

典型共伴生矿物对黄铜矿生物浸出的影响研究进展

陈思睿^{1,2}, 李小龙^{1,2}, 杨文字^{1,2}, 邓莎^{1,2}, 龙涛^{1,2}, 杨玮^{1,2}

1. 西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055;
2. 陕西省黄金与资源重点实验室, 陕西 西安 710055

中图分类号: TD952.1; TD925⁺.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0123-07
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.04.014

摘要 自然界中黄铜矿与金属硫化矿物、金属氧化物及一些脉石矿物共生。在生物浸出体系中, 这些共生矿物自身溶解出的离子与黄铜矿之间的原电池效应, 以及它们的加入对黄铜矿浸出体系氧化还原电位的影响都会对黄铜矿的浸出效率产生影响。从脉石矿物、金属硫化矿物、金属氧化物 3 个方面综述了共生矿物对黄铜矿生物浸出影响的研究现状, 旨在为提高黄铜矿浸出效率提供理论支持, 并对其他难浸硫化矿的高效选别提供借鉴。

关键词 黄铜矿; 生物浸出; 脉石矿物; 金属硫化矿物; 金属氧化物

引言

金属铜是国防建设中重要的战略有色金属。虽然全球铜矿资源丰富, 铜精矿产量呈增长趋势, 但中国的铜精矿产量低, 对外依存度高^[1]。铜的传统冶炼方式对环境污染较大、生产成本较高, 并且随着富矿以及较易处理的矿产资源逐渐减少, 高效环保的铜提取技术越来越受欢迎。目前, 对于低品位、高成本、难富集矿石的铜提取, 微生物浸出是一种首选的环保技术^[2]。

黄铜矿作为自然界中储量最丰富和分布最广泛的含铜矿物^[3], 其晶格能较高, 微生物对于黄铜矿的氧化较为困难, 并且氧化过程中矿物表面会产生较为稳定的物质^[4], 阻碍黄铜矿的进一步溶解。因此开展黄铜矿生物浸出的相关研究具有重大意义。

在自然界中, 黄铜矿通常与一些其他矿物共生或伴生。这些共生矿物包括石英、绢云母、磷灰石、白云石、方解石和萤石等脉石矿物, 黄铁矿、斑铜矿、闪锌矿等硫化矿物以及磁铁矿、赤铁矿等氧化物。它们可能通过矿物自身溶出的离子, 矿物加入后浸出体系的氧化还原电位的变化, 以及矿物之间的原电池效应来对黄铜矿的生物浸出效率产生影响。本文综述了目前典型共生矿物对黄铜矿生物浸出影响的国内外研究现状。

1 脉石矿物对黄铜矿生物浸出的影响

1.1 石英、绢云母和磷灰石对黄铜矿生物浸出的影响

石英的化学性质表现为基本不溶于除氢氟酸外的无机酸, 会少量溶解于有机酸或一些有机、无机溶剂, 以及微生物代谢产生的氨基酸、脂肪酸和多糖。莫晓兰等^[5]采用混合菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans* 为主)研究了石英矿浆浓度和粒度对黄铜矿纯矿物生物浸出过程的影响, 结果表明: 50 g/L 时黄铜矿浸出率最高, 并且石英矿物粒度越小、矿物比表面积越大铜浸出速率越快, 在最优的黄铜矿浸出条件下, 石英的溶出率最高为 2.37%^[6]; 黄铜矿浸出体系中加入适量的石英, 体系中微生物生长适应期会缩短。浸出过程中石英矿物表面 Si-O 键暴露于浸出液中, Si 以 $\text{Si-O}(\text{H}_2)^+$ 的形式溶出, 会使浸出液的氧化还原电位受到影响, 适宜黄铜矿浸出的氧化还原电位区间提早出现, 而且石英吸附于矿物表面与黄铜矿产生机械摩擦, 消除了部分钝化层。75 g/L 以及 100 g/L 的石英加入量, 会缩短黄铜矿浸出的快速增长期, 使浸出液氧化还原电位快速到达 600 mV 以上, 不利于黄铜矿的浸出。当氧化还原电位在 350~430 mV (本文中所有电位均相对于银/氯化银电极) 时, 黄铜矿被还原为辉铜矿等次生

收稿日期: 2023-05-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(52004198); 大学生创新创业训练计划项目(S20220701088)

作者简介: 陈思睿(1999—), 女, 陕西宝鸡人, E-mail: chensirui3530@163.com。

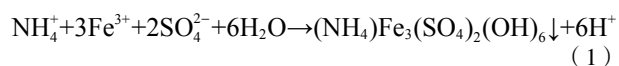
通信作者: 邓莎(1991—), 女, 陕西咸阳人, 博士, 副教授, 主要从事微生物冶金及矿产资源综合利用研究, E-mail: dengshaxuatu@126.com。

硫化矿物,这些矿物晶格能较低,易被氧化,从而提高铜的浸出率。Dong 等^[7]研究表明:当石英质量浓度为 50 g/L、粒度<43 μm 时,铜浸出率在 32 d 达到了 54.09%,相较于未加入石英,高出 20 百分点。

莫晓兰等^[8]同样采用 *A. ferrooxidans* 为主的混合菌,研究了绢云母对黄铜矿纯矿物生物浸出的影响。结果表明:当绢云母质量分数为 5.0%、粒度为-33 μm 时,黄铜矿浸出率最高,为 54.88%,相较未加绢云母提高 12 百分点。绢云母会溶出 Al^{3+} 、 Si 和 K^{+} 进入溶液中,适量的 Al^{3+} 有利于微生物在矿物表面的吸附^[9],微生物吸附在矿物表面并产生胞外多聚物(Extracellular Polymeric Substances, EPS),对 Fe^{3+} 进行富集,以及氧化硫转化为中间价态的硫化物,促进了黄铜矿的氧化溶解^[10],适量 K^{+} 也可以促进微生物生长代谢。绢云母的加入使微生物延迟期提前 4~6 d,适宜黄铜矿浸出的氧化还原电位区间提早出现,与石英加入对黄铜矿产生影响的原因类似。对于石英和绢云母的溶出动力学,两种矿物在黄铜矿浸出体系下, Si 和 Al^{3+} 的溶出受扩散控制,其中内扩散控制整个反应过程,遵循收缩核动力学模型。

周闪闪等^[11]采用 *A. ferrooxidans* 菌研究表明,菌液接种量为 15% 时,磷灰石溶出 PO_4^{3-} 浓度最高,这时黄铜矿纯矿物浸出率最高,为 57.40%;在菌液接种量为 5% 时, PO_4^{3-} 的溶出为最低浓度 0.62 mg/L,铜浸出率比菌液接种量为 15% 高出 30 百分点。磷是生物遗传物质核酸、细胞膜磷脂的重要组成元素,是生物细胞能量代谢的载体物质 ATP 的结构元素,在调控细菌的生长代谢中充当着重要角色。磷酸盐缺乏也会极大影响浸矿微生物的生长以及其蛋白表达^[12]。磷灰石溶出的 PO_4^{3-} 促进微生物的生长,提高微生物分裂速度,从而提高微生物浓度^[13],但溶液中的 PO_4^{3-} 浓度不宜过高,过高对铜的浸出率有不利影响。

石英、绢云母和磷灰石加入黄铜矿生物浸出体系中,除生成黄钾铁矾、单质硫外,还生成一种新的沉淀物铵黄铁矾^[14]。



式(1)可以看出,由于铵黄铁矾的生成降低了浸出体系的 pH,进而有利于黄铜矿的溶解^[5,8,11]。矿物之间的摩擦也一定程度缓解了沉淀对于黄铜矿浸出的阻碍作用^[7]。

1.2 白云石、方解石和萤石对黄铜矿生物浸出的影响

白云石($CaMg(CO_3)_2$)是自然界中最常见的碱性矿物,萤石(CaF_2)是铜矿中含量最多的脉石矿物之一。周闪闪^[13]采用 *A. ferrooxidans* 菌为主的混合菌,研究白云石和萤石对黄铜矿纯矿物微生物浸出体系溶出特

性及浸出机理。白云石和萤石对微生物浸出黄铜矿有很强的抑制作用。白云石为碳酸盐,与溶液中的酸反应,导致 pH 升高至 7,超出了微生物适宜的生长范围,导致微生物死亡,并且根据铜离子的水解组分浓度对数图, $pH > 6.7$ 时,溶液中的铜离子基本会完全沉淀,所以浸出体系中未检测到铜。萤石会溶出 Ca^{2+} 和 F^- , Ca^{2+} 为浸矿微生物培养基的主要成分,并且以辅酶的形式参与微生物的生命活动,因此适量的 Ca^{2+} 存在可促进微生物的生长^[15]。但 F^- 会抑制微生物的生长和产酸,因为 F^- 对于细胞色素 c 的形成有强烈的抑制作用,细胞色素 c 能够直接介导亚铁氧化过程^[16-17]。从实验结果来看,萤石的加入对于黄铜矿浸出过程主要表现为抑制作用。向婉丽等^[18]采用 *A. ferrooxidans* 菌,探索了添加方解石对于黄铜矿纯矿物生物浸出的影响。由于方解石也是碳酸盐,其过量添加会导致溶液 pH 值呈弱碱性,抑制微生物生长,从而抑制黄铜矿的溶解。

1.3 小结

脉石矿物对黄铜矿生物浸出体系的影响主要体现在其自身溶出离子直接或间接影响浸矿微生物生长,从而对黄铜矿溶解产生影响。石英、绢云母以及磷灰石分别溶出 $Si-O(H)_2^+$ 、 Al^{3+} 以及 PO_4^{3-} , 这些离子会缩短微生物延迟期,促进微生物生长,从而促进黄铜矿浸出过程;白云石、萤石以及方解石会溶出 CO_3^{2-} 、 Ca^{2+} 或 F^- 于浸出体系中, CO_3^{2-} 与 H^+ 反应,使浸出体系 pH 呈碱性,抑制微生物生长, F^- 对微生物自身存在抑制作用,导致黄铜矿的生物浸出过程受到抑制。

2 金属硫化矿物对黄铜矿生物浸出的影响

自然界中,黄铜矿常与黄铁矿、斑铜矿和闪锌矿等硫化矿物,以及赤铁矿、磁铁矿等氧化矿物伴生。各类矿物都有其独特的物理以及化学性质,都会对黄铜矿的生物浸出过程产生一定的影响。目前金属硫化矿物对黄铜矿生物浸出影响的研究主要集中在黄铁矿、斑铜矿和闪锌矿等。

2.1 黄铁矿对黄铜矿生物浸出的影响

黄铁矿(FeS_2)是黄铜矿中最常见的伴生硫化矿物。黄铁矿的存在对黄铜矿生物浸出的影响主要表现在两个方面:

一方面是黄铁矿的溶解为浸出液提供了更多的 Fe^{2+} , 导致 Fe^{3+}/Fe^{2+} 浓度比较低,控制 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的比例可以将氧化还原电位长期保持在黄铜矿还原以及辉铜矿氧化的最佳范围,从而提高铜的浸出率。Ali Ahmadi 等^[19]采用混合菌(*Acidithiobacillus caldus*, *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*)进行黄铁矿-黄铜矿浸出过程研究,结果表明,在低氧化还原电位环境中,黄铁矿-黄铜矿电化学生物浸出选择性溶解铜,这具

有很高的应用潜力。在矿浆质量浓度 20% 的电化学生物浸出过程中,体系的氧化还原电位在 10 d 左右达到 400~430 mV,铜的浸出率达到 90%。Zhao 等^[20]研究表明:黄铁矿加入到黄铜矿纯矿物的 *Leptospirillum ferriphilum* 菌浸出体系中,将体系的氧化还原电位控制在 380~480 mV 的时间相对较长,加速了黄铜矿的溶解。Hong 等^[21]研究了 *L. ferriphilum* 菌体系不同质

量的黄铁矿对黄铜矿纯矿物的生物浸出过程中氧化还原电位的控制情况。研究表明:在黄铁矿与黄铜矿的质量比为 3:1 时,浸出液的氧化还原电位控制在最佳范围(350~470 mV)的时间较长,浸出 30 d 后,铜的浸出率达到 70%。黄铁矿充当着外加铁源的作用,对溶液的氧化还原电位进行控制,促进黄铜矿的溶解。

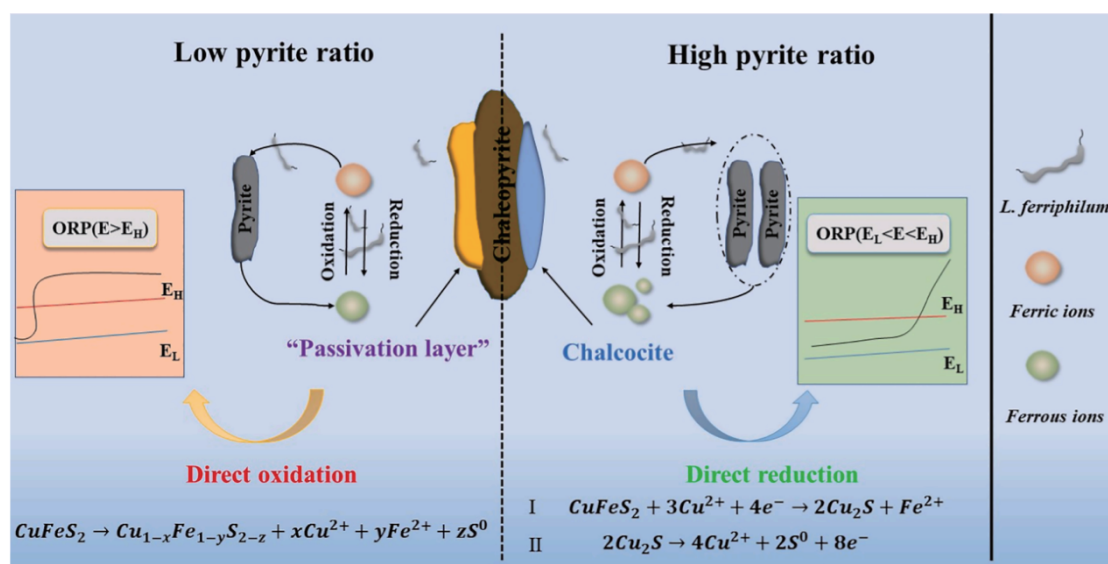


图1 黄铜矿生物浸出过程中黄铁矿对氧化还原电位控制作用模型^[21]

Fig. 1 A model of the ORP control effect of pyrite in chalcopyrite bioleaching.

由图1可知,当氧化还原电位在临界氧化还原电位($E_L < E < E_H$)时,黄铜矿更易被还原为辉铜矿,辉铜矿相较于黄铜矿更易被氧化,从而获得更高的铜提取率。添加适量的黄铁矿 $m(\text{黄铁矿}):m(\text{黄铜矿})=3:1$,黄铁矿溶出的 Fe^{2+} 有助于将浸出体系的氧化还原电位控制在临界氧化还原电位范围($E_L < E < E_H$)内,加速黄铜矿的还原和辉铜矿的氧化。然而,添加少量黄铁矿保持 $m(\text{黄铁矿}):m(\text{黄铜矿})$ 质量比小于 3:1 时,氧化还原电位无法稳定保持在最佳范围内,阻碍了黄铜矿的溶解,并容易形成钝化层。

另一方面,当黄铜矿和黄铁矿两种半导体硫化物矿物在浸出体系中接触时,矿物之间形成原电池效应,具有较低电化学活性的黄铜矿作为阳极被溶解,而具有较高电化学活性的黄铁矿作为阴极被保护^[22-23]。莫晓兰等^[24]采用 *A. ferrooxidans* 菌,通过摇瓶实验,探讨了黄铁矿-黄铜矿生物浸出过程的影响因素。研究表明:黄铁矿与黄铜矿质量比低于 5:2 时以微生物作用为主,两者质量比为 10:2 时以矿物之间的原电池效应为主,两者质量比为 1:2 以及 2:2 时铜浸出率高出单独黄铜矿以及质量比为 5:2 和 10:2 时 15 个百分点左右,其中两者质量比为 2:2 时铜的浸出率最高。当溶液氧化还原电位低于 700 mV 时,黄铁矿很难溶解^[25],并且 *A. ferrooxidans* 菌对黄铁矿的氧化速度

高于黄铜矿。大量黄铁矿的添加导致体系氧化还原电位升高,黄铁矿会被优先氧化,三价铁以氢氧化铁和黄钾铁矾等钝化物形式覆盖在矿物表面,阻止了细菌对黄铜矿的直接氧化作用,导致黄铜矿的生物浸出受到抑制^[26]。Zheng 等^[27]结合电化学实验和密度泛函理论解释黄铁矿对黄铜矿 *S. thermosulfidooxidans* 浸出的影响相关机理。研究表明:当黄铁矿与黄铜矿的质量比为 1:1 时黄铜矿的浸出率最高,为 63%。黄铁矿的添加,与黄铜矿形成原电池,形成更大的腐蚀电流密度、更大的氧化还原反应电流密度、更快的电子传递效率和更好的细菌吸附效果,从而促进了黄铜矿的生物浸出。

黄铜矿生物浸出体系中,适量黄铁矿的添加使浸出体系的氧化还原电位稳定保持在 350~430 mV 的氧化还原电位范围内,加速了黄铜矿还原为辉铜矿,辉铜矿更易氧化溶解,从而提高了铜的浸出率。黄铜矿、黄铁矿之间同样存在原电池效应,黄铜矿充当阳极被溶解,铜浸出率得到提高。但是当黄铁矿加入量过大时,微生物对矿物的选择性低,造成黄铁矿部分溶解,阴极被少量腐蚀,造成阴极电极表面积下降,和钝化物覆盖在矿物表面,导致黄铁矿与黄铜矿之间的电化学浸出被减弱。

黄铁矿影响黄铜矿生物浸出的主要原因为溶液

的氧化还原电位的影响,其次为矿物之间的原电池作用,适量黄铁矿的存在或添加会加快黄铜矿的浸出。

2.2 斑铜矿对黄铜矿生物浸出的影响

斑铜矿(Cu_5FeS_4)通常与黄铜矿共生于矿床中^[28],且斑铜矿和黄铜矿为世界上最丰富的含铜矿物^[29]。Zhao 等^[30-31]研究了 *A. ferrooxidans* 菌体系中黄铜矿与斑铜矿纯矿物在生物浸出过程中的协同作用。斑铜矿的加入对黄铜矿的生物浸出有一定的促进作用,浸出第 5 d 时,由于斑铜矿的电化学活性较低,黄铜矿与斑铜矿之间存在原电池效应,斑铜矿优先溶解。当浸出时间增加到 20 d 时,斑铜矿的溶解使溶液的氧化还原电位保持在 390~480 mV 的范围内,促使黄铜矿还原为辉铜矿,从而加速其溶解,铜的浸出率提高。黄铜矿与斑铜矿协同浸出过程中,会产生黄钾铁矾以及

单质硫钝化物,但随着浸出时间的延长,钝化物并没有阻碍黄铜矿进一步溶解。

王军等人^[32]通过采用 *A. caldus* 和 *L. ferriphilum* 菌生物浸出实验和电化学实验进一步研究了中等嗜热菌混合培养过程中黄铜矿和斑铜矿纯矿物之间的协同作用,协同效应模型如图 2 所示。当黄铜矿与斑铜矿的质量比为 3 : 1 时,浸出 27 d 后,黄铜矿中铜的浸出率达到 88% 以上。电化学测试表明:黄铜矿与斑铜矿两者之间的原电池反应,斑铜矿作阳极,黄铜矿作阴极,斑铜矿氧化溶解被促进,导致浸出体系氧化还原电位稳定保持在最佳范围内,黄铜矿在此范围内更易被还原为辉铜矿,辉铜矿氧化溶解,提高了铜的浸出率,与 Zhao 等研究结论一致,黄铜矿与斑铜矿之间所产生的原电池效应使黄铜矿被还原为次生铜铁矿物,次生铜铁矿物更易被氧化溶解。

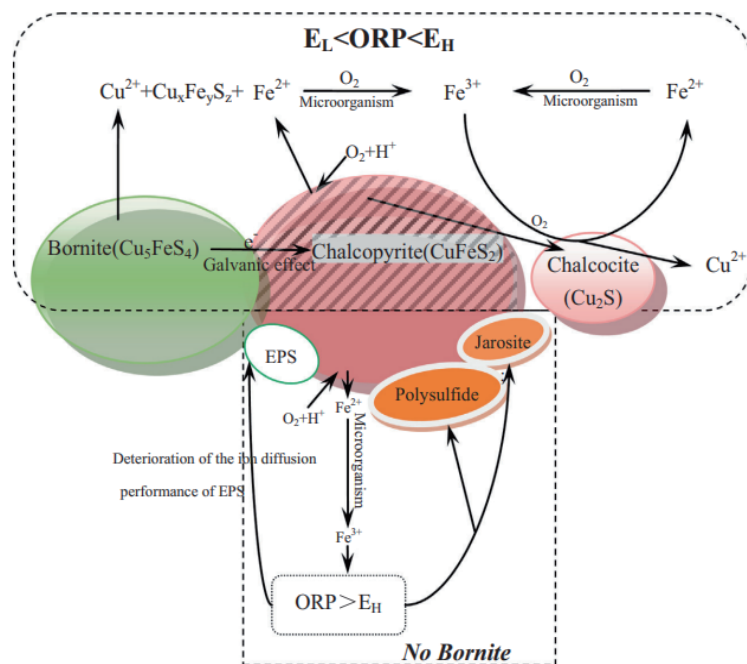


图 2 中等嗜热菌混合菌浸出过程中黄铜矿与斑铜矿的协同效应模型^[32]

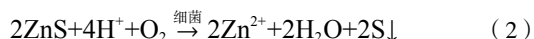
Fig. 2 The model of cooperative effect of chalcopyrite and bornite interactions during bioleaching by mixed moderately thermophilic culture

彭屿萍等^[33]采用生物浸出和电化学测试研究了低温 10 ℃ 下 *Acidithiobacillus ferrivorans* YL15 对黄铜矿和斑铜矿纯矿物的协同浸出过程,研究表明,两种矿物协同浸出时铜的浸出率为 48.4%,高于斑铜矿或黄铜矿单独浸出。通过电化学测试,发现协同浸出组的电位降低、电流升高和阻抗减小、氧化速率大幅提高。低温环境下生成的钝化层可能为多硫化物以及单质硫,与中温条件生成的黄钾铁矾不同。但与中温条件相似,两种矿物之间产生原电池效应,斑铜矿的溶解促使浸出液氧化还原电位降低,促进了黄铜矿的还原产物辉铜矿的氧化,铜浸出率提高。

在黄铜矿与斑铜矿浸出体系中,两种矿物之间发生原电池效应,斑铜矿为阳极优先被氧化,黄铜矿为阴极被还原。斑铜矿的逐渐溶解促使浸出体系中的氧化还原电位较黄铜矿单独浸出时低,保持在 370~450 mV 左右,黄铜矿浸出的中间产物辉铜矿被进一步氧化,更易溶出 Cu^{2+} ,提高铜浸出率。综上所述,黄铜矿与斑铜矿生物浸出体系,两种矿物的溶解都被促进。

2.3 闪锌矿对黄铜矿生物浸出的影响

闪锌矿(ZnS)的生物浸出相比于化学浸出表面很少有硫层形成,生物浸出主要反应方程式如(2)、(3)^[34]:



有研究表明 Cu^{2+} 的加入会促进铁闪锌矿生物浸出体系硫的氧化,在一定程度上消除疏层钝化膜,使体系 pH 值降低,提高铁闪锌矿的浸出率^[35]。黄铜矿生物浸出过程会溶出 Cu^{2+} ,对铁闪锌矿的溶解有一定的促进作用。Maxim Muravyov 等^[36]采用中温菌和中等嗜热菌分别研究了铜锌精矿的生物浸出过程,结果表明:闪锌矿完全浸出,黄铜矿浸出受到抑制,这可能是因为黄铜矿与闪锌矿之间存在原电池效应,电化学活性较低的闪锌矿作为阳极溶解,电化学活性较高的黄铜矿作为阴极被保护。Xiao 等^[37]采用人工菌落和 4 种已知的细菌(*A. caldus*, *L. ferriphilum*, *S. thermosulfidooxidans* 和 *Ferroplasma thermophilum*)研究了加入黄铁矿和闪锌矿的黄铜矿生物浸出体系的动力学和性质变化。结果表明:闪锌矿的加入使体系氧化还原电位升高,抑制了黄铜矿的浸出,加入闪锌矿使得铜浸出率由 34.5% 降低至 29%。

总的来看,闪锌矿对黄铜矿的生物浸出过程有抑制作用。闪锌矿电化学活性低,在与黄铜矿之间的原电池效应中充当阳极,其溶解使浸出体系的氧化还原电位升高(达到 700~750 mV),从而抑制了黄铜矿的浸出过程。

2.4 其他硫化矿物对黄铜矿生物浸出的影响

镍黄铁矿 $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ 属于等轴晶系,结构复杂但是高对称,其中镍铁的比例约为 1:1^[14]。镍黄铁矿相较于黄铜矿电化学活性较高,镍黄铁矿作为阳极发生氧化反应优先溶解,黄铜矿作为阴极溶解被抑制。杨晓龙^[14]通过采用优势种不同的菌群的微生物对镍黄铁矿和黄铜矿纯矿物混合矿进行分段浸出,从而实现了镍和铜的分别浸出。硫铜钴矿与黄铜矿都是钴精矿中常见的金属硫化矿物,两者大部分以单体形式赋存。刘伟^[38]采用混合菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans* 菌为主,兼有 *Acidithiobacillus thiooxidans* 菌和 *Leptospirillum ferrooxidans* 菌),研究了硫铜钴矿-黄铜矿的细菌氧化动态腐蚀过程,结果表明黄铜矿与硫铜钴矿之间存在原电池效应,硫铜钴矿电化学活性较低,充当阳极,其腐蚀速率加快,而黄铜矿的溶解受到抑制。

除上述电化学活性高于黄铜矿的矿物外,也有科研人员研究电化学活性低于黄铜矿的矿物对黄铜矿生物浸出的影响。辉钼矿(MoS_2)是分布最广的钼矿物,主要在斑岩型铜矿床和矽卡岩矿床中与黄铜矿伴生,属于六方和三方晶型。Hadi Abdollahi 等^[39]通过对含黄铜矿的辉钼矿浮选精矿进行摇瓶浸出实验,得出:由于辉钼矿具有相较于黄铜矿更高的静电位,在黄铜矿-辉钼矿浸出体系,两种矿物之间存在原电池效应,

黄铜矿作为阳极,溶解被促进,有利于黄铜矿的浸出。

2.5 金属氧化矿物对黄铜矿生物浸出的影响

铁的氢氧化物/氧化物在自然界的矿石中很常见。赤铁矿和磁铁矿都是铁的氧化物,两者也常常与黄铜矿在矿石中伴生。Yang 等人^[40]研究表明,赤铁矿通过表面络合物的形成来影响黄铜矿的电化学性质,从而抑制黄铜矿的化学氧化。对于赤铁矿与硫化矿物的生物浸出研究表明,自然界常见的氧化矿物会对硫化矿物浸出过程产生一定的影响。在矽卡岩矿床以及黄铁矿型铜矿矿床中,磁铁矿是黄铜矿常见的伴生矿^[41]。Albert 等^[42]的研究表明, CuFeS_2 - Fe_3O_4 混合矿相较于黄铜矿单独浸出,铜的溶出率得到了相应的提高。这是因为磁铁矿表现出优异的导电性, CuFeS_2 与 Fe_3O_4 产生原电池效应,其中 CuFeS_2 作为阳极, Fe_3O_4 作为阴极,使得黄铜矿的氧化反应加剧。同时,磁铁矿的加入防止了黄铜矿氧化过程中钝化层的形成,对黄铜矿的溶解也具有促进作用。

2.6 小结

金属矿物对黄铜矿生物浸出的影响主要是通过矿物之间的原电池效应和影响浸出体系的氧化还原电位来实现。黄铁矿、斑铜矿、辉钼矿和磁铁矿会对黄铜矿生物浸出起促进作用,闪锌矿、镍黄铁矿以及硫铜钴矿则起到抑制作用。其中,黄铁矿、辉钼矿以及磁铁矿的电化学活性高于黄铜矿,黄铜矿在原电池效应中充当阳极,溶解被促进;斑铜矿、闪锌矿、镍黄铁矿以及硫铜钴矿的电化学活性低于黄铜矿,黄铜矿在原电池效应中充当阴极,溶解被抑制。但是添加斑铜矿的浸出过程后期,斑铜矿的溶解促使生物浸出体系氧化还原电位维持在适合黄铜矿溶解临界氧化还原电位范围内,从而浸出过程后期黄铜矿浸出率升高;添加闪锌矿、镍黄铁矿以及硫铜钴矿体系的氧化还原电位超出适合黄铜矿溶解临界氧化还原电位范围,所以黄铜矿溶解被抑制。

3 总结与展望

(1)现有研究表明,共生矿物对于黄铜矿的生物浸出具有一定影响。脉石矿物主要为自身溶解离子对黄铜矿生物浸出产生促进或抑制作用,适量石英、绢云母以及磷灰石会对黄铜矿生物浸出过程产生促进作用;白云石、方解石和萤石对黄铜矿浸出为抑制作用。金属矿物对黄铜矿生物浸出的影响主要是通过矿物之间的原电池效应和影响浸出体系的氧化还原电位来实现。黄铁矿、斑铜矿和磁铁矿会对黄铜矿生物浸出起促进作用,闪锌矿、镍黄铁矿以及硫铜钴矿则起到抑制作用。

(2)随着铜矿石的富矿以及较易处理的矿产资源

逐渐减少, 共伴生矿物对黄铜矿生物浸出影响的相关研究, 对后续成分复杂的原生硫化铜矿资源的开发利用有一定的指导意义, 也能为其他硫化矿石的相关工艺技术研发提供一些启发。

(3) 目前, 关于单一矿物生物浸出过程的微生物特性研究较多。因此, 在共伴生矿物对黄铜矿生物浸出影响的后续研究中, 深入研究微生物特性也应成为重点, 从而使相关研究体系更加完善, 并为提高黄铜矿浸出率提供理论基础。

参考文献:

- [1] 王安建. 世界资源格局与展望[J]. 地球学报, 2010, 31(5): 621-627.
WANG A J. Global Resource Structure and Its Perspective[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2010, 31(5): 621-627.
- [2] PANDA S, AKCIL A, PRADHAN N, et al. Current scenario of chalcopryrite bioleaching: A review on the recent advances to its heap-leach technology[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 196: 694-706.
- [3] CórDOBA E M, MUÑOZ J A, BLÁZQUEZ M L, et al. Leaching of chalcopryrite with ferric ion. Part I: General aspects[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(3): 81-87.
- [4] 庄田. 含Pb、Zn、Sn复杂铜精矿槽浸过程微生物群落演替规律[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
ZHUANG T. Micobial community succession laws of Pb, Zn, Sn complex copper concentrate tank leaching[D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [5] 莫晓兰, 林海, 董颖博, 等. 石英对微生物浸出黄铜矿的作用[J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(6): 682-687.
MO X L, LIN H, DONG Y B, et al. Effect of quartz on bioleaching of chalcopryrite[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33(6): 682-687.
- [6] 林海, 周闪闪, 董颖博, 等. 石英在微生物浸出黄铜矿体系中的溶出动力学[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2015, 46(9): 3167-3175.
LIN H, ZHOU S S, DONG Y B, et al. Dissolution kinetics of quartz in bioleaching system of chalcopryrite[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2015, 46(9): 3167-3175.
- [7] DONG Y B, LIN H, ZHOU S, et al. Effects of quartz addition on chalcopryrite bioleaching in shaking flasks[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 46/47: 177-179.
- [8] 莫晓兰, 林海, 傅开彬, 等. 绢云母对黄铜矿微生物浸出的影响[J]. 中国有色金属学报(英文版), 2012, 22(5): 1475-1481.
MO X L, LIN H, FU K B, et al. Effect of sericite on bioleaching of chalcopryrite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(5): 1475-1481.
- [9] 许晓芳, 林海, 董颖博. 铝离子对氧化亚铁硫杆菌活性及浸出黄铜矿的影响[J]. 稀有金属, 2017, 41(8): 943-948.
XU X F, LIN H, DONG Y B. Effect of aluminum ion on activiy of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and bioleaching of chalcopryrite[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(8): 943-948.
- [10] 刘晶. pH对嗜酸氧化亚铁硫杆菌分泌胞外多聚物及其吸附性能的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2013.
LIU J. Effect of pH on the extracellular polymeric substances and adhesion from *Acidithiobacillus ferrooxidans*[D]. Changsha: Central South University, 2013.
- [11] 周闪闪, 林海, 董颖博, 等. 磷灰石在微生物浸铜体系的溶出特性及对浸铜效率的影响[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(11): 2928-2934.
ZHOU S S, LIN H, DONG Y B, et al. Dissolution characteristics of apatite in chalcopryrite bioleaching system and its influence on chalcopryrite leaching efficiency[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(11): 2928-2934.
- [12] HE Z, ZHONG H, HU Y, et al. Analysis of differential-expressed proteins of *Acidithiobacillus ferrooxidans* grown under phosphate starvation[J]. *Journal of biochemistry and molecular biology*, 2005, 38(5): 545-549.
- [13] 周闪闪. 脉石矿物在微生物浸出黄铜矿体系的溶出特性及机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2016.
ZHOU S S. Study on mechanism and dissolution characteristics of gangue minerals in bioleaching of chalcopryrite[D]. Beijing: University of Science and Technology, 2016.
- [14] 杨晓龙. 镍黄铁矿和黄铜矿微生物浸出差异性研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2013.
YANG X L. Research on the difference of bioleaching between pentlandite and chalcopryrite[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2013.
- [15] 许晓芳, 林海, 董颖博, 等. 阳离子对嗜酸氧化亚铁硫杆菌氧化活性的影响[J]. 稀有金属, 2016, 40(5): 478-484.
XU X F, LIN H, DONG Y B, et al. Oxidation Activity of *Acidithiobacillus ferrooxidans* with Cation Additives[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(5): 478-484.
- [16] 李想, 温建康, 莫晓兰, 等. 浸矿微生物氟抑制机理及铁的竞争络合作用[J]. 工程科学学报, 2018, 40(10): 1223-1230.
LI X, WEN J K, MO X L, et al. Mechanism of fluoride inhibition on bioleaching bacteria and competitive complexation of ferric ions[J]. *Chinese Journal of Engineering*, 2018, 40(10): 1223-1230.
- [17] 罗小波. 微生物外膜细胞色素c介导的胞外电子传递过程与机制[D]. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所), 2020.
LUO X B. The processes and mechanisms of microbial outer membrane ctype cytochrome mediated extracellular electron transfer [D]. Guangzhou: Chinese Academy of Sciences(Guangzhou Institute of Geochemiety), 2020.
- [18] 向婉丽, 陆现彩, 陆昀乔, 等. 含方解石铜矿石微生物氧化作用的试验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2014, 33(6): 764-771.
XIANG W L, LU X C, LU Y Q, et al. Experimental study on the microbial oxidation of chalcopryrite in calcite-boaring ore[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2014, 33(6): 764-771.
- [19] AHMADI A, RANJBAR M, SCHAFFIE M. Catalytic effect of pyrite on the leaching of chalcopryrite concentrates in chemical, biological and electrobiochemical systems[J]. *Minerals Engineering*, 2012, 34: 11-18.
- [20] ZHAO H, WANG J, GAN X, et al. Effects of pyrite and bornite on bioleaching of two different types of chalcopryrite in the presence of *Leptospirillum ferrophilum*[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 194: 28-35.
- [21] HONG M, HUANG X, GAN X, et al. The use of pyrite to control redox potential to enhance chalcopryrite bioleaching in the presence of *Leptospirillum ferrophilum*[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 172: 107145.
- [22] MEHTA A P, MURR L E. Kinetic study of sulfide leaching by galvanic interaction between chalcopryrite, pyrite, and sphalerite in the presence of *T. ferrooxidans*(30 degrees C) and a *thermophilic microorganism* (55 degrees C)[J]. *Biotechnology and bioengineering*, 1982, 24(4): 919-940.
- [23] 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.
- [24] 莫晓兰, 林海, 傅开彬, 等. 黄铁矿促进黄铜矿微生物浸出影响因素[J]. 北京科技大学学报, 2012, 34(7): 761-768.
MO X L, LIN H, FU K B, et al. Influence factors of pyrite promotion on the bioleaching of chalcopryrite[J]. *Journal of University of Science*

- and Technology Beijing, 2012, 34(7): 761–768.
- [25] 武彪,阮仁满,温建康,等.黄铁矿在生物浸矿过程中的电化学氧化行为[J].*金属矿山*,2007(10):64–67.
WU B, RUAN R M, WEN J K, et al. Electrochemical oxidative behavior of pyrite during ore bioleaching[J]. *Metal Mine*, 2007(10): 64–67.
- [26] 张冬艳,张通.细菌浸出黄铜矿过程中黄铁矿的影响行为[J].*湿法冶金*,1997,62(2):4–7.
ZHANG D Y, ZHANG T. Effect of pyrite on biooxidation of chalcopyrite[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 62(2): 4–7.
- [27] ZHENG X, NIE Z, JIANG Q, et al. The mechanism by which FeS_2 promotes the bioleaching of CuFeS_2 : An electrochemical and DFT study[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 173.
- [28] K. K, N. M. Superstructure investigation of bornite, Cu_5FeS_4 , by the modified partial Patterson function[J]. *Acta Crystallographica Section B*, 1975, 31(9): 2268–2273.
- [29] P. B, K. T, E. A. The effect of mechanical activation on the thermal decomposition of chalcopyrite[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2005, 35(5): 1325–1330.
- [30] ZHAO H, WANG J, HU M, et al. Synergistic bioleaching of chalcopyrite and bornite in the presence of *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. *Bioresour Technol*, 2013, 149: 71–76.
- [31] ZHAO H, WANG J, GAN X, et al. Bioleaching of chalcopyrite and bornite by moderately thermophilic bacteria: an emphasis on their interactions[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2015, 22(8): 777–787.
- [32] WANG J, TAO L, ZHAO H, et al. Cooperative effect of chalcopyrite and bornite interactions during bioleaching by mixed moderately thermophilic culture[J]. *Minerals Engineering*, 2016, 95: 116–123.
- [33] 彭珣萍,彭堂见,曾伟民.低温下YL15对黄铜矿和斑铜矿的协同浸出及电化学研究[J].*中国有色金属学报*,2022,32(1):271–278.
PENG Y P, PENG T J, ZENG W M. Synergistic bioleaching of chalcopyrite and bornite in *Acidithiobacillus ferrivorans* YL15 and electrochemical study at low temperature[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022, 32(1): 271–278.
- [34] 蒋磊.闪锌矿的生物氧化与化学氧化对比[J].*金属矿山*,2011(3):84–86.
JIANG L. Comparison of biological oxidation and chemical oxidation of sphalerite[J]. *Metal Mine*, 2011(3): 84–86.
- [35] CHEN S, QIN W Q, QIU G Z. Effect of Cu^{2+} ions on bioleaching of marmatite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(6): 1518–1522.
- [36] MAXIM M, NATALYA F. Bioleaching as a method of zinc removal from copper-zinc sulfide concentrate[J]. *Journal of Biotechnology*, 2017, 256: 54–54.
- [37] XIAO Y H, LIU X D, DONG W L, et al. Effects of pyrite and sphalerite on population compositions, dynamics and copper extraction efficiency in chalcopyrite bioleaching process[J]. *Archives of Microbiology*, 2017, 199(5): 757–766.
- [38] 刘伟.复杂硫化铜钴矿生物浸出机理及新工艺研究[D].沈阳:东北大学,2015.
LIU W. Mechanism research and leaching technology of complicated Cu-Co sulfide ore bioleaching[D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [39] HADI A, SIED Z S, MOHAMMAD N, et al. *Mesophilic* and *thermophilic* bioleaching of copper from a chalcopyrite-containing molybdenite concentrate[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2014, 128: 25–32.
- [40] BAOJUN Y, WEN L, MAOXIN H, et al. Inhibition of hematite on acid mine drainage caused by chalcopyrite biodissolution[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 44(4): 94–104.
- [41] MAO X C, ZHAO Y, DENG H, et al. Quantitative analysis of intrusive body morphology and its relationship with skarn mineralization—A case study of Fenghuangshan copper deposit, Tongling, Anhui, China[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(1): 151–162.
- [42] SAAVEDRA A, GARCIA-MEZA J V, CORTON E, et al. Understanding galvanic interactions between chalcopyrite and magnetite in acid medium to improve copper (Bio)Leaching[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 265: 569–576.

Research Progress on the Effects of Typical Co-associated Minerals on Chalcopyrite Bioleaching

CHEN Sirui^{1,2}, LI Xiaolong^{1,2}, YANG Wenyu^{1,2}, DENG Sha^{1,2}, LONG Tao^{1,2}, YANG Wei^{1,2}

1. School of Resources Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Key Laboratory of Gold and Resources in Shaanxi Province, Xi'an 710055, China

Abstract: Chalcopyrite is always associated with sulfide minerals, oxide minerals and gangue minerals in nature. In bioleaching systems, the ions dissolved from these associated minerals, the galvanic effect, and the influence on the redox potentials of chalcopyrite leaching solution will affect the leaching efficiency of chalcopyrite. This paper reviews the research status of the effects of chalcopyrite co-associated minerals on its bioleaching from gangue minerals, metal sulfide minerals and metal oxide minerals, aiming to provide theoretical support for improving the leaching efficiency of chalcopyrite and provide some inspiration for the efficient separation of other refractory sulfide ores.

Keywords: chalcopyrite; bioleaching; gangue minerals; sulfide minerals; oxide minerals

引用格式:陈思睿,李小龙,杨文宇,邓莎,龙涛,杨玮.典型共生矿物对黄铜矿生物浸出的影响研究进展[J].*矿产保护与利用*,2023,43(4):123–129.

CHEN Sirui, LI Xiaolong, YANG Wenyu, DENG Sha, LONG Tao, YANG Wei. Research progress on the effects of typical co-associated minerals on chalcopyrite bioleaching[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(4): 123–129.