

绢云母对黄铜矿微生物浸出的影响

莫晓兰^{1,2}, 林海^{1,2}, 傅开彬^{1,2}, 董颖博^{1,2}, 徐承焱^{1,2}

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083;

2. 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用以 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 为主的混合菌, 研究绢云母对微生物浸出黄铜矿的影响。结果表明, 铜的浸出率随着绢云母粒度的减小而增加, 随着绢云母质量分数的增加而呈先升高后降低的趋势。在添加粒度为 $-33 \mu\text{m}$ 、质量分数为 5.0% 的绢云母时, 铜的最高浸出率为 54.88%, 比不添加绢云母时的铜浸出率提高了约 12%, 表明绢云母能促进黄铜矿的微生物浸出。绢云母的加入可使浸出体系 pH 值降低, 最终 pH 值低于 1.22。在浸出过程中, 新生成的物质主要是铵黄铁矾, 它覆盖于黄铜矿的表面, 对微生物浸出铜有一定的阻碍作用。

关键词: 微生物浸出; 绢云母; 黄铜矿; 细菌; 黄铁矿; 铵黄铁矾

中图分类号: TD925.5 文献标志码: A

Effect of sericite on bioleaching of chalcopyrite

MO Xiao-lan^{1,2}, LIN Hai^{1,2}, FU Kai-bin^{1,2}, DONG Ying-bo^{1,2}, XU Cheng-yan^{1,2}

(1. School of Civil and Environment Engineering, University of Science and Technology Beijing,
Beijing 100083, China;

2. Key Laboratory for High-Efficient Mining and Safety of Metal Mines, Ministry of Education,
Beijing 100083, China)

Abstract: The effect of addition of sericite on bioleaching of chalcopyrite was investigated using mixed cultures of *Acidithiobacillus ferrooxidans*. The results show that the leaching rate of copper increases with the particle size of sericite decreasing, and the leaching rate of copper increases at first and then decreases with the mass fraction of sericite increasing. By using 5% (mass fraction) sericite with particle size of $-33 \mu\text{m}$, the highest leaching rate of copper is 54.88%, which is about 12% higher than that of the chalcopyrite bioleaching without sericite, and which indicates that the bioleaching of chalcopyrite can be promoted with the addition of sericite. The pH value of leaching system can be decreased by the addition of sericite, which is lower than 1.22 finally. The new compounds of ammoniojarosite is generated mainly in the bioleaching process, which cover the surface of chalcopyrite, and hinder the bioleaching of chalcopyrite to a certain extent.

Key words: bioleaching; sericite; chalcopyrite; bacteria; pyrite; ammoniojarosite

黄铜矿是较难进行微生物氧化的硫化矿, 为了提高铜浸出率, 有研究发现采用混合菌(Mixed-cultures: *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* 等)浸出黄铜矿的效率要高于采用单一菌的^[1-3]; 加入 Ag^+ 、 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 、

Co^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Mn^{2+} 等离子能使黄铜矿的浸出速度加快^[4]; 此外, 通过加入活性炭^[5]、纳米硅^[6]等物质也可促进黄铜矿浸出。由于添加助浸剂的方法虽然能明显提高铜的浸出效率, 但成本同时也在增加, 因此添加伴生矿物促进黄铜矿微生物浸出是较好的研究方向。

基金项目: 金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室资助项目

收稿日期: 2011-03-18; 修订日期: 2011-08-25

通信作者: 林海, 教授, 博士, 电话: 010-62332526; E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn

黄铜矿常见伴生硫化矿物有黄铁矿、闪锌矿、方铅矿等，其中黄铁矿是目前在微生物浸铜影响方面研究较多的矿物，它对微生物浸出黄铜矿有促进作用^[7]，且随着微生物浸铜技术的发展，研究从原生铜矿的浸出进入到尾矿浸出铜的新领域。对于低品位原生硫化铜矿或尾矿，脉石矿物主要是石英及硅酸盐矿物。为了提高微生物浸出尾矿中铜的浸出率，人们已在细菌诱导及驯化提高菌种活性^[8]、添加活性炭和 Ag^+ 作为催化剂等^[9]强化浸出效果方面取得进展。但关于脉石矿物对浸出效果的影响研究较少。本文作者前期研究结果表明，石英对黄铜矿的微生物浸出有促进作用^[10]。绢云母作为脉石矿物普遍存在于金属矿及其尾矿中，如江西德兴铜矿尾矿中绢云母平均含量为34%^[11]，山东莱州新城金矿尾矿绢云母含量25%左右^[12]等。采用微生物方法处理低品位铜矿或选铜尾矿时，由于绢云母含量较高，势必会影响铜的浸出，因此，研究绢云母对微生物浸出黄铜矿的影响具有重要意义。

1 实验

1.1 试验矿样

试验用黄铜矿购自浙江大学矿物标本厂，为黄铁矿型；黄铁矿选自某铜矿山富块矿，分别采用瓷球磨细磨至粒径小于74 μm，保存于空气干燥器中；绢云母选自河北省某云母厂，粒度分别为-33 μm、+33-43 μm、+43-74 μm。试验用矿物主要元素分析结果如表1所示，XRD衍射分析结果如图1所示。由表1和图1可知，试验用矿物均较纯，黄铜矿和黄铁矿杂质较少，黄铜矿中含有少许黄铁矿，而绢云母中含有少量石英矿物。

表1 实验用矿物主要元素分析

Table 1 Analytical results of main elements in ore samples

Sample	Mass fraction/%					
	Cu	Fe	S	K_2O	Al_2O_3	SiO_2
Chalcopyrite	27.38	28.35	33.31	-	-	-
Pyrite	0.03	39.97	48.10	-	-	-
Sericite	-	1.34	-	6.10	19.80	63.50

1.2 菌种及培养基

浸矿用混合菌来自湖北大冶某大型硫化铜矿井下酸性矿坑水，经过复筛、分离驯化后，获得了一种氧化活性较高的浸矿菌，经北京三博远志生物技术公司

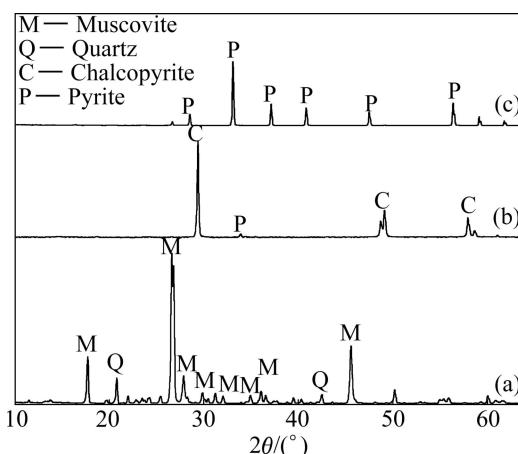


图1 矿样的XRD谱

Fig. 1 XRD patterns of ore samples: (a) Muscovite; (b) Chalcopyrite; (c) Pyrite

鉴定，它是以嗜酸氧化亚铁硫杆菌(简称*Atf*)为主的混合菌。菌种最佳培养条件如下：初始pH值2.0，摇床温度30 °C，转速160 r/min，采用9K培养基。将基础无机盐培养液于121 °C灭菌20 min，能源物质硫酸亚铁经微孔滤膜($d=0.22 \mu\text{m}$)真空抽滤除菌之后混合使用。实验菌种制备方法如下：将菌种恒温培养至生长对数期，对菌液进行离心，在5 000 r/min下离心20 min，去上清液得到固体，用pH值为2.0预先灭过菌的硫酸溶液对沉淀进行洗涤和重悬浮，然后再离心去上清液，如此反复操作3次，以得到纯的细胞悬液，在生物显微镜下进行计数，调整细菌浓度。

1.3 实验方法

浸出试验在250 mL锥形瓶中进行，采用不含铁的9K培养基100 mL，经LS-B55L型立式压力蒸汽灭菌锅灭菌后，加入黄铜矿和黄铁矿，用量各为2 g。黄铁矿是*Atf*混合菌的缓效能源物质^[13]，能稳定提供 Fe^{2+} ，且能与黄铜矿组成原电池反应促进黄铜矿中铜的浸出^[14]。预先调节黄铜矿与黄铁矿的耗酸平衡至pH=2.0。然后接入菌种10 mL，接种量10%，细菌浓度为 $1.0 \times 10^7 \text{ cell/mL}$ ，细菌计数在ZBM-300E无穷远生物显微镜下采用血球计数板进行细菌计数。最后加入绢云母，将锥形瓶用封口透气膜封上，放入THZ-D型台式恒温振荡器，调节实验温度30 °C，转速160 r/min，进行质量分数与粒度的影响试验，绢云母用量以质量分数(%)表示。蒸发掉的水分和取样消耗的液量用pH=2.0的去离子水补足。

浸出体系pH值用PHS-2F型pH计测量，氧化还原电位 φ 采用铂—甘汞复合电极在PHS-2F型pH计

的电位档测定, 保证酸度计的内阻大于 $10^9 \Omega$ 以确保电位测量的准确性。浸出液中 Cu^{2+} 浓度采用碘量法滴定, 在浸出末期因 Fe^{3+} 浓度较高存在干扰时需用 NH_4HF_2 进行掩蔽。浸出液中 TFe 、 Fe^{2+} 浓度采用重铬酸钾法滴定。浸渣采用 XRD 分析, 由北京科技大学材料测试中心进行检测, X 射线衍射分析仪器设备型号为 Rigaku(日本理学) D_{max}-RB 12KW 旋转阳极衍射仪。

2 结果与分析

2.1 绢云母含量的影响

选择粒度为 $-33 \mu\text{m}$ 的绢云母, 与黄铜矿、黄铁矿构成矿浆浸出体系, 考察了绢云母含量对黄铜矿浸出效果的影响。如图 2 所示, 绢云母质量分数为 0、2.5%、5.0%、7.5% 和 10.0% 时, 浸出 32 d, 对应铜的浸出率分别为 42.71%、52.79%、54.88%、50.17% 和 46.20%。铜浸出率随着绢云母含量的增加而呈先升高后降低的趋势。绢云母可促进黄铜矿的浸出, 并且浸出速度明显与绢云母的含量大小有关系。绢云母质量分数为 5.0%、7.5% 和 10.0% 时, 浸出速度较快, 在浸出期 4~8 d, 铜浸出率分别达到 46.24%、44.74% 和 38.39%, 浸出基本完成; 绢云母质量分数为 2.5% 和 0 时, 浸出速度较慢, 在浸出期 8~12 和 12~16 d, 铜浸出率分别达到 31.63% 和 31.09%, 此后铜浸出率上升放缓。

在低温下细菌浸出黄铜矿过程中, 矿浆浓度为 2%~10% 时, 铜浸出率较为接近, 并且有随着矿浆浓度升高略呈降低的趋势^[15]。因此, 矿浆浓度并不是影

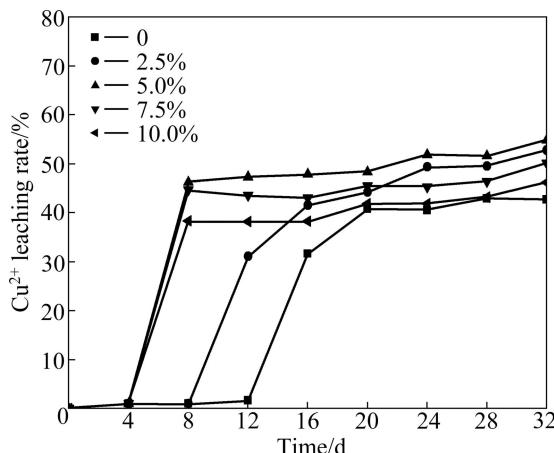


图 2 不同绢云母质量分数下 Cu^{2+} 的浸出率

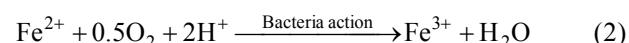
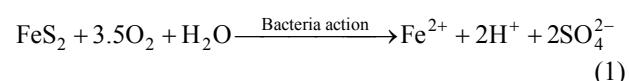
Fig. 2 Leaching rate of Cu^{2+} at different mass fractions of sericite

响黄铜矿浸出率的主要因素, 绢云母的质量分数是决定因素。

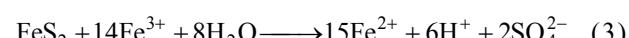
黄铜矿的铜浸出历程可以分为浸出的延迟期、快速增长期和停滞期 3 个时期。随着绢云母质量分数的增加, 黄铜矿浸出的延迟期变短: 绢云母质量分数为 0 时, 其延迟期为 12~16 d, 绢云母质量分数为 2.5% 时, 其延迟期为 8~12 d, 绢云母质量分数为 5.0%、7.5% 和 10.0% 时, 其延迟期为 4~8 d。

图 3 所示为浸出体系的 pH 值变化情况。绢云母质量分数为 0 和 2.5% 时, 浸出体系的 pH 值随着时间延长呈先上升后下降的趋势, 符合 *Atf* 混合菌的生长的特点, pH 最终值分别为 1.49 和 1.18。而绢云母质量分数较高时, 浸出体系的 pH 值随时间延长明显下降, 并随着质量分数增加而下降幅度增大。绢云母质量分数为 5.0%、7.5% 和 10.0% 时, 对应的 pH 最终值分别为 1.15、1.16 和 1.22。铜的浸出率越高, pH 最终值越低。而大多数硅酸盐矿物(辉石、黑云母、角闪石和橄榄石)使浸出液的 pH 值增加^[6]。浸出体系 pH 值出现这种情况的原因可能有以下两方面:

一方面, 在 *Atf* 混合菌的氧化作用下, 黄铁矿容易发生分解, 使得浸出体系 pH 值降低。直接作用^[16]:



间接作用:



另一方面, 绢云母 $[\text{KAl}_{12}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{OH})_2]$ 属于层片状铝钾硅酸盐结构, 其 K—O 键的键强远小于

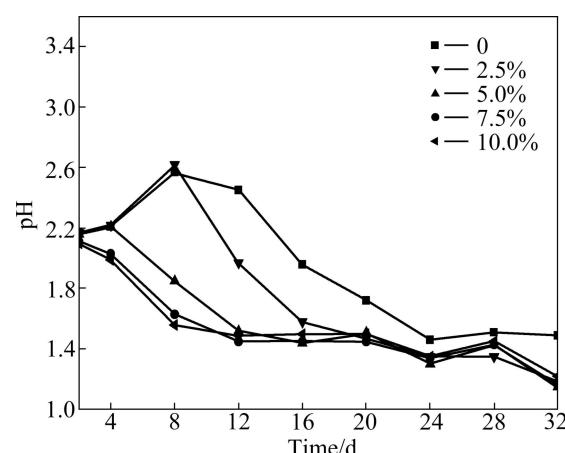
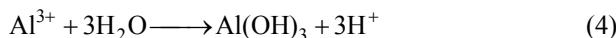


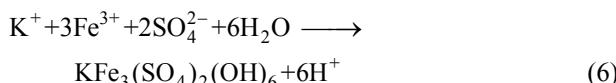
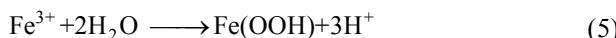
图 3 不同绢云母质量分数下 pH 值的变化曲线

Fig. 3 Changing curves of pH value in solution with different mass fractions of sericite

Al—O 和 Si—O, 当矿物解离时 K—O 键最易断裂, 在矿物表面暴露出 K⁺和硅氧四面体阴离子。由于 K⁺在水中易于溶解, 导致矿物表面有很强键合羟基的能力, 同时, 由于表面主要是硅氧四面体阴离子, 剩余键能为离子键, 负电性较强, 零电点极低, 一般为 0.6~3.5^[17], 溶液中金属离子 Al³⁺、Fe³⁺容易被吸附, 并在矿物表面微区域内发生水解, 且水解均显酸性:



Fe³⁺的水解及细粒绢云母会溶出部分的 K⁺与溶液中 Fe³⁺水解生成, 也会造成 pH 值降低, 反应式^[18]:



从图 3 可以看出, 绢云母质量分数大于 5.0% 时, 在浸出初期 0~4 d, 浸出体系 pH 值下降较快, 但此时细菌浓度还较低, 绢云母是导致浸出体系初期 pH 值降低较快的主要原因。随着细菌氧化黄铁矿产酸, 溶液 pH 值在浸出后期下降幅度很大。

图 4 所示为浸出体系的 φ 值变化情况。从图 4 可以看出, 不添加绢云母时, 溶液 φ 值上升最慢, 其次是绢云母质量分数为 2.5%。当绢云母质量分数大于或等于 5.0% 时, 溶液 φ 值上升得很快, 且绢云母质量分数越大, 溶液 φ 值上升得越快。当完成浸出后, 铜浸出率越高的浸出体系, 其最终氧化还原电位 φ 值也越高。绢云母质量分数为 0.0%、2.5%、5.0%、7.5% 和 10.0%, 最终氧化还原电位 φ 分别为 581、605、609、606 和 606 mV。从图 4 中可以看出, 绢云母质量分数越高, φ 值上升越快, 结合图 2 所示铜浸出率分析, 绢云母

质量分数越高, 铜浸出率上升越早, 说明 φ 值上升过程即为铜浸出过程。

采用微生物浸出时, 氧化还原电位对黄铁矿氧化分解有重要影响。 φ 值上升到 500 mV 以上时^[19], 黄铁矿的浸出率可大幅度提高, 在浸出末期 pH 值持续降低。由于浸出过程不调节酸平衡, 因此出现 φ 值越高而 pH 值越低的现象。

随着绢云母质量分数的不同, 在浸出过程中铁离子的浓度也不同。浸出液中 Fe²⁺与 Fe³⁺的浓度随时间变化过程如图 5 和 6 所示。细菌浸出初期, Fe²⁺的浓度约为 0.7 g/L(主要是酸溶解产生的铁), 此时 Fe³⁺几乎检测不出。接种 Atf 为主的混合菌后加入绢云母, 浸出液中 Fe²⁺的浓度逐渐降低, 绢云母质量分数越大, Fe²⁺的浓度下降得越快。Fe²⁺和 Fe³⁺的溶液存在平衡式如反应式(8)所示, 因此, Fe³⁺的变化趋势与 Fe²⁺的相

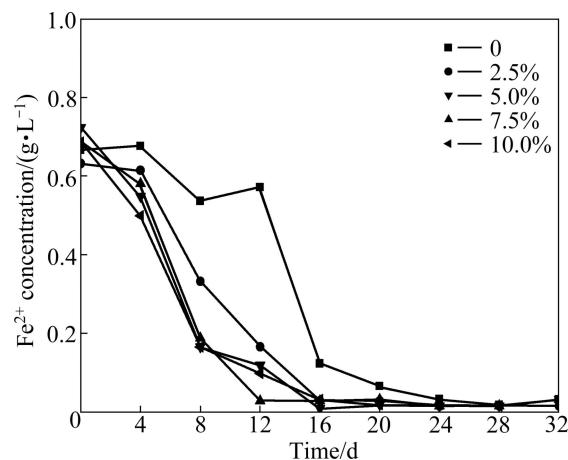


图 5 不同绢云母质量分数下浸出液中 Fe²⁺浓度变化曲线

Fig. 5 Changing curves of Fe²⁺ concentration in leaching solution at different mass fractions of sericite

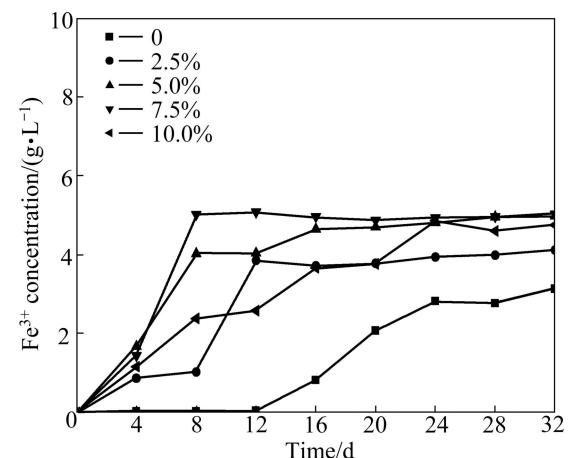


图 6 不同绢云母质量分数下浸出液中 Fe³⁺浓度变化曲线

Fig. 6 Changing curves of Fe³⁺ concentration in leaching solution at different mass fractions of sericite

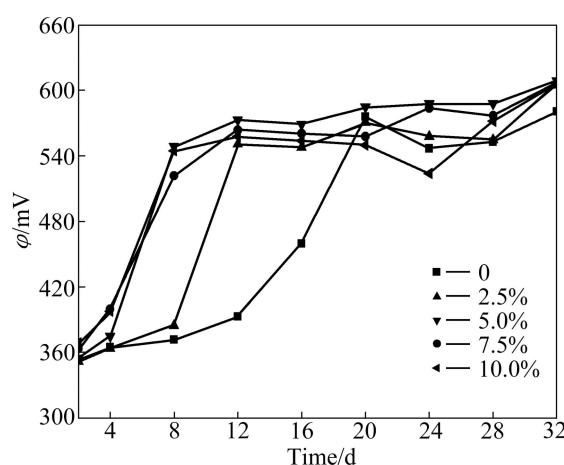


图 4 不同绢云母质量分数下 φ 值的变化曲线

Fig. 4 Changing curves of φ value in solution with different mass fractions of sericite

反。由图 6 可以看出, 浸出液中 Fe^{3+} 浓度从零逐渐开始增长, 绢云母质量分数越大, Fe^{3+} 的浓度增加得越快。在浸出末期, 绢云母质量分数为 7.5% 时, Fe^{3+} 浓度最高, 为 5.03 g/L; 而绢云母质量分数为 0 时, Fe^{3+} 的浓度最低, 为 3.13 g/L。HAVLIK 等^[20]研究表明, 黄铜矿的浸出依赖于 Fe^{3+} 的浓度, 当 Fe^{3+} 缺乏时, 黄铜矿浸出动力学明显较慢; 当 Fe^{3+} 浓度超过 0.5 mol/L 后, Fe^{3+} 对浸出反应的影响不大。而绢云母质量分数为 5.0% 时, 铜浸出率最高, 其最终 Fe^{3+} 浓度为 4.98 g/L, 因此, 溶液中 Fe^{3+} 过高或过低都会导致黄铜矿的铜浸出率降低。 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 浓度的比值对黄铜矿的铜浸出有较大的影响^[21], 且溶液中 Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 浓度可根据 Nernst 方程式(7)和含 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的溶液平衡关系式(8)计算可得。

$$\varphi = 0.670 + 0.059 \lg \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) \quad (7)$$

$$[\text{Fe}]_T = [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] \quad (8)$$

式中: $[\text{Fe}]_T$ 为总铁含量。

综上所述, 造成浸出历程变化的主要原因是浸出体系的氧化还原电位 φ 和 pH 值的变化, 铜的浸出速度受到 pH 值和 φ 值的严格控制: 当 pH 值降至 1.85 左右以及 φ 值处于 375~549 mV 这个上升过程时, 则铜的浸出速率呈快速增长。当 φ 值增加到超过临界值 (φ 约 430 mV) 时, 铜浸出速率反而下降^[22]。这说明氧化还原电位值(φ)变化过程对于黄铜矿的铜浸出有较大影响, 而绢云母的存在能控制这一影响, 使适宜浸出的电位区间提前。

2.2 绢云母粒度的影响

在绢云母质量分数为 5.0% 的条件下, 考察粒度分别为 $-33 \mu\text{m}$ 、 $+33\text{--}43 \mu\text{m}$ 、 $+43\text{--}73 \mu\text{m}$ 的绢云母对黄铜矿浸出过程的影响。由图 7 可见, 在浸出时间为 32 d、绢云母粒度为 $+43\text{--}73 \mu\text{m}$ 时, 黄铜矿浸出速度最慢, 铜浸出率为 17.39%; 当绢云母粒度为 $+33\text{--}43 \mu\text{m}$ 时, 铜的浸出速度较快, 浸出率达到 47.79%; 当绢云母粒度为 $-33 \mu\text{m}$ 时, 铜的浸出速度最快, 浸出率也最高, 为 54.88%。可见, 绢云母颗粒越细, 铜的浸出速度越快, 铜的浸出率越高。这与绢云母的性质有关系, 在溶液中, 绢云母的负电性较强, 零电点极低。其粒度越细, 解离出的 K^+ 越多, 负电性就越强, 亲水性也越强。因此, 一方面, 绢云母对溶液中金属离子 Fe^{3+} 的吸附性很强, Fe^{3+} 的水解及铁矾类物质的生成基本发生在其表面微区, 能减轻沉淀物质对黄铜矿微生物浸出的阻碍作用, 这可能是促进黄铜矿浸出的原因; 另

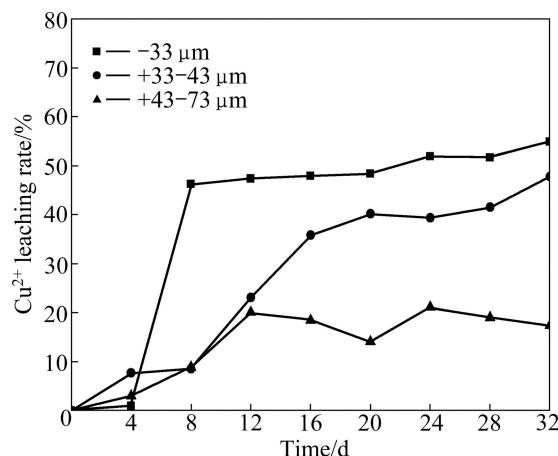


图 7 不同绢云母粒度下 Cu^{2+} 的浸出率

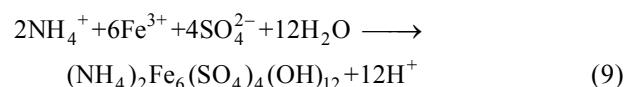
Fig.7 Leaching rate of Cu^{2+} at different grain sizes of sericite

一方面, 绢云母表面键合羟基, 随着 pH 值变化, OH^- 或 H^+ 在表面的分布也发生变化, 使矿物表面荷电, 会反过来影响浸出体系 pH 值。关于石英对黄铜矿微生物浸出影响的研究结果表明, 石英粒度越细, 铜的浸出率越高^[10]。关于纳米硅对黄铜矿精矿化学浸出影响的研究表果表明, 它对黄铜矿也有促进作用^[6]。因此, 细粒度含硅矿物具有一定的活性, 能促进黄铜矿微生物的浸出, 可能取决于硅酸盐矿物 SiO_2 的含量。

2.3 浸渣 XRD 分析

DIXON 等^[14]研究认为, 黄铁矿与黄铜矿质量比为 2~4 是电化学浸出黄铜矿的有效范围。由于本实验采用黄铁矿黄铜矿质量比为 1, 可推测黄铜矿浸出的主要作用不是电化学作用, 而是 Fe^{3+} 氧化作用和混合菌的氧化作用。

绢云母质量分数为 0 和 5.0% 时的浸渣 XRD 谱如图 8 所示。由图 8 可见, 主要新生成物质是铵黄铁矾 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}]$, 其次是黄钾铁矾 $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ 。两种铁矾物质的峰位置相近, 但铵黄铁矾的峰匹配更好。在微生物浸出黄铜矿的研究中, 铵黄铁矾的发现, 还鲜有报道。在湿法冶金中用铵黄铁矾法可除去浸出液中的铁^[23]: 将浸出液调到 $\text{pH}=1.5\text{--}2.0$ 在恒温水浴中 ($t=90^\circ\text{C}$), 缓慢滴加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 使 Fe^{3+} 转化为铵黄铁矾沉淀除去。由于采用不含 Fe 的 9K 培养基, 培养基中 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 浓度为 3.0 g/L, 相对较多, 在浸出末期 pH 值 < 2.0 , 可生成铵黄铁矾, 反应式:



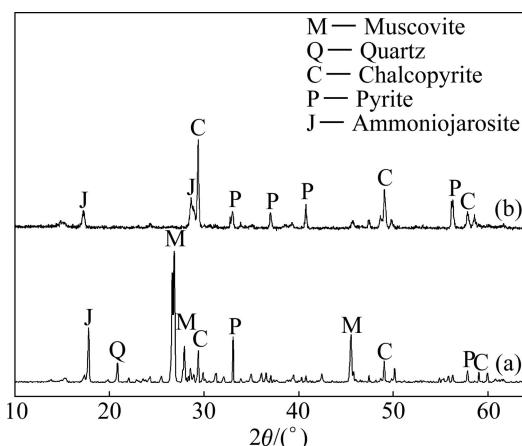


图8 混合矿浸渣的XRD谱

Fig. 8 XRD patterns of leaching residue after mixed ore bioleaching: (a) 5.0% sericite (mass fraction); (b) Without sericite

铵黄铁矾覆盖在矿物表面，对黄铜矿的浸出有一定的阻碍作用，其生成量大小取决于溶液中 Fe^{3+} 浓度高低，即取决于黄铁矿与黄铜矿氧化程度的高低。绢云母质量分数为 0 时，铜浸出率较低，浸渣的铵黄铁矾衍射峰也较弱；绢云母质量分数为 5.0%，铜浸出率较高，浸渣的铵黄铁矾衍射峰较强(见图 8)。由化学反应式(9)可知，铵黄铁矾的生成，能使溶液的 pH 值降低，酸性增强，与前面分析其 pH 值较低相对应。另外，比较两组浸渣的黄铁矿、黄铜矿的峰，发现前者浸渣中黄铁矿峰较弱，后者黄铜矿的峰较弱，说明加入绢云母后能促进黄铜矿微生物浸出。

3 结论

1) 以 *Atf* 为主的混合菌作为浸矿菌种，采用不含 Fe 的 9K 培养基，浸出黄铜矿-黄铁矿组成的混合硫化矿，浸出 32d，铜浸出率为 42.71%，可得到较好的浸出效果。

2) 绢云母的质量分数和粒度组成均能影响黄铜矿的铜浸出率。铜浸出率随着绢云母的质量分数的增加呈先上升后降低的趋势，但均比不添加绢云母的高；绢云母的粒度越细，铜浸出率越高。当绢云母的质量分数为 5.0%、粒度为 $-33 \mu\text{m}$ 时，铜浸出速率最快，浸出率最高，最终铜浸出率为 54.88%，与不添加绢云母时的相比较，提高了 12%。

3) 黄铁型黄铜矿细菌浸出历程分为浸出的延迟期、快出增长期和缓滞期，未加绢云母时，其延迟期

为 12~16 d。在绢云母存在的条件下，可将其延期缩短 4~8 d，浸出完成后体系 pH 低于 1.22，同时，氧还原电位 φ 值较高。这是绢云母促进黄铜矿浸出的主要体现。

4) 铵黄铁矾是浸渣中的主要新生成物质，它的生成能使溶液 pH 值降低，且覆盖于黄铜矿的表面对微生物浸出铜有一定的阻碍作用。同时黄铁矿、黄铜矿的衍射峰强度明显不同，与不添加绢云母时相比，绢云母质量分数为 5.0% 时，浸渣中黄铜矿较少，黄铁矿较多。

RERERENCES

- [1] 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 of China, 2008, 18(6): 1491~1496.
- [2] FU Bo, ZHOU Hong-bo, ZHANG Ru-bing, QIU Guan-zhou. Bioleaching of chalcopyrite by pure and mixed cultures of *Acidithiobacillus* spp. and *Leptospirillum ferriphilum* [J]. International Biodeterioration and Biodegradation, 2008, 62(2): 109~115.
- [3] AKCIL A, CIFTCI H, DEVECI H. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate [J]. Minerals Engineering, 2007, 20(3): 310~318.
- [4] ZENG Wei-min, QIU Guan-zhou, ZHOU Hong-bo, LIU Xue-duan, CHEN Miao, CHAO Wei-liang, ZHANG Cheng-gui, PENG Juan-hua. Characterization of extracellular polymeric substances extracted during the bioleaching of chalcopyrite concentrate [J]. Hydrometallurgy, 2010, 100(3): 177~180.
- [5] NAKAZAWA H, FUJISAWA H, SATO H. Effect of activated carbon on the bioleaching of chalcopyrite concentrate [J]. International Journal of Mineral Processing, 1998, 55(2): 87~94.
- [6] MISRA M, FUERSTENAU M C. Chalcopyrite leaching at moderate temperature and ambient pressure in the presence of nanosize silica [J]. Minerals Engineering, 2005, 18(3): 293~297.
- [7] MEHTA A P, MURR L E. Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides [J]. Hydrometallurgy, 1983, 9(3): 235~256.
- [8] DONG Ying-bo, LIN Hai, JING Le-yong. Recovery of copper resource from mine solid waste using microbial technology [C]// MACE2010. Wuhan, 2010: 4710~4713.
- [9] 吕丽华, 任京成, 胡巍, 孙天虎, 代建青. 微生物法从尾矿中浸出铜[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(6): 20~22.
- LÜ Li-hua, REN Jing-cheng, HU Wei, SUN Tian-hu, DAI Jian-qing. Microbial leaching copper from old tailing mining [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2010(6): 20~22.

- [10] 莫晓兰, 林海, 董颖博, 傅开彬, 徐承焱. 石英对微生物浸出黄铜矿的作用研究[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(6): 682–687.
MO Xiao-lan, LIN Hai, DONG Ying-bo, FU Kai-bin, XU Cheng-yan. Study on the effect of quartz on bioleaching of chalcopyrite [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(6): 682–687.
- [11] 田信普, 李骏. 江西德兴铜矿尾矿提取绢云母及综合利用的探讨[J]. 地质与勘探, 2000, 36(5): 47–48.
TIAN Xin-pu, LI Jun. Discussion on tailings-extracting and comprehensive utilization in Dexing copper mine [J]. Geology and Prospecting, 2000, 36(5): 47–48.
- [12] 黄曼, 林海, 刘国富, 王维家, 高惠智. 从金矿浮选尾矿中回收绢云母的试验研究[J]. 黄金, 2006, 27(3): 38–40.
HUAN Man, LIN Hai, LIU Guo-fu, WANG Wei-jia, GAO Hui-zhi. Study on recovery of sericite from the tailing of gold flotation [J]. Gold, 2006, 27(3): 38–40.
- [13] 董颖博, 林海, 莫晓兰, 傅开彬. 不同能源物质对 *Atf* 菌浸出低品位铜尾矿的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42(5): 1181–1187.
DONG Ying-bo, LIN Hai, MO Xiao-lan, FU Kai-bin. Effect of different energy sources on *Atf* bacterial leaching of low-grade copper tailings [J]. Journal of Central South University of Technology: Science and Technology, 2011, 42(5): 1181–1187.
- [14] DIXON D G, MAYNE D D, BAXTER K G. Galvanox—A novel galvanically-assisted atmospheric leaching technology for copper concentrates [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2008, 47(3): 327–336.
- [15] 张德诚, 朱莉, 罗学刚. 低温下氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿[J]. 化工进展, 2008, 27(1): 125–130.
ZHANG De-cheng, ZHU Li, LUO Xue-gang. *Thiobacillus ferrooxidans* bioleaching of chalcopyrite at low temperature [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27(1): 125–130.
- [16] SAND W, GEHRKE T, JOZSA P, SCHIPPERS A. (Bio)chemistry of bacterial leaching — Direct vs. indirect bioleaching [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2/3): 159–175.
- [17] 孙传尧, 印万忠. 硅酸盐矿物浮选原理[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 83–89.
SUN Chuan-yao, YIN Wan-zhong. Principles of silicate mineral flotation [M]. Beijing: Science Press, 2001: 83–89.
- [18] CORDOBA E M, MUÑOZ 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): 88–96.
- [19] 周桂英, 阮仁满, 温建康, 武彪. 紫金山铜矿浸出过程黄铁矿的氧化行为[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(1): 11–15.
ZHOU Gui-ying, RUAN Ren-man, WEN Jian-kang, WU Biao. Bio-oxidation of pyrite during copper bioleaching in Zijinshan [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(1): 11–15.
- [20] HAVLIK T, SKROBAN M, BALAZ P, KAMMEL R. Leaching of chalcopyrite concentrate with ferric chloride [J]. International Journal of Mineral Processing, 1995, 43(1/2): 61–72.
- [21] HIROYOSHI N, MIKI H, HIRAJIMA T, TSUNEKAWA M. Enhancement of chalcopyrite leaching by ferrous ions in acidic ferric sulfate solutions [J]. Hydrometallurgy, 2001, 60(3): 185–197.
- [22] 舒荣波, 温建康, 阮仁满, 张跃红. 低电位生物浸出黄铜矿研究[J]. 金属矿山, 2008(9): 43–45.
SHU Rong-bo, WEN Jian-kang, RAN Ren-man, ZHANG Yue-hong. Bioleaching of chalcopyrite at low redox potential [J]. Metal Mine, 2008(9): 43–45.
- [23] 于德利, 张培萍, 肖国拾, 张东丽. 大洋锰结核中钴的赋存状态及提取实验研究[J]. 吉林大学学报: 地球科学版, 2009, 39(5): 824–827.
YU De-li, ZHANG Pei-ping, XIAO Guo-shi, ZHANG Dong-li. Experimental research on cobaltic existence state and distill of ocean manganese nodule [J]. Journal of Jilin University: Earth Science Edition, 2009, 39(5): 824–827.

(编辑 何学锋)