

不同类型黄铜矿的生物浸出研究

傅开彬^{1 2)} 林海^{1 2)}✉ 莫晓兰^{1 2)} 董颖博^{1 2)} 周立^{1 2)}

1) 北京科技大学土木与环境工程学院,北京 100083 2) 北京科技大学金属矿山高效开采与安全教育部重点实验室,北京 100083

✉ 通信作者, E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn

摘要 研究了两种不同类型(黄铁矿型、斑岩型)黄铜矿生物浸出的差异。实验结果表明:两类黄铜矿生物浸出差别很大,48 d后黄铁矿型黄铜矿浸出率为46.96%,斑岩型黄铜矿浸出率为14.5%。对 Fe^{2+} 、矿物表面Cu2p谱图和矿床特征的分析发现:适量的 Fe^{2+} 能促进黄铜矿的浸出,但最佳用量不一样;浸渣表面产物不同,斑岩型黄铜矿表面出现富铜层,阻碍了浸出继续进行;与原矿相比,铜结合能都降低,符合Hiroyoshi等提出黄铜矿浸出的两步溶解模型;两类黄铜矿生物浸出的差异是由成矿岩体、围岩、伴生矿物和元素、成矿温度和压力等因素综合决定的。

关键词 黄铜矿;生物浸出;矿床特征;结合能

分类号 TD925.5

Study on bioleaching of different types of chalcopyrite

FU Kai-bin^{1 2)}, LIN Hai^{1 2)}✉, MO Xiao-lan^{1 2)}, DONG Ying-bo^{1 2)}, ZHOU Li^{1 2)}

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

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

✉ Corresponding author, E-mail: linhai@ces.ustb.edu.cn

ABSTRACT Bioleaching of chalcopyrite with two different types, pyrite type and porphyry type, was compared. It is shown that there is a great difference in leaching efficiency. After 48 d, the copper leaching rate reaches 46.96% for the pyritic chalcopyrite, while it is 14.5% for the porphyry chalcopyrite. Based on the analysis of Fe^{2+} , Cu 2p spectra on the chalcopyrite surface and deposit characteristics, a moderate amount of Fe^{2+} can promote bioleaching of the two kinds of chalcopyrite, but their optimal dosages are distinct. Different products appear on the surfaces of leached residues, and there is a copper-rich layer on the porphyry chalcopyrite, which hinders a greater copper extraction. Compared with the crude ore, Cu peak shift to lower binding energies was observed, following the leaching mechanism suggested by Hiroyoshi et al. the difference in bio-leaching between them is dependent on the integration of many factors such as metallogenic rock, wall rock, associated minerals and elements, metallogenic temperature and pressure.

KEY WORDS chalcopyrite; bioleaching; deposit characteristics; binding energy

世界铜成矿类型多样,按其地质-工业类型可分为斑岩型、砂页岩型、铜镍硫化物型、黄铁矿型、铜-铀-金型、自然铜型、脉型、碳酸岩型和矽卡岩型^[1]。据统计,全球铜矿以斑岩型为主,占总储量的55.3%,其次为砂页岩型铜矿(29.2%)、黄铁矿型(VHM)(8.8%)和铜镍硫化物型(3.1%)铜矿,还存在少量的铜-铀-金型、玄武岩型和自然铜等^[2]。

黄铜矿是储量最丰富的原生硫化铜矿,约占世

界已知铜矿储量的70%^[3]。多年来,黄铜矿的浸出一直是硫化铜矿湿法冶金的核心,也是微生物浸出的难题,常温细菌(如 *Acidithiobacillus ferrooxidans*)氧化浸出几乎是不成功的,一方面由于黄铜矿的特殊结构,另一方面由于矿物表面形成了钝化层,导致铜的浸出率低,速度慢^[4]。Qiu等^[5]采用生物浸出永平铜矿的黄铜矿,浸出率没有超过12%;Karimi等^[6]采用 *At. Ferrooxidans* (ATCC19859)浸出南非帕拉博拉铜矿的黄铜矿精矿,浸出率仅为

21.4%。为了提高黄铜矿的效果,科研工作者做了大量的工作,在浸出体系中加入适量的 Ag^+ 以加速黄铜矿的溶解^[7],采用极端嗜热菌能使其浸出率提高到 90% 以上^[8]。

目前,关于不同类型或产地黄铜矿生物浸出效果差异的研究报道较少。本文利用自主分离的嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 LD-1,对比研究斑岩型和黄铁矿型黄铜矿的生物浸出,考察分析 Fe^{2+} 和矿床特征对其浸出的影响,运用 X 射线光电子能谱(XPS)检测浸出前后矿物表面铜离子结合能的变化。

1 实验材料及方法

1.1 试样性质

实验用的纯矿物购自浙江大学地质标本厂,黄铁矿型黄铜矿来自浙江绍兴漓渚铁矿,斑岩型黄铜矿源自江西德兴铜矿,将矿石清洗,自然晾干,在无污染条件下进行破碎,然后手选挑纯。挑选出来的纯矿物在瓷球磨机内湿磨至 -0.074 mm 占 100%。将样品进行 X 射线衍射(XRD)和化学分析。结果表明:黄铁矿型黄铜矿主要含有黄铜矿,以及少量黄铁矿,铜品位为 27.38%,铁品位为 28.35%,硫品位为 33.31%;斑岩型黄铜矿主要含有黄铜矿,以及少量黄铁矿和石英,铜品位为 27.88%,铁品位为 28.29%,硫品位为 32.36%。依据化学分析结果计算纯度,黄铁矿型黄铜矿为 79.22%,斑岩型黄铜矿为 80.62%。

1.2 菌种和培养基

实验菌种嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 LD-1 采自湖北某矿山,经过筛选、培养、驯化和分离得到。菌种最佳培养条件:摇床转速 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$,

pH 值为 2,采用改进的 4.5 K 培养基,以硫酸亚铁为能源物质传代培养。其配方如下: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 2.0 g, KCl 0.1 g, K_2HPO_4 0.25 g, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 g, $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 22.2 g, H_2O 1000 mL。用 10% 稀硫酸调节培养基 pH 值。

1.3 生物浸出实验

浸出实验以 250 mL 三角瓶为容器,瓶内装入 100 mL 溶液,矿浆的质量浓度为 $20\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,接种量为 6×10^8 个。用 pH 值为 2.0 稀硫酸预处理,10% 稀硫酸调节 pH 值,待 pH 值稳定为 2.0 时,接入驯化后对数生长期的菌 LD-1。接种后,在恒温空气振荡培养箱中进行培养,转速为 $160\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,温度 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 。每隔 4 d 测试浸出液中 pH 值、氧化还原电位、 $[\text{Cu}^{2+}]$ 、 $[\text{Fe}^{2+}]$ 和全铁,取样前用蒸馏水补足蒸发掉的水分,化学分析取样 1 mL,其消耗的液量用相应的溶液补充,保证溶浸液总体积不变,所有实验均为双平行样。

1.4 化学分析和机理研究

根据浓度采用原子吸收光谱法或碘量法测定铜,重铬酸钾滴定法测定可溶性铁离子(Fe^{2+} 和全铁)的质量浓度,在光学显微镜下用 XB-K-25 型血球计数板对生物进行计数,S20 Seveneasy pH/Eh 仪测量浸出体系氧化还原电位,X 射线光电子能谱(XPS)考察浸出前后矿物表面铜的变化。

2 实验结果及讨论

2.1 黄铜矿生物浸出实验

采用改进的 4.5 K 无铁培养基,接种量为 6×10^8 个,浸出两种不同成因类型的黄铜矿。实验结果如图 1 所示。

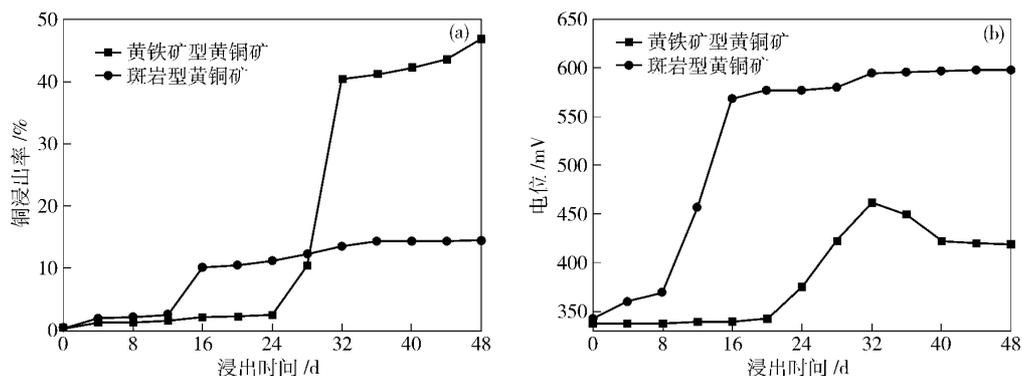


图 1 不同类型黄铜矿生物浸出实验结果。(a) 铜浸出率; (b) 电位

Fig. 1 Comparison in bio-leaching between the different types of chalcopyrite: (a) copper leaching rate; (b) potential

从图 1(a) 可以看出,两种黄铜矿浸出速度和浸出率差异较大,48 d 后黄铁矿型黄铜矿浸出率为

46.96%,斑岩型黄铜矿浸出率为 14.5%。初期,斑岩型比黄铁矿型黄铜矿浸出率高,但从第 24 天开

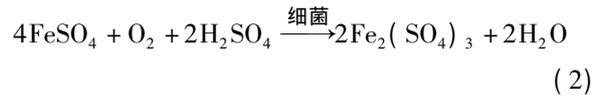
始,黄铁矿型黄铜矿的浸出率快速上升,之后超过斑岩型黄铜矿.

浸出过程中溶液电位变化如图 1(b) 所示,斑岩型黄铜矿浸出液电位变化较快,经过短暂的平稳期后,快速上升,并达到 580 mV 以上,说明浸出液中营养物质充足,细菌繁殖迅速,氧化 Fe²⁺ 能力强;黄铁矿型黄铜矿的浸出液氧化还原电位前期增长缓慢,这主要是由于细菌处于停滞期,活性低,氧化 Fe²⁺ 能力弱,随着浸出液中细胞浓度增大,氧化 Fe²⁺ 能力增强, [Fe³⁺]/[Fe²⁺] 增大,溶液电位增大,沉淀的形成导致 [Fe³⁺] 减小,电位降低.

Córdoba 等^[9]的研究认为,氧化还原电位是影响黄铜矿浸出的关键因素,高于临界电位 450 mV,将会加速 Fe³⁺ 形成黄钾铁矾沉淀,钝化黄铜矿. 在黄铜矿生物浸出过程中,高电位有利于铁离子浸出,低电位对铜的浸出有利^[10]. 斑岩型黄铜矿浸出液中电位较高,这可能也是斑岩型黄铜矿浸出率低的原因之一.

2.2 Fe²⁺对黄铜矿浸出的影响

浸矿细菌主要以 Fe²⁺ 和硫为能源物质,能利用硫化矿溶解释放的能量,其化学反应方程式如下:



在接种初期,硫化矿还没有氧化溶解,主要靠溶液中外加 Fe²⁺ 或单质硫来维持细菌生长,因此营养物质的供应至关重要^[11].

在其他条件不变的条件下,Fe²⁺ 初始质量浓度为 0、1.5、2.5 和 4.5 g·L⁻¹ 时,研究其对不同成因类型黄铜矿生物浸出的影响.

2.2.1 Fe²⁺对黄铁矿型黄铜矿生物浸出的影响

Fe²⁺ 对黄铁矿型黄铜矿生物浸出影响的实验结果如图 2 所示,其中图 2(a) 为 Fe²⁺ 对黄铁矿型黄铜矿浸出率的影响实验结果,图 2(b) 浸出过程中全铁和 Fe²⁺ 变化规律.

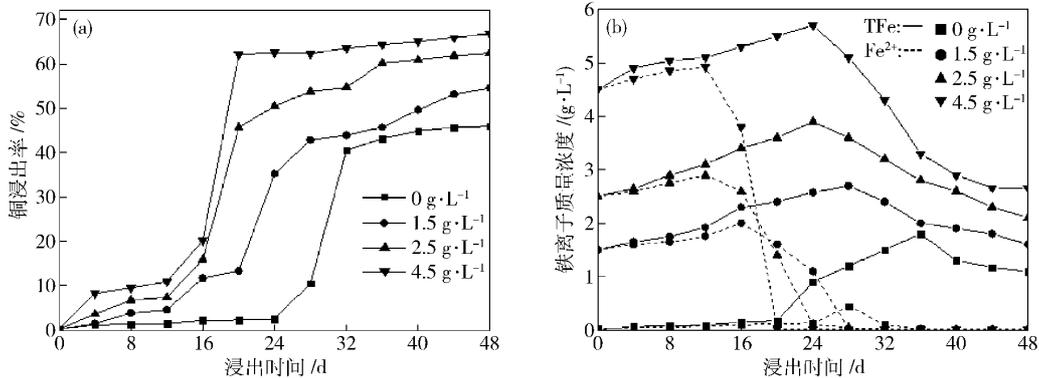


图 2 初始 [Fe²⁺] 对黄铁矿型黄铜矿浸出的影响. (a) 铜浸出率; (b) [TFe] 和 [Fe²⁺]

Fig. 2 Effect of initial [Fe²⁺] on bioleaching of the pyritic chalcocopyrite: (a) copper leaching rate; (b) [TFe] and [Fe²⁺]

从图 2(a) 可以看出,随着浸出时间延长,铜浸出率增大,初始 [Fe²⁺] 发生变化时,黄铜矿的浸出率和浸出速度相应地改变,48 d 后,浸出液初始 [Fe²⁺] 为 0、1.5、2.5 和 4.5 g·L⁻¹ 时,铜浸出率分别是 46.96%、54.54%、62.34% 和 66.77%, [Fe²⁺] 为 4.5 g·L⁻¹ 比不加 Fe²⁺ 增加 19.81%, Fe²⁺ 促进了黄铁矿型黄铜矿的浸出.

浸出液中全铁和 [Fe²⁺] 变化如图 2(b) 所示,先升高后降低,但 [Fe²⁺] 开始降低的时间不一样,说明初始 [Fe²⁺] 影响着细菌停滞期的长短, [Fe²⁺] 越大,停滞期越短,细菌的生长繁殖越快,氧化 Fe²⁺ 能力越强,使 [Fe³⁺] 增加,黄铜矿的溶解

速度加快,浸出率提高,32 d 后 Fe²⁺ 被完全氧化,反应速率逐渐降低,黄铁矿型黄铜矿浸出率与 [Fe³⁺] 呈正相关.

2.2.2 Fe²⁺对斑岩型黄铜矿生物浸出的影响

Fe²⁺ 对斑岩型黄铜矿生物浸出的影响实验结果如图 3 所示,其中图 3(a) 是 Fe²⁺ 对斑岩型黄铜矿浸出率的影响实验结果,图 3(b) 是浸出过程中全铁和 Fe²⁺ 变化规律.

从图 3(a) 可以看出,铜浸出率随着浸出时间延长而逐渐增加,最终浸出效果和初始 [Fe²⁺] 并不完全正相关,浸出 48 d 后,初始 [Fe²⁺] 为 0、1.5、2.5 和 4.5 g·L⁻¹ 时,浸出率分别是 14.5%、

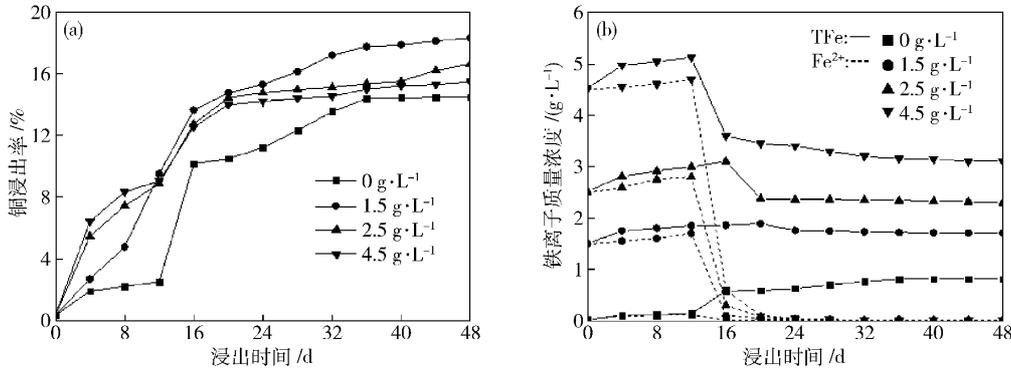


图 3 初始 $[Fe^{2+}]$ 对斑岩型黄铜矿浸出的影响. (a) 铜浸出率; (b) $[TFe]$ 和 $[Fe^{2+}]$

Fig. 3 Effect of initial $[Fe^{2+}]$ on bioleaching of the porphyry chalcopyrite: (a) copper leaching rate; (b) $[TFe]$ and $[Fe^{2+}]$

18.33%、16.65% 和 15.48%， $[Fe^{2+}]$ 为 $1.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 对浸出最为有利。

斑岩型黄铜矿浸出过程中全铁和 Fe^{2+} 浓度变化特征如图 3(b) 所示。可以看到：实验初期，初始 $[Fe^{2+}]$ 越大，溶液中 $[Fe^{3+}]$ 越高，主要是因为细菌以 Fe^{2+} 为能源物质而快速生长，氧化产生的 Fe^{3+} 大于溶解黄铜矿消耗量；12 d 之后，初始 $[Fe^{2+}]$ 为 $2.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $4.5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，溶液中铁离子质量浓度过高，形成沉淀而阻碍黄铜矿继续浸出。浸出体系中不加 Fe^{2+} ，即初始 $[Fe^{2+}]$ 为 $0\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ，营养物质不均衡，细菌生长缓慢，所以初期 $[Fe^{2+}]$ 变化不大，随着黄铜矿的逐步溶解，全铁和 Fe^{2+} 的质量浓度升高，细菌繁殖加快；20 d 以后， Fe^{2+} 被完全氧化，质量浓度降低到检测限以下；由于铁离子不足，36 d 后黄铜矿的溶解基本停止，铜浸出率也较低。

2.3 XPS 分析

研究中采用英国 Kratos 公司生产的 AXIS Ultra DLD 型 XPS 谱仪。单色化 Al 靶 ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$) 作为激发源，电压 15 kV，功率 250 W，真空度 $2.66 \times 10^{-7}\text{ Pa}$ 。所有的谱峰均以样品中的 C 1s 峰 ($E_b = 285.0\text{ eV}$) 作为参考进行校正，以消除荷电效应的影响。在铜浸出率为最大值的 50% 时，取浸渣进行 XPS 分析，研究浸出过程中铜的变化。Cu 2p 谱图如图 4、图 5 所示。

图 4 为黄铁矿型黄铜矿表面 Cu 2p 谱图。可以看出，浸渣表面铜峰强度降低，结合能向低漂移，说明矿物发生化学反应。原矿表面 Cu 2p 强峰在 932.4 eV 处，表示 3d 轨道未完全充满，处于激发态，与纯的 Cu(I) 不相符。Todd 等^[12] 通过黄铜矿、铜蓝和辉铜矿表面铜结合能的比较，认为黄铜矿中 Cu 为 +2 价，结构式应为 $Cu^{2+}Fe^{2+}S_2$ ，铁 L-边光谱分析结果也证明了这一点。浸渣表面铜结合

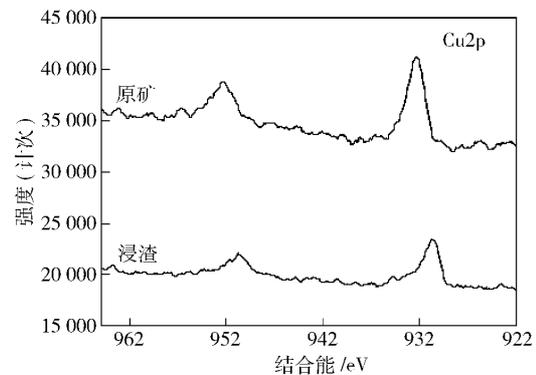


图 4 浸出前后黄铁矿型黄铜矿表面 Cu 2p 谱图

Fig. 4 XPS Cu 2p spectra of the pyritic chalcopyrite before and after bioleaching

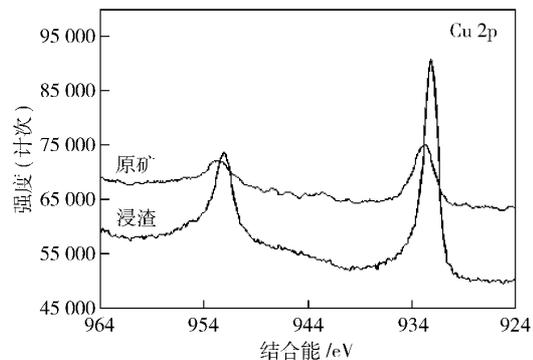


图 5 浸出前后斑岩型黄铜矿表面 Cu 2p 谱图

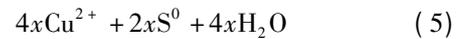
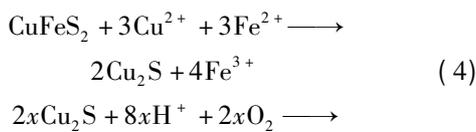
Fig. 5 XPS Cu 2p spectra of the porphyry chalcopyrite before and after bioleaching

能为 930.9 eV ，没有找到与之对应的物质，这与 Sandström 等^[13] 的发现相似，浸渣表面铜的结合能降低，却从现有资料中找不到与该结合能相对应的含铜物质，推测可能有别的含 Cu(I) 的物质存在。

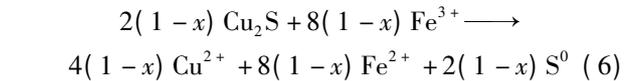
图 5 为斑岩型黄铜矿表面 Cu 2p 谱图。原矿表面含有 Cu(II) (933.2 eV)，浸渣表面铜的相对含量升高，由于形成 $Cu(I)-S_n^{2-}$ ，铜结合能降低为 932.3 eV 。依据 Harmer 等的研究成果，认为人工合

成 $[Cu(I)_3(S_4)_3]^{3-}$ 中 $Cu 2p_{3/2}$ 的结合能在 932.3 eV 处, 这种络合物主要包括 CuS_4 和 Cu_3S_3 等物质^[14], 所以浸出过程中斑岩型黄铜矿表面很快形成了富铜层^[15].

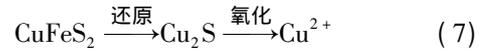
通过上述分析可以看出, 浸渣表面产物不同, 这说明两类黄铜矿浸渣表面形成的钝化层不一样, 斑岩型黄铜矿表面形成了富铜层, 阻碍了铜离子的继续浸出, 但结合能都是向低漂移, 符合 Hiroyoshi 等^[16-17] 提出的黄铜矿浸出的两步溶解模型. 第 1 步, 在 Cu^{2+} 存在的情况下, 黄铜矿被 Fe^{2+} 还原成 Cu_2S ; 第 2 步, Cu_2S 被氧或者 Fe^{3+} 氧化成 Cu^{2+} 和元素硫, 其反应方程式为



或



x 表示按化学反应式(4)生成 Cu_2S 被氧化的摩尔分数, 可以用式(7)所示模型解释:



2.4 矿床特征对黄铜矿生物浸出的影响分析

2.4.1 斑岩型和黄铁矿型黄铜矿的区别

矿床特征是指矿床本身所表现出的一系列性质. 影响矿物性质的因素有: 成矿的地质和物理化学条件、矿石的矿物组合、化学成分、结构、构造、成矿作用和过程、形成机制和成因等. 斑岩型和黄铁矿型黄铜矿的主要区别见表 1^[18].

表 1 黄铁矿型和斑岩型黄铜矿的区别

Table 1 Difference between the pyritic chalcopyrite and the porphyry chalcopyrite

矿床类型	成矿地质特征	常见金属矿物	伴生元素
斑岩型	产生在各种斑岩(花岗闪长斑岩、闪长斑岩、斜长花岗斑岩等)岩体及其周围岩层中.	以黄铜矿为主, 少量辉铜矿、斑铜矿、黄铁矿、辉钼矿等.	钼、硫、金、银、铼、铅、锌、钴等
黄铁矿型	产于变质火山岩(石英角闪岩、细碧岩)中.	以黄铜矿、黄铁矿为主, 其次辉铜矿、黝铜矿、铜蓝、方铅矿、闪锌矿、磁黄铁矿、磁铁矿等.	硫、铅、锌、钼、金、银、砷、硒、碲、铟、镉、铊、镓、铋、汞等

从表 1 可看出, 斑岩型和黄铁矿型黄铜矿的主要区别有三个方面: 成矿地质特征、常见金属矿物和伴生元素. 成矿地质特征主要包括成矿岩体和围岩两个方面. 成矿岩体、围岩、伴生矿物和元素、成矿温度、压力等物理化学条件, 都会影响矿物性质, 而且它们相互作用使两类黄铜矿结构的不同, 导致其晶格能存在差异, 致使浸出存在很大差别. 这些因素如何具体影响黄铜矿的生物浸出将在后续工作中研究.

2.4.2 $FeS_2/CuFeS_2$ 对黄铜矿浸出的影响

黄铁矿型黄铜矿以黄铜矿和黄铁矿为主. XRD 分析结果表明, 两类黄铜矿都主要含有黄铜矿和黄铁矿, 如果假设上述两类矿物中 Cu 、 Fe 和 S 都来源于二者, 则根据三种元素化学分析结果, 以铜、铁的含量为基础计算黄铁矿与黄铜矿的摩尔比, 黄铁矿型黄铜矿为 0.17, 斑岩型黄铜矿为 0.15, 显然前者的黄铁矿含量较多.

在无铁接种嗜酸性氧化亚铁硫杆菌的培养基中, 黄铁矿静电位为 340 mV, 黄铜矿为 240 mV, 当两者相互接触时构成原电池, 根据电化学反应的面积效应^[19], 面积越小的负极与面积越大的正极相接触就越能促进负极的溶解, 因此黄铁矿型黄铜矿

浸出的速度快, 黄铁矿促进了黄铜矿的溶解.

3 结论

(1) 黄铁矿型和斑岩型黄铜矿生物浸出差异较大, 接种量为 6×10^8 个, 采用改进的 4.5 K 无铁培养基, 浸出 48 d 后, 前者的浸出率 46.96%, 后者为 14.5%. 斑岩型黄铜矿浸出液电位快速上升并达到 580 mV 以上, 这可能也是斑岩型黄铜矿浸出率低的原因之一.

(2) 初始 $[Fe^{2+}]$ 是影响黄铜矿生物浸出重要因素, 适量 Fe^{2+} 对黄铜矿浸出有促进作用, 但最佳用量不一样, 黄铁矿型黄铜矿为 $4.5 g \cdot L^{-1}$, 斑岩型黄铜矿为 $1.5 g \cdot L^{-1}$.

(3) 斑岩型黄铜矿浸渣表面出现富铜层, 阻碍黄铜矿继续浸出. 虽然浸渣表面产物不同, 但铜结合能都向低漂移, 符合 Hiroyoshi 等提出黄铜矿浸出的两步溶解模型.

(4) 根据电化学反应的面积效应, 面积越小的负极与面积越大的正极相接触就越能促进负极的溶解, 黄铁矿型黄铜矿中黄铁矿含量较多, 浸出速度更快.

(5) 斑岩型和黄铁矿型黄铜矿的主要区别有三

个方面: 成矿地质特征、常见金属矿物和伴生元素。成矿地质特征主要包括成矿岩体和围岩两个方面。成矿岩体、围岩、伴生矿物和元素、成矿温度和压力等物理化学条件, 都会影响矿物性质, 而且它们相互作用使两类黄铜矿结构的不同, 导致其晶格能存在差异, 致使浸出存在很大差别。这些因素对不同类型黄铜矿生物浸出的影响将在后续工作中研究。

参 考 文 献

- [1] Guo W K, Chang Y F, Huang C K. Some problems of metallogenesis and distribution of the main copper deposits in china. *Acta Geol Sin*, 1978(3): 169
(郭文魁, 常印佛, 黄崇轲. 我国主要类型铜矿成矿和分布的某些问题. 地质学报, 1978(3): 169)
- [2] Chen Y C. Metallogenic series of ore deposits. *Earth Sci Front*, 1994, 1(3/4): 90
(陈毓川. 矿床的成矿系列. 地学前缘, 1994, 1(3/4): 90)
- [3] Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion: Part I. General aspects. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(3/4): 81
- [4] Bevilacqua D, Leite A L L C, Garcia O Jr, et al. Oxidation of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* in shake flasks. *Process Biochem*, 2002, 38(4): 587
- [5] Qiu M Q, Xiong S Y, Zhang W M. Efficacy of chalcopyrite bioleaching using a pure and a mixed bacterium. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2006, 13(1): 7
- [6] Karimi G R, Rowson N A, Hewitt C J. Bioleaching of copper via iron oxidation from chalcopyrite at elevated temperatures. *Food Bioprod Process*, 2010, 88(1): 21
- [7] Sato H, Nakazawa H, Kudo Y. Effect of silver chloride on the bioleaching of chalcopyrite concentrate. *Int J Miner Process*, 2000, 59(1): 17
- [8] Gericke M, Pinches A, Van Rooyen J V. Bioleaching of a chalcopyrite concentrate using an extremely thermophilic culture. *Int J Miner Process*, 2001, 62(1-4): 243
- [9] Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, et al. Leaching of chalcopyrite with ferric ion: Part II. Effect of redox potential. *Hydrometallurgy*, 2008, 93(3/4): 88
- [10] Watling H R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides: a review. *Hydrometallurgy*, 2006, 84(1/2): 81
- [11] Sand W, Gehrke T, Jozsa P G, et al. (Bio) chemistry of bacterial leaching: direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2/3): 159
- [12] Todd E C, Sherman D M, Purton J A. Surface oxidation of chalcopyrite (CuFeS₂) under ambient atmospheric and aqueous (pH 2-10) conditions: Cu, Fe L- and O K-edge X-ray spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 2003, 67(12): 2137
- [13] Sandström Å, Shechukarev A, Paul J. XPS characterisation of chalcopyrite chemically and bio-leached at high and low redox potential. *Miner Eng*, 2005, 18(5): 505
- [14] Harmer S L, Thomas J E, Fornasiero D. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching. *Geochim Cosmochim Acta*, 2006, 70(17): 4392
- [15] Lazaro I, Nicol M. The mechanism of the dissolution and passivation of chalcopyrite: an electrochemical study // *Hydrometallurgy 2003: 5th International Symposium*. Canada, 2003: 405
- [16] Hiroyoshi N, Miki H, Hirajima T, et al. A model for ferrous-promoted chalcopyrite leaching. *Hydrometallurgy*, 2000, 57(1): 31
- [17] Vilcúez J, Inoue C. Mathematical modeling of thermophilic bioleaching of chalcopyrite. *Miner Eng*, 2009, 22(11): 951
- [18] Li C Y. *Major Types and Metallogenic Prospect of Copper Deposits in China*. Beijing: Geology Publishing House, 2000
(李朝阳. 中国铜矿主要类型特征及其成矿远景. 北京: 地质出版社, 2000)
- [19] Natarajan K A, Wang J. Electrochemistry in sulphide bioleaching. *Met Ore Dressing Abroad*, 1997, 34(2): 44
(兰特拉金 K A, 王军. 硫化物生物浸出电化学. 国外金属选矿, 1997, 34(2): 44)