

# 矿物学因素对黄铜矿微生物浸出影响的研究现状

暨 静,顾帼华

(中南大学资源加工与生物工程学院,湖南 长沙 410083)

**摘要:**黄铜矿微生物浸出一直是近年来的研究热点,研究者们主要从化学、矿物学及生物化学等角度展开对黄铜矿与细菌相互作用的研究。本文综述了影响黄铜矿微生物浸出的矿物学因素方面的研究,指出晶格能、晶格缺陷和同质多像等是影响微生物浸出黄铜矿的重要因素,并对未来的研究趋势进行了展望,这对日后黄铜矿微生物浸出工作的发展具有重要的意义。

**关键词:**黄铜矿;微生物浸出;矿物学

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2015.04.004

中图分类号:TD952 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2015)04-0016-04

铜是工业发展必不可少的资源,传统的提铜工艺主要是火法冶金。但随着富矿、易处理矿产资源日渐减少,环保要求的不断提高,向传统选冶技术提出了挑战。微生物冶金技术因其具有工艺成本低、污染小,能有效开发利用低品位、难处理矿产资源等特点而显示出优越性,因此有关低品位硫化铜矿微生物冶金成为全球矿冶领域研究的热点。黄铜矿作为典型的硫化铜矿,由于自身晶格能高,浸出效率低,一直是微生物冶金研究的焦点。近十几年来学者分别从化学、表面化学、矿物学、生物化学和分子生物学等方面研究微生物与黄铜矿的相互作用机制,并取得显著进展。本文主要对近些年有关影响黄铜矿微生物浸出的矿物学因素的研究进行综述。

## 1 不同产地黄铜矿微生物浸出的研究

白静<sup>[1]</sup>研究了三个产地的黄铜矿矿石浮选精矿在不同pH值和矿浆浓度条件下的极端嗜热菌的浸出差异性,这三种黄铜矿矿石分别来自江西德兴(斑岩型铜矿),云南大红山(海相火山岩型铜矿)和青海赛什塘(矽卡岩型铜矿)。研究结果表明:(1)在pH值为0.5~2.0范围内,赛什塘黄铜矿和德兴黄铜矿的铜浸出率明显低于大红山黄铜矿;(2)三种黄铜矿矿石对细菌生长的影响不同,大红山黄铜矿达到最大菌体浓度需要的时间更长;(3)三种类型的黄铜矿浸渣成分不一样,大红山铜矿浸渣里含

有黄铁矿及铜蓝而另外两种浸渣里含有闪锌矿和黄钾铁矾。

傅开彬等<sup>[2-3]</sup>研究对比了浙江绍兴漓渚(黄铁矿型铜矿)与江西德兴(斑岩型铜矿)两地黄铜矿矿石的嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出及其钝化。研究结果显示:黄铁矿型黄铜矿矿石的浸出效果较好,且浸出过程中氧化还原电位较低;两者的钝化机制不一样,黄铁矿型黄铜矿矿石的钝化膜为硫及其多聚物,而斑岩型黄铜矿矿石的钝化膜为富铜贫铁层,且富铜贫铁层对嗜酸氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿的阻碍能力强于硫及其多聚物的。

Ying-bo Dong等<sup>[4]</sup>研究了嗜酸氧化亚铁硫杆菌ATF 6在两种黄铜矿矿石(黄铁矿型铜矿和斑岩型铜矿)上的吸附特性,80 min后达到吸附平衡,黄铁矿型铜矿表面吸附的细菌数量达到 $4.24 \times 10^6/\text{cm}^2$ ,而斑岩型铜矿表面吸附的细菌数量只有 $2.35 \times 10^6/\text{cm}^2$ ,进一步研究表明,黄铁矿型铜矿与细菌作用后的电位比斑岩型铜矿与细菌作用后的电位降低得更明显。

李寿朋<sup>[5]</sup>研究了永平和铜陵两地的黄铜矿矿石的混合菌浸出及其对浸出过程强化。研究结果表明,浸出永平铜矿时浸出效果最好的是混合菌E,而浸出铜陵铜矿时浸出效果最好的是混合菌YS2-2;用超声波分别处理两种铜矿,浸出效率均得到了明显的提高,但铜陵铜矿提升幅度更大;用银离子催化

收稿日期:2014-12-17

基金项目:国家自然科学基金项目51374249和国家重大基础研究项目(973)2010CB630903

作者简介:暨静(1991-),女,硕士研究生。

浸出时,银离子对永平铜矿的催化效果更好。

J·维尔凯兹等<sup>[6]</sup>研究了智利 Atacama(斑岩型铜矿)与日本 Hanaoka(火山岩型铜矿)铜精矿在不同浸矿细菌作用下的浸出。研究表明,不同产地黄铜矿适用的浸矿细菌不一样;智利 Atacama 的适用细菌是 *S. metallicus* 菌,而日本 Hanaoka 的适用细菌是 *A. brieleyi* 菌。

张冬艳等<sup>[7]</sup>研究对比了内蒙古东升庙和霍格气两大矿区的氧化亚铁硫杆菌浸出黄铜矿矿石的行为。研究发现,霍格气矿比东升庙矿含黄铁矿量多,且矿样表面细菌吸附量多;而东升庙黄铜矿比霍格气黄铜矿溶解快,且浸出率更高。但两者有一共同规律:浸出前期,铜的浸出速度较快;浸出后期,铁的浸出速度较快。

## 2 矿物性质对黄铜矿矿石微生物浸出的影响

矿物性质是影响黄铜矿矿石微生物浸出的主要原因,矿物的性质是多方面的,如:矿物晶格能、晶格缺陷和同质多像等。

### 2.1 矿物晶格能

黄铜矿微生物浸出的一个难点在于黄铜矿本身的晶格能很高。晶格能<sup>[8]</sup>是离子晶体中一克分子分解所需要的能量,是衡量晶体结合稳定性的指标。

矿物晶格能<sup>[9]</sup>是内生作用与外生作用的共同结果,因此取决于矿物的成矿环境。白静<sup>[1]</sup>通过透射电子显微镜研究了德兴、赛什塘和大红山黄铜矿的晶胞参数,发现三地黄铜矿的晶胞参数依次增大,而晶胞参数越大,晶格能越低,这也很好的解释了三地黄铜矿的浸出规律。李明琴等<sup>[10]</sup>认为黄铜矿的晶格能还与成矿阶段有关,XRD 研究发现广西拉么黄铜矿成矿早期的晶胞参数较成矿晚期的大,这是由于早期的成矿温度较高导致的晶格能较低。

晶格能降低有利于黄铜矿的微生物浸出,因此可以通过改变矿物的晶格能提高浸矿效率。张辉<sup>[11]</sup>等研究通过微波作用改变矿物的晶格能,这是由于微波与矿物作用可将能量储存在晶格中,作为极化能削弱黄铜矿晶格的化学键,从而降低黄铜矿晶格能。张雁生<sup>[12]</sup>研究通过焙烧作用改变黄铜矿的晶格能,研究表明,当焙烧温度高于 200℃,黄铜矿由四方晶系逐渐转变成立方晶系,晶格增大,晶格能降低,黄铜矿的浸出率显著提高。

另一方面,利用高温菌浸出黄铜矿也可以降低黄铜矿高晶格能带来的不利影响。田野<sup>[13]</sup>研究了

不同温度细菌浸出黄铜矿的行为,研究表明高温菌浸出黄铜矿的效果较好,这是由于温度越高,破坏晶格的能量越大,黄铜矿更易浸出。

### 2.2 晶格缺陷

晶格缺陷<sup>[14]</sup>包括晶体内部或表面的空位、位错以及夹杂。空位即黄铜矿晶体中 Cu、Fe 或 S 原子的缺失,将导致矿物电性质发生一些改变;位错<sup>[15]</sup>即局部晶格发生滑移或攀移,可以通过 TEM 或 FIM 直接观测出;夹杂即晶体间隙中混有一些杂质原子。

晶格缺陷越多,晶格能越低,化学活性越强。赖绍师<sup>[16]</sup>用 SEM 观测无菌浸出前后的黄铜矿表面,发现腐蚀发生在晶格缺陷处。E. Comez 等<sup>[17]</sup>通过 SEM 和 EDS 发现细菌浸出黄铜矿也是先发生在表面缺陷或晶体异质的地方。姚国成<sup>[18]</sup>报道了细菌吸附黄铜矿表面具有选择性,易吸附在空洞、缺陷和裂隙处,Wolfgang Sand<sup>[19]</sup>等研究细菌在黄铜矿表面的吸附时发现,大多数细菌吸附在晶格缺陷处,证实了这一说法。邓久帅等<sup>[20]</sup>研究黄铜矿在水中的溶解,发现黄铜矿的表面溶解不均匀,发生在晶格缺陷处。因此,黄铜矿微生物浸出时,有缺陷的地方黄铜矿表面溶解快,细菌作用较强,优先浸出,这也说明了晶格缺陷有利于黄铜矿的微生物浸出。

晶格缺陷<sup>[21]</sup>产生于晶体生长的过程中,也可产生于外力的作用,如机械力或物理处理等。徐志峰<sup>[22]</sup>等报道了可以通过微波预处理黄铜矿,使矿物表面产生裂缝,增大反应活性。L. E. Murr 等<sup>[23]</sup>研究加压处理不同产地黄铜矿,并用 TEM 检测到黄铜矿的位错较未处理前增加了  $10^3 \sim 10^4$  倍,大大改善了反应活性。

### 2.3 同质异象

同质异象即矿物体的化学成分相同但结构不同,黄铜矿的同质异象体有三种: $\alpha$ 相, $\beta$ 相和 $\gamma$ 相。黄铜矿以何种晶相存在取决于成矿环境, $\alpha$ -CuFeS<sub>2</sub>形成于低温环境, $\beta$ -CuFeS<sub>2</sub>和 $\gamma$ -CuFeS<sub>2</sub>形成于高温环境。

V. V. Popov 等<sup>[24]</sup>报道 $\beta$ -CuFeS<sub>2</sub>为立方晶系,呈闪锌矿结构; $\alpha$ -CuFeS<sub>2</sub>和 $\gamma$ -CuFeS<sub>2</sub>同为四方晶系,但 $\gamma$ -CuFeS<sub>2</sub>晶胞更大;且 $\alpha$ -CuFeS<sub>2</sub>中 Cu 原子和 Fe 原子排列较 $\alpha$ -CuFeS<sub>2</sub>和 $\gamma$ -CuFeS<sub>2</sub>有序。

P. Balaz 等<sup>[25]</sup>报道了通过磨矿的机械活化作用可以改变黄铜矿的晶相,并成功的将 $\alpha$ -CuFeS<sub>2</sub>转化成 $\gamma$ -CuFeS<sub>2</sub>。这种作用的机理在于磨矿过程中,改变了黄铜矿晶格中 Cu 原子和 Fe 原子的排列,从而改变其晶体结构。

张雁生<sup>[12]</sup>研究了不同晶相黄铜矿的细菌浸出,认为处于不同晶相的黄铜矿的晶体结构、晶胞大小和晶格能等存在差异是造成细菌浸出差异的主要原因。研究结果表明三种同质异象体的微生物浸出难易程度为: $\alpha$ -CuFeS<sub>2</sub> >  $\beta$ -CuFeS<sub>2</sub> >  $\gamma$ -CuFeS<sub>2</sub> (从左至右,越容易浸出)。

### 3 其他矿物对黄铜矿微生物浸出的影响

#### 3.1 黄铁矿

关于黄铁矿对黄铜矿的影响已被研究者们广泛的研究。J·维尔凯兹<sup>[6]</sup>报道了黄铁矿对黄铜矿的溶解浸出有抑制作用,研究发现黄铜矿中有黄铁矿时,浸出液中 Fe<sup>3+</sup> 过剩,形成大量的黄钾铁矾覆盖在黄铜矿表面阻碍其浸出。莫晓兰等<sup>[26]</sup>研究了黄铁矿对黄铜矿微生物浸出的促进作用,研究表明,黄铁矿对黄铜矿微生物浸出的促进作用受黄铁矿含量的影响,当黄铁矿与黄铜矿的质量比为 1.08 时,微生物浸出黄铜矿的效果最好。

黄铁矿对黄铜矿浸出的影响机制一方面是由于原电池效应,另一方面则是由于细菌对黄铁矿优先溶解产生的 Fe<sup>3+</sup> 作用。显然,原电池效应使黄铜矿成为阳极,加速溶解;但 Fe<sup>3+</sup> 作用却是多面的,当 Fe<sup>3+</sup> 适量时促进黄铜矿的氧化,当 Fe<sup>3+</sup> 过量时生成黄钾铁矾阻碍黄铜矿的生物浸出。因此控制好黄铁矿的含量是黄铜矿微生物浸出过程中的重要因素。

#### 3.2 脉石矿物

通常,和黄铜矿伴生的脉石矿物主要有石英、绢云母、白云石、绿泥石、方解石和长石等。

莫晓兰等<sup>[27-29]</sup>研究了石英、绢云母、白云石对 A. f 菌浸出黄铜矿的影响,研究结果表明石英和绢云母促进黄铜矿的浸出而白云石抑制黄铜矿的浸出,且 XRD 和 SEM-EDS 研究浸渣发现,石英和绢云母都能吸附 Fe<sup>3+</sup>,减少黄铜矿表面的黄钾铁矾钝化,且含石英矿样中还有方黄铜矿生成,含绢云母矿样中有黄铵铁矾生成,而含白云石矿样中含有的钝化物质较多,包括溶解度较低的钙盐。

石英和绢云母促进细菌浸出的机制一方面是降低溶液的 pH 值,调节浸矿体系氧化还原电位,创造有利于细菌浸出的环境;另一方面是对溶液中金属离子及化学沉淀的吸附或摩擦作用有利于减少黄铜矿表面的钝化。

白云石对细菌浸矿的抑制作用一方面是由于白云石为碱性脉石矿物,白云石的溶解耗酸,降低了溶液的酸度,不利于黄铜矿的浸出;另一方面溶解的

Ca<sup>2+</sup> 又与溶液中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 及 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 作用形成沉淀覆盖在黄铜矿表面,阻碍浸出。

方解石对黄铜矿的微生物浸出也有抑制作用。赖绍师等<sup>[30]</sup>研究了硫化铜矿 A. f 菌浸出时的钙离子的变化情况,发现原矿中的碳酸钙转化成硫酸钙覆盖在硫化铜矿表面,阻碍浸出。显然碳酸钙主要是以方解石的形式存在,在浸出过程中形成了硫酸钙沉淀,降低了黄铜矿的渗透性,从而表现出抑制作用。

## 4 展 望

目前国内外关于矿物学因素对黄铜矿微生物浸出影响的研究才刚起步,研究主要集中在矿物学因素对微生物浸出黄铜矿过程中细菌吸附、溶解钝化及浸出效果的影响方面,仍缺乏系统性与针对性。需要通过系统与针对性的研究,阐明影响微生物与黄铜矿相互作用的矿物学主导因素及机制,从而找到调整和干预这些影响的途径。因此仍需要开展以下工作:

(1) 加强对不同成矿条件下的黄铜矿矿物性质的系统性对比,探讨矿物成因与矿物性质的关系,这是由于黄铜矿的形成条件是多样的,因此不同成矿条件下形成的黄铜矿矿物性质差异性大。

(2) 深入研究具体的矿物性质对微生物浸出黄铜矿的浸出差异及影响机制。显然矿物性质是多样的,但具体到某一种矿物性质对细菌浸出的差异却鲜有报道,如类质同像、表面价态、半导体性质等都对细菌浸出黄铜矿有影响,应当深入探讨。

(3) 有必要系统研究矿物成因对微生物浸矿作用的影响,除了研究细菌的吸附作用、溶解钝化及浸出效果之外,还应当加强对浸出过程中矿物及微生物表面结构与成分的变化研究。

### 参考文献:

[1] 白静. 不同成因黄铜矿极端嗜热菌浸出差异性及其机理研究[D]. 北京,北京有色金属研究总院,2014.  
 [2] 傅开彬,林海,莫晓兰,等. 不同类型黄铜矿的生物浸出研究[J]. 北京科技大学学报, 2011 (7): 806-811.  
 [3] 傅开彬,林海,莫晓兰,等. 不同成因类型黄铜矿细菌浸出钝化[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2011, 42 (11): 3245-3250.  
 [4] Ying-bo Dong, Hai Lin, Kai-bin Fu, Xiao-fang Xu, Shan-shan Zhou. Bioleaching of two different types of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans [J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2013, 20

- (2):119-124.
- [5]李寿朋.永平和铜陵两种硫化铜矿的微生物研究[D].长沙:中南大学,2008.
- [6]J·维尔凯兹.黄铜矿的嗜热细菌生物浸出工艺研究:温度-pH-氧化还原电位之间的依赖关系[J].国外金属矿选矿,2009,1(02):66-74.
- [7]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(2):4-7.
- [8]李正勤.晶格能在工艺矿物学中应用探讨[J].金属材料与冶金工程,1984(2):13-18.
- [9]洪庆玉,邓涛.论地球化学外能与内能的转换[J].西南石油学院学报,1990,12(4):31-39.
- [10]李明琴,税哲夫,聂爱国,等.广西拉么铜锌矿床矿物学特征及其地质意义[J].矿物岩石地球化学通报,1997,16(02):105-108.
- [11]张辉,金永龙,何志军.微波作用高磷铁矿提铁脱磷的研究[J].甘肃冶金,2011,33(1):1-4.
- [12]张雁生.细菌浸出黄铜矿过程中矿物表面化学变化的研究[D].长沙:中南大学,2011.
- [13]田野.不同温度下几株主要浸矿菌浸出低品位黄铜矿的研究[D].长沙:中南大学,2010.
- [14]印万忠,孙传尧.矿物晶体结构与表面特性和可浮性关系的研究[J].国外金属矿选矿,1998,35(4):8-11.
- [15]陈丰,李雄耀,王世杰.矿物晶体的缺陷[J].矿物岩石地球化学通报,2012,31(2):160-164.
- [16]赖绍师.中等嗜热菌浸出黄铜矿的研究[D].长沙:中南大学,2011.
- [17]E. GOMEZ, M. L. BLAZQUEZ, A. BALLESTER, F. GONZALEZ. Study by SEM and EDS of chalcopyrite bioleaching using a new thermophilic bacteria[J]. International Symposium Biotechnology in Minerals Engineering, 1996,9(9):985-999.
- [18]姚国成,温建康,高焕芝,等.中等嗜热菌浸出黄铜矿及其表面钝化的研究[J].中南大学学报:自然科学版,2010,41(4):1234-1239.
- [19]Wolfgang Sand, Tilman Gehrke, Peter-Georg Jozsa, Axel Schippers. (Bio) chemistry of bacterial leaching—direct vs. Indirect bioleaching [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59: 159-175.
- [20]邓久帅,文书明,先永骏,等.黄铜矿在水溶液中的溶解特性和表面性质谱学表征[J].光谱学与光谱分析,2012,32(2):519-524.
- [21]田淑艳.矿物的晶体化学、表面特性及其矿物的工艺性质[J].矿产综合利用,1981(03):90-101.
- [22]徐志峰,李强,王成彦.复杂硫化铜精矿微波活化预处理-加压浸出工艺[J].过程工程学报,2010,10(2):256-262.
- [23]L. E. MURR, J. B. HISKEY. Kinetic Effects of Particle-Size and Crystal Dislocation Density on the Dichromate Leaching of Chalcopyrite [J]. Metallurgical Transactions, 1981, 12B:255-267.
- [24]V. V. Popov, S. A. Kizhaev, Yu. V. Rud. Magnetic and thermal properties of CuFeS<sub>2</sub> at low temperatures [J] Physics of the Solid State. 2011, 53(1):70-74.
- [25]P. Balaz, K. Tkacova, E. G. Avvakumov. The effect of mechanical activation on the thermal decomposition of chalcopyrite [J]. Journal of Thermal Analysis, 1989, 35: 1325-1330.
- [26]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.
- [27]莫晓兰,林海,温建康,等.脉石矿物对细菌浸出黄铜矿的影响研究[J].稀有金属,2013, 37(3):437-445.
- [28]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,2012,22(5):1475-1481.
- [29]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.
- [30]赖绍师,覃文庆,杨聪仁,等.低品位硫化铜矿的细菌浸出[J].中国有色金属学报,2011,21(06):1473-1479.

## The Status and Prospect of Research on Influence Factors of Mineralogy on Bioleaching of Chalcopyrite

Ji Jing, Gu Guohua

(Central South University School of Minerals Processing and Bioengineering, Changsha, Hunan, China)

**Abstract:** The bioleaching of chalcopyrite has been a hot research topic in recent years. Researchers have mainly studied on the interaction between chalcopyrite and bacteria from the perspective of the chemistry, mineralogy and chemi-biology. This paper reviewed the research on influence factors of mineralogy on bioleaching of chalcopyrite, point out that the lattice energy, lattice defects and homogenous are the important factors that influence of chalcopyrite on the bioleaching. And the future research trends are prospected, which has the vital significance to the future development of bioleaching work of chalcopyrite.

**Keywords:** Chalcopyrite; Bioleaching; Mineralogy