOTRUB A V, VARNEK V A, VYALIKN D V. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite (CuFeS_2) reacted in acidic solutions[J]. Applied Surface Science, 2004, 225(1/4): 395–409.
- [37] VAUGHAN D J, ENGLAND K E R, KELSALL G H, YIN Q. Electrochemical oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2) and the related metal-enriched derivatives $\text{Cu}_4\text{Fe}_5\text{S}_8$, $\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$, and $\text{Cu}_9\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ [J]. American Mineralogist, 1995, 80: 725–731.
- [38] YIN Q, VAUGHAN D J, ENGLAND K E R, KELSALL G H, BRANDON N P. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS_2) in alkaline solutions[J]. Electrochemical Society, 2000, 147(8): 2945–2951.
- [39] ACRES R G, HARMER S L, BEATTIE D A. Synchrotron XPS studies of solution exposed chalcopyrite, bornite, and heterogeneous chalcopyrite with bornite[J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 94(1/2): 43–51.
- [40] YIN Q, KELSALL G H, VAUGHAN D J, ENGLAND K E R. Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of

- chalcopyrite (CuFeS₂)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(6): 1091–1100.
- [41] PARKER A, KLAUBER C, KOUKIANOS A, WATLING H R, van BRONSWIJK W. An X-ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 71(1/2): 265–276.
- [42] PARKER G K, HOPE G A, WOODS R. Gold-enhanced Raman observation of chalcopyrite leaching[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2008, 325(3): 132–140.
- [43] TERMES S C, BUCKLEY A N, GILLARD R D. 2p electron binding energies for the sulfur atoms in metal polysulfides[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1987, 126(1): 79–82.
- [44] BUCKLEY A N, HAMILTON I C, WOODS R. An investigation of the sulfur(2-)/sulfur(0) system on gold electrodes[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, 216(1/2): 213–227.
- [45] BUCKLEY A N, WOODS R. An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the surface oxidation of sulfide minerals[C]//RICHARDSON P E, SRINIVASAN S, WOODS R. *Electrochemistry in Mineral and Metal Processing*. Pennington: The Electrochemical Society, Inc., 1984: 286–302.
- [46] NAVA D, GONZALEZ I. Electrochemical characterization of chemical species formed during the electrochemical treatment of chalcopyrite in sulfuric acid[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(25): 5295–5303.
- [47] LAZARO I, NICOL M J. The mechanism of the dissolution and passivation of chalcopyrite: An electrochemical study[C]//YOUNG C. *Proceedings of the International Symposium Honoring Professor Ian M. Ritchie*. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Society, 2003: 405–417.
- [48] ACERO P, CAMA J, AYORA C. Kinetics of chalcopyrite dissolution at pH 3[J]. *European Journal of Mineralogy*, 2007, 19(2): 173–182.
- [49] STOTT M B, WATLING H R, FRANZMANN P D, SUTTON D. The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching[J]. *Minerals Engineering*, 13(10/11): 1117–1127.
- [50] CORDOBA E M, MUNOZ J A, BLAZQUEZ M L, GONZALEZ F, BALLESTER A. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part IV: The role of redox potential in the presence of mesophilic and thermophilic bacteria[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(3/4): 106–115.
- [51] ZHU Wei, XIA Jin-lan, YANG Yi, NIE Zhen-yuan, ZENG Lei, MA Chen-yan, ZHANG Rui-yong, PENG An-an, TANG Lu, QIU Guan-zhou. Sulfur oxidation activities of pure and mixed thermophiles and sulfur speciation in bioleaching of chalcopyrite [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 3877–3882.
- [52] ZHOU Hong-bo, ZENG Wei-min, YANG Zhi-feng, XIE Ying-jian, QIU Guan-zhou. Bioleaching of chalcopyrite concentrate by a moderately thermophilic culture in a stirred tank reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(2): 515–520.
- [53] ZENG Wei-min, QIU Guan-zhou, ZHOU Hong-bo, CHEN Miao. Electrochemical behaviour of massive chalcopyrite electrodes bioleached by moderately thermophilic microorganisms at 48 °C [J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 105: 259–263.
- [54] ZHANG Yan-sheng, QIN Wen-qing, WANG Jun, ZHEN Shi-jie, YANG Cong-ren, ZHANG Jian-wen, NAI Shao-shi, QIU Guan-zhou. Bioleaching of chalcopyrite by pure and mixed culture[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society*, 2008, 18(6): 1491–1496.
- [55] JOHANSSON C, SHRADER V J, SUISSA J, ADUTWUM K, KOHR W. Use of the GEOCOATk process for the recovery of copper from chalcopyrite[C]//*Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS'99*. Amsterdam: Elsevier, 1993: 569–576.
- [56] 张在海, 王淀佐, 邓吉牛, 林大泽. 黄铜矿细菌转化与浸出机理探讨[J]. *中国工程科学*, 2005, 7(S): 266–268.
- ZHANG Zai-hai, WANG Dian-zuo, DENG Ji-niu, LIN Da-ze. Discussion on the bacterial transformation and leaching mechanism of chalcopyrite[J]. *Engineering Science*, 2005, 7(S): 266–268.
- [57] CORDOBA E M, MUNOZ J A, BLAZQUEZ M L, GONZALEZ F, BALLESTER A. Passivation of chalcopyrite during its chemical leaching with ferric ion at 68 °C[J]. *Minerals Engineering*, 2009, 22(3): 229–235.
- [58] AHONEN L, TUOVINEN O H. Bacterial leaching of complex sulfide ore samples in bench-scale column reactors[J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 37(1): 1–21.
- [59] WATLING H R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides—A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2006, 84(1/2): 81–108.
- [60] XIA Jin-lan, YANG Yi, HE Huan, ZHAO Xiao-juan, LIANG Chang-li, ZHENG Lei, MA Chen-yan, ZHAO Yi-dong, NIE Zhen-yuan, QIU Guan-zhou. Surface analysis of sulfur speciation on pyrite bioleached by extreme thermophile *Acidianus manzaensis* using Raman and XANES spectroscopy [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 100(3/4): 129–135.
- [61] The Sulphur Institute. *Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1997: 232–266.
- [62] KONISHI Y, ASAI S, TOKUSHIGE M, SUZUKI T. Kinetics of the bioleaching of chalcopyrite concentrate by acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi*[J]. *Biotechnology Progress*, 1999, 15(4): 681–688.
- [63] 邹平, 杨家明, 周兴龙, 赵有才. 嗜热嗜酸菌生物浸出低品位原生硫化铜矿[J]. *云南冶金*, 2003, 55(2): 21–24.
- ZOU Ping, YANG Jia-ming, ZHOU Xing-long, ZHAO You-cai. Bioleaching oxidation of low grade chalcopyrite with *Thermoacidophile*[J]. *Nonferrous Metals*, 2003, 55(2): 21–24.
- [64] 石贤爱, 李聪颖, 林晖, 孟春, 郭养浩. 嗜热布氏酸菌对梅州黄铜矿的生物浸出过程特性[J]. *过程工程学报*, 2005, 5(3): 332–336.
- SHI Xian-ai, LI Cong-ying, LIN Hui, MENG Chun, GUO Yang-hao. Process characteristics of bioleaching Meizhou chalcopyrite by thermophilic *Acidianus brierleyi*[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2005, 5(3): 332–336.

(编辑 陈卫萍)