

氧化亚铁硫杆菌促进金川铜镍硫化矿尾矿砂 提取有价值金属实验研究

崔兴兰¹, 刘玉强², 李 艳¹, 王少华², 鲁安怀¹, 王纪华², 王长秋¹, 朱纪念²

(1. 造山带与地壳演化教育部重点实验室, 北京大学 地球与空间科学学院, 北京 100871;

2. 金川集团有限公司, 甘肃 金昌 737104)

摘要: 金川铜镍硫化矿尾矿砂数量巨大, 其中 Ni、Cu 和 Co 等有价值金属种类较多, 含量较为丰富, 蕴含着巨大的经济价值。本文研究了氧化亚铁硫杆菌对金川铜镍尾矿砂提取有价值金属效果的影响, 在选取金川新尾矿库中心钻孔尾矿砂样品与氧化亚铁硫杆菌作用不同时间的基础上进行化学酸溶, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)分析了溶液中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 含量, 并通过离子浸出率来表征微生物对尾矿中有价值金属提取的影响效果。结果表明, 尾矿砂直接化学酸溶后 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 浸出率分别为 73.78% 和 69.87%, Co^{2+} 浸出率仅为 39.57%; 而氧化亚铁硫杆菌先与尾矿砂作用后再进行硫酸酸溶, 其 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 总浸出率均可达到 90% 以上, Co^{2+} 总浸出率也可达到 70% 以上。实验结果证明氧化亚铁硫杆菌的参与促进了尾矿砂中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的浸出。

关键词: 氧化亚铁硫杆菌; 铜镍硫化物; 尾矿砂; 有价值金属; 酸溶浸出

中图分类号: P579; P578.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0797-06

The acceleration of the extraction of valuable metals from Jinchuan copper-nickel sulfide tailings by *Acidithiobacillus ferrooxidans*

CUI Xing-lan¹, LIU Yu-qiang², LI Yan¹, WANG Shao-hua², LU An-huai¹, WANG Ji-hua²,
WANG Chang-qiu¹ and ZHU Ji-nian²

(1. Key Laboratory of Orogenic Belts and Crustal Evolution, School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Jinchuan Group Co., Ltd., Jinchang 737104, China)

Abstract: The Jinchuan copper-nickel sulfide tailings are of large quantities and contain many Ni, Cu and Co valuable metals, suggesting great economic potentialities. *A. f.* was studied to reveal the effect of the microbial extraction of valuable metals. Samples were collected to interact with *A. f.* in different periods and then sulfuric acid chemical effects were conducted. The concentrations of Cu, Ni and Co were tested by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (ICP-AES) to characterize the capability of microbial extraction of valuable metals. The results showed that Cu^{2+} , Ni^{2+} leaching rates of the tailings after direct chemical sulfuric acid effect were 73.78% and 69.87%, and Co^{2+} leaching rate was 39.57%. In 10 days' interaction between the tailing samples and *A. f.*, the total leaching rates of Cu^{2+} , Ni^{2+} could reach over 80% and Co^{2+} total leaching rate could be up to 70%, which indicates that the involvement of *A. f.* can greatly facilitate Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} leaching of Jinchuan tailings.

Key words: *Acidithiobacillus ferrooxidans*; Cu-Ni sulfide; tailings; valuable metals; acid leaching

收稿日期: 2013-10-09; 修订日期: 2013-10-30

作者简介: 崔兴兰(1985-), 女, 博士研究生, 环境矿物学与矿物材料研究方向, E-mail: cxl-cxl0521@163.com; 通讯作者: 鲁安怀(1962-), 男, 教授, E-mail: ahlu@pku.edu.cn

金川铜镍硫化物矿床是世界第三大镍矿床,是我国最大的铜镍生产基地。金川集团公司选矿生产采用浮选工艺,产生的尾矿砂数量巨大,其中Cu、Ni、Co等有色金属种类较多,含量较为丰富,蕴含着巨大的经济价值(温德清等,2001)。金川集团多年来的采掘导致镍资源日趋枯竭,而其铜矿由于资源减少逐步转入地下深部开采,作业条件越来越差,导致产量锐减,成本升高(陈宇峰等,2004)。因此,低品位尾矿中Cu、Ni、Co等有色金属的回收利用迫在眉睫。目前,针对金属矿山原矿石中有价金属的浸出已提出了酸浸出、盐溶液浸出、氨溶液浸出、微生物浸出等方法(Beckstead and Miller, 1977; Miirr and Hiskey, 1981; Jeffrey and Lawson, 2000; Adebayo *et al.*, 1998),但对尾矿中有价金属浸出的报道尚不多见,尤其是专门针对尾矿砂中Cu、Ni、Co等金属的提取回收报道更为鲜见。

金川尾矿砂富含硅酸盐矿物,其化学稳定性差,极易与酸发生溶解,而硫化物矿物在酸浸过程中却不容易发生溶解(王武名等,2005)。Jambor等(2002)研究也表明,橄榄石、蛇纹石等硅酸盐矿物极易溶于酸,橄榄石对酸的中和能力与碳酸盐矿物相当(Jonckbloedt, 1998)。金川硫化矿尾矿砂组分较复杂,其中主要的金属硫化物矿物有磁黄铁矿、镍黄铁矿、黄铜矿和黄铁矿等(汤中立等,1995),尾矿砂中金属矿物由于受到选矿药剂浸蚀作用而被强烈抑制,也难以活化与浮选,再加上品位低、颗粒细、成分复杂等特征,二次资源回收难度较大。特别是尾矿砂长期露天堆存,其中所含的矿物均发生了不同程度的风化,使得含有价金属的矿物物相与其物理化学性质发生显著变化。陈晓东(2006)曾对金川选矿尾矿进行再选回收研究,其中的Cu、Ni、Co回收率均不到40%。因此,寻求合理有效资源回收利用方法迫在眉睫。

氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A. f.*)广泛应用于硫化物矿物的浸矿领域,尤其针对难氧化的硫化物矿物,如黄铁矿、黄铜矿等(廖梦霞等,2003; Córdoba *et al.*, 2008; Koleini *et al.*, 2011)。Singer和Stumm(1970)曾通过对黄铁矿的实验研究指出,黄铁矿在酸的作用下氧化分解速率很慢,而在微生物的作用下,其氧化速率可以提高 10^6 倍。金川铜镍尾矿砂中含有大量的磁黄铁矿、镍黄铁矿等硫化物矿物,其中富含Cu、Ni、Co等有色金属,因此可以通过微生物对硫化物矿物的氧

化分解作用来加速其中有价金属的浸出。

本研究先在酸性条件下利用*A. f.*作用于金川硫化矿尾矿砂,然后辅以硫酸酸溶浸出方法,对金川尾矿砂中Cu、Ni、Co有色金属进行了浸出实验,以达到提高尾矿砂中Cu、Ni、Co有色金属浸出率的目的。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

实验样品来自于金川集团公司铜镍矿石浮选后新尾矿库中心钻孔三米深处的尾矿砂,采用洛阳铲人工取样,取出后就地采用自封袋密封,置于4℃冰箱中冷藏保存。

实验所用氧化亚铁硫杆菌(*A. f.*)为化能自养革兰氏阴性菌,好氧嗜酸,以 CO_2 为碳源, NH_4^+ 为氮源,通过氧化 Fe^{2+} 、元素S以及还原态化合物等来获得生命过程所需的能量,最适生长温度为30℃,pH值为2,常见于矿山环境酸性矿坑水中(Barron and Luecking, 1990)。本文所用的菌种由南京大学内生金属矿床成矿机制国家重点实验室提供。实验所用9K培养基(Silvermanet and Lundgren, 1959)按如下方法配置:准确称取 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.15 g/L、 K_2HPO_4 0.05 g/L、KCl 0.05 g/L、 MgSO_4 0.15 g/L、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 g/L,用1.8 mol/L硫酸调节pH值到2,放置在高压灭菌锅中灭菌,得到无铁培养基,将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用0.22 μm 微孔滤膜过滤除菌后,加入上述经过高温灭菌的无铁培养基溶液中使得 Fe^{2+} 浓度为22.5 g/L,得到9K培养基。实验中菌液接种体积比为10%,30℃恒温培养。

1.2 实验方案与分析方法

1.2.1 实验方案

本文结合微生物与硫酸酸溶浸出方法对尾矿砂样品进行研究。利用HCl-HNO₃-HF-HClO₃联合消解方法测得矿物样品中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 含量。酸溶浸出实验条件(王玲等,2013):硫酸浓度为4 mol/L,固液比(g/mL)为1:6,反应温度为90℃,反应时间为6 h。本实验中,*A. f.*培养至对数期,接种率为10%,固液比(g/mL)为1:25,并配以空白实验(不接种菌)。未加入*A. f.*的9K空白实验组与加入*A. f.*实验组均与金川硫化矿尾矿砂分别作用1、2、3、5、7、10、13、16、20和25 d,分别为9K浸出与*A. f.*浸出反应阶段,测试两种实验条件下溶液中

Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 浓度。该阶段实验结果可以说明微生物对硫化矿尾矿砂中提取有价金属的影响与效果。将未加入 *A. f.* 的 9 K 空白实验组与加入 *A. f.* 的实验组作用不同时间后的样品于 30℃ 烘箱中烘干 48 h, 烘干后样品与硫酸按比例混合置于 50 mL 离心管中, 于 DSHZ-300A 水浴恒温振荡器中进行酸溶浸出实验, 测得溶液中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 酸浸浓度。此过程为 9 K 硫酸酸溶浸出与 *A. f.* 硫酸酸溶浸出阶段。该阶段实验结果可以说明在未加入 *A. f.* 的 9 K 空白实验组与加入 *A. f.* 实验组作用后硫酸酸溶浸出作用对硫化矿尾矿砂中提取有价金属的影响与效果。

1.2.2 离子浸出率计算

利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES) (Leeman-profile 美国) 测得硫化矿尾矿砂样品经过 HCl-HNO₃-HF-HClO₃ 联合消解后 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 含量、酸浸离子浸出量、9 K 空白培养基与微生物分别与矿物作用不同时间后离子浸出量以及 9 K 空白培养基与微生物处理后矿物酸浸离子浸出量, 从而得到不同阶段的离子浸出率。计算公式如下: 酸溶浸出率 = 酸浸离子浸出量/尾矿砂有价金属含量 × 100%, 9 K 浸出率 = 9 K 空白培养基离子浸出量/尾矿砂有价金属含量 × 100%, 9 K 硫酸酸溶浸出率 = 9 K 培养基处理后矿物酸浸离子浸出量/微生物浸出后矿物样品离子总量 × 100%, 9 K 总浸出率 = (9 K 空白培养基离子浸出量 + 9 K 酸溶离子浸出量) / 尾矿砂有价金属含量 × 100%, *A. f.* 微生物浸出率 = 微生物离子浸出量/尾矿砂有价金属含量 × 100%, *A. f.* 硫酸酸溶浸出率 = 微生物处理后矿物酸浸离子浸出量/微生物浸出后矿物样品离子总量 × 100%, *A. f.* 总浸出率 = (微生物离子浸出量 + *A. f.* 酸溶离子浸出量) / 尾矿砂有价金属含量 × 100%。

1.2.3 尾矿砂矿物组成测试

尾矿砂样品经过 30℃ 烘干后在微构分析测试中心(北京)的日本理学 Rigaku-RA 高功率旋转阳极 X 射线衍射仪(12 kW)上完成, 辐射源为 $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 步宽为 0.02, 扫描范围 3°~80°, 扫描速度 8°/min, 电压 40 kV, 电流 100 mA, 测试在常温下进行。

1.2.4 pH 值与 Eh 值测定

采用 SartoriusPB-10 型 pH 计测量加入空白培养基与加入微生物培养基的 pH 值与 Eh 值。

2 结果与讨论

2.1 尾矿砂矿物组成

尾矿砂矿物 XRD 测试结果见图 1。尾矿砂样品中矿物种类丰富, 主要含绿泥石、透闪石、蛇纹石以及橄榄石等硅酸盐矿物, 也存在少量白云石等碳酸盐矿物, 由于硫化物矿物含量很少, 没有检测到硫化物矿物的峰。

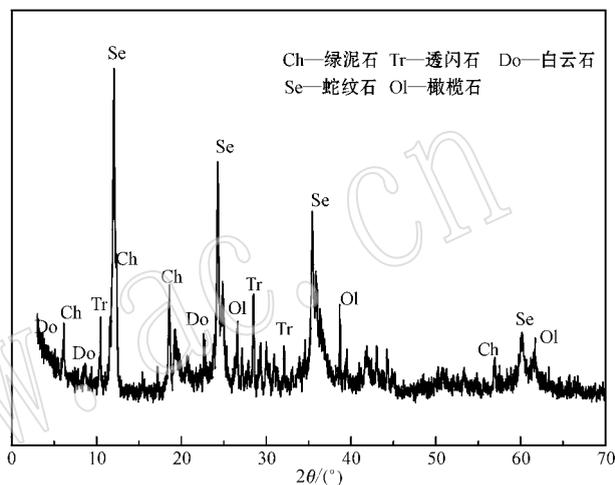


图 1 尾矿砂样品的 XRD 分析

Fig. 1 XRD patterns of tailings samples

2.2 尾矿砂酸溶浸出率

尾矿砂样品中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 含量见表 1。尾矿砂中仍然残留有一定量的有价金属, 其中 Ni 和 Cu 含量分别达到 0.23% 和 0.25%, Co 含量相对较少为 0.01%。

对尾矿砂样品在 90℃ 条件下用 4 mol/L 硫酸作用 6 h 之后, 得到硫酸酸溶浸出率。尾矿砂硫酸酸溶浸出率见表 1。尾矿砂样品 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子浸出率有所差别, Cu^{2+} 浸出率最高, 可达 70% 以上, Ni^{2+} 浸出率次之, 可达 69.87%, Co^{2+} 浸出率最低, 仅为 39.57%。

表 1 尾矿砂有价金属离子含量与尾矿砂酸溶浸出率

Table 1 Ion concentration and acid leaching ratios of the tailings

元素	离子含量/%	酸溶浸出率/%
Ni	0.23	69.87
Cu	0.25	73.78
Co	0.01	39.57

2.3 氧化亚铁硫杆菌参与下有价值金属离子浸出率

2.3.1 Ni²⁺ 浸出率

氧化亚铁硫杆菌参与下尾矿砂中 Ni 的提取效果见图 2。通过氧化亚铁硫杆菌与尾矿砂样品作用不同时间的实验研究发现,反应初期微生物浸出率不足 30%,*A. f.* 总浸出率也低于 70%。随着作用时间的延长微生物浸出率与 *A. f.* 总浸出率均逐渐增加,反应 10 d 时微生物浸出率与 *A. f.* 总浸出率趋于稳定,总浸出率为 90%。酸溶浸出率则随着微生物与尾矿砂作用时间的延长呈现先降低后升高的趋势,原因是反应初期微生物将尾矿砂中有价金属已部分浸出,尾矿砂中多残留不易将有价金属浸出的矿物,使得酸溶浸出率初始阶段较低;而培养基条件是酸性,随着反应时间的增加使得尾矿砂与酸反应时间延长,也是加速尾矿砂氧化分解的一个原因,这也促使尾矿砂后期酸浸浸出率升高。氧化亚铁硫杆菌与尾矿砂作用 10 d 时浸出效果最好,Ni²⁺ 的 *A. f.* 总浸出率可达到 90%,远高于没有微生物参与的空白实验浸出率,说明微生物的参与大大促进了 Ni²⁺ 的浸出。

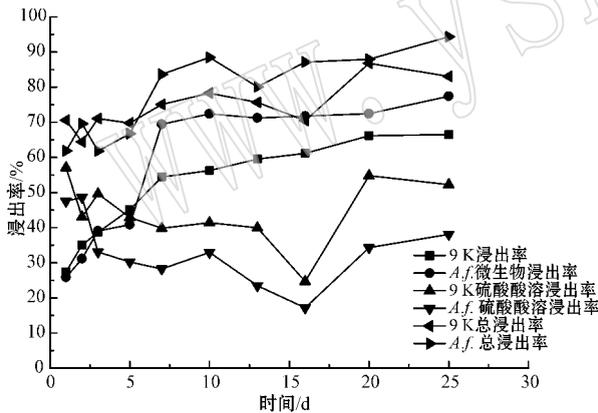


图 2 氧化亚铁硫杆菌作用尾矿砂不同时间不同浸出阶段 Ni²⁺ 浸出率

Fig. 2 Ni²⁺ leaching ratios of the tailings in various conditions

2.3.2 Cu²⁺ 浸出率

氧化亚铁硫杆菌参与下尾矿砂中 Cu 的提取效果见图 3。在反应初期,微生物浸出率不足 10%,反应 3 d 时微生物浸出率显著提高至 67.5%,*A. f.* 总浸出率可达 95%;反应 3 d 后,微生物浸出率与 *A. f.* 总浸出率均有所下降,5 d 后 *A. f.* 总浸出率趋于稳定,可达到 85% 以上。对于 Cu²⁺ 的浸出,微生物浸出率没有酸溶浸出率高,反应 3 d 后空白实验总浸

出率也高于 *A. f.* 参与实验总浸出率,5 d 时空白实验总浸出率趋于稳定可达到 90% 以上。由此可见,*A. f.* 与尾矿砂作用 3 d 时,尽管微生物浸出率不高,但是 *A. f.* 参与下的总浸出效果最好可达到 95%,优于 Ni²⁺ 最佳浸出率,说明 *A. f.* 的参与对尾矿砂中 Cu²⁺ 的浸出效果明显。

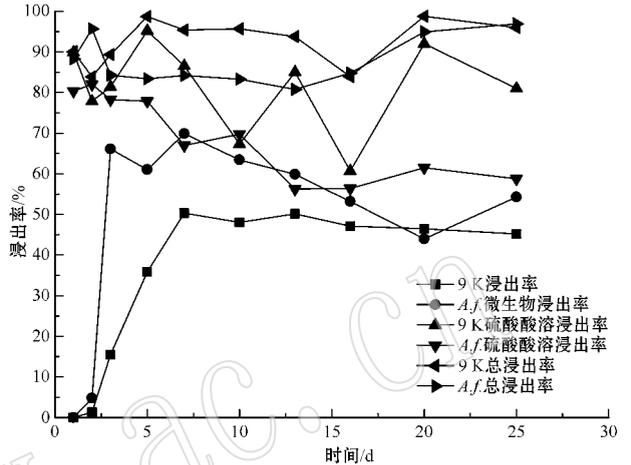


图 3 氧化亚铁硫杆菌作用尾矿砂不同时间不同浸出阶段 Cu²⁺ 浸出率

Fig. 3 Cu²⁺ leaching ratios of the tailings in various conditions

2.3.3 Co²⁺ 浸出率

氧化亚铁硫杆菌参与下尾矿砂中 Co 的提取效果见图 4。氧化亚铁硫杆菌对 Co²⁺ 的浸出效果与 Ni²⁺ 浸出效果类似,随着微生物作用时间的延长,微生物浸出率与 *A. f.* 总浸出率均呈现先增加后趋于稳定的趋势,酸溶浸出率则是先稳步增加后直线降低又增加的趋势。与尾矿砂样品作用 10 d 时 *A. f.*

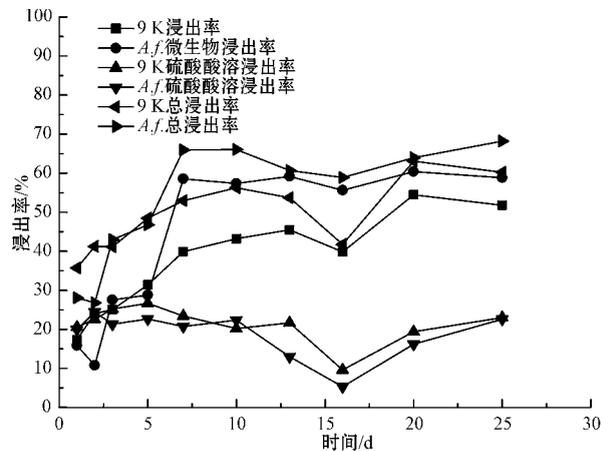


图 4 氧化亚铁硫杆菌作用尾矿砂不同时间不同浸出阶段 Co²⁺ 浸出率

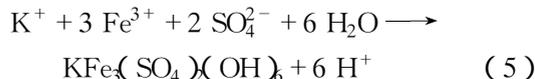
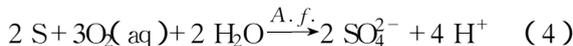
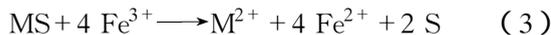
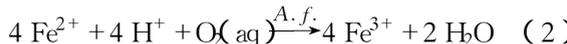
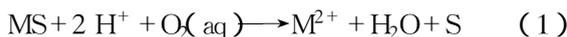
Fig. 4 Co²⁺ leaching ratios of the tailings in various conditions

总浸出率可达到 70% 以上。25 d *A. f.* 总浸出率与 10 d *A. f.* 总浸出率相比并没有显著提高,同时 25 d 微生物浸出率以及 *A. f.* 总浸出率相差不大,表明 *A. f.* 与尾矿砂作用 10 d 时对 Co^{2+} 浸出已比较完全,浸出效果最好。

2.4 浸出液 pH 值与 Eh 值变化

A. f. 与尾矿砂样品作用不同时间的 pH 值与 Eh 值如图 5。如图所示,*A. f.* 与尾矿砂样品作用不同时间 pH 值与 Eh 值呈现此消彼长的变化趋势,空白培养基中 pH 值与 Eh 值比较稳定,而加入微生物的培养基 pH 值呈现先下降后上升的趋势,Eh 值呈现先增加后下降的趋势,这与氧化亚铁硫杆菌作用硫化物矿物反应过程有关(Lu *et al.*, 2006)。氧化亚铁硫杆菌对硫化物矿物氧化分解具有重要作用,目前对于硫化物矿物与微生物的反应机理尚存在不同的观点(Sand *et al.*, 1995; Tributsch, 1999; Rodríguez *et al.*, 2003), Silverman 和 Ehrlich (1964) 提出了直接氧化和间接氧化两种机理。直接氧化主要认为吸附在硫化物矿物表面的氧化亚铁硫杆菌直接氧化矿物同时通过酶的氧化作用破坏矿物晶格,过程比较缓慢。而间接反应机理指的是,硫化物矿物首先被溶液中的溶解氧或者 Fe^{3+} 氧化形成自然硫,并释放 Fe^{2+} ,环境中的氧化亚铁硫杆菌迅速将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,从而形成一个连续的循环氧化过程,可加速矿物氧化分解直至完全分解。从整个反应过程看,微生物在反应初期作用缓慢,而随着反应进行,反应条件中的 Fe^{2+} 在微生物作用下被氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 的形成可加速硫化物矿物的氧化,使尾矿砂中有价金属浸出率得以显著提高,因此硫化矿尾

矿砂的氧化过程同时存在氧化亚铁硫杆菌的直接氧化和 Fe^{3+} 的间接氧化作用。氧化亚铁硫杆菌与硫化物反应过程如下:



硫化物矿物在酸性条件下发生反应(1),过程比较缓慢。随着反应的进行,发生(2)(3)(4)反应,微生物不断氧化 Fe^{2+} 生成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 的生成促进了硫化物的氧化分解使得金属离子得到释放,同时 H^+ 增多,pH 值一直下降,反应至 10 d 时溶液中 Fe^{2+} 与 H^+ 不断消耗,pH 值降至最低后开始逐渐上升,这也与反应 10 d 时有价金属浸出效果最好相对应,反应至 20 d 时,主要发生反应(5)生成黄钾铁矾并释放 H^+ ,pH 值有所下降。由于反应过程中, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 并生成沉淀的反应比硫化物矿物的氧化分解反应剧烈,所以氧化还原电位可以近似认为是反应(2)的电位值,Eh 值与溶液中的 H^+ 与 Fe^{3+} 浓度成正比,与 Fe^{2+} 浓度成反比,电动势计算公式如下式所示(李娟等,2009): $\varphi = \varphi_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + 0.059 \lg [P_{\text{O}_2}] \times [\text{H}^+] - \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 - 0.059 \lg [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$,所以反应初期 H^+ 与 Fe^{3+} 浓度上升, Fe^{2+} 浓度下降时,Eh 值不断上升,中后期 Fe^{3+} 消耗较多生成大量的黄钾铁矾,Eh 值逐渐下降。

3 结论

(1) 尾矿砂酸溶浸出作用后 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 浸出率分别为 73.78% 和 69.87%, Co^{2+} 浸出率仅为 39.57%。

(2) 氧化亚铁硫杆菌与尾矿砂作用后再进行酸溶反应, Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 总浸出率均可达到 90% 以上, Co^{2+} 总浸出率也可达到 70% 以上,氧化亚铁硫杆菌的参与促进了金川尾矿砂中 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 的浸出。

(3) 氧化亚铁硫杆菌与矿物作用不同时间过程中,pH 值呈现先下降后上升的趋势,Eh 值呈现先增加后下降的趋势。

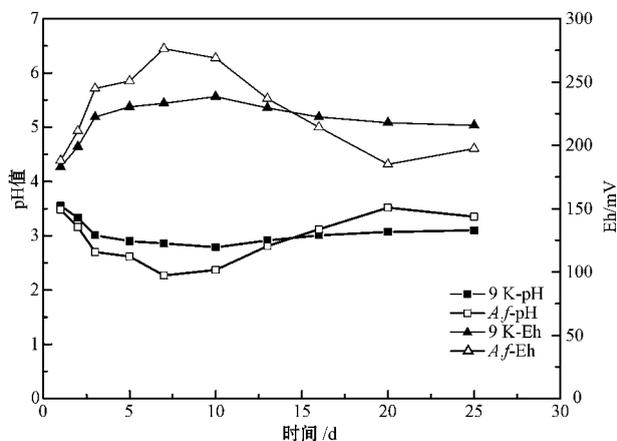


图 5 微生物浸出液中 pH 与 Eh 变化

Fig. 5 pH and Eh variation of microbial leaching solutions

References

- Adebayo A O, Ipinmoroti K O and Ajayi O O. 2003. Dissolution kinetics of chalcopyrite with peroxide in sulphuric acid medium[J]. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 17(3): 213 ~ 218.
- Barron J L and Luecking D R. 1990. Growth and maintenance of Thiobacillus ferrooxidans cell[J]. Applied and Environmental Microbiology, 56(9): 2 801~2 806.
- Beckstead L W and Miller J D. 1977. Ammonia oxidation leaching of chalcopyrite reaction kinetics[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 8(1): 19~29.
- Chen Xiaodong. 2006. Research on a new method of tailings separation in Jinchuan[D]. Kunming: KunMing University of Science and Technology(in Chinese).
- Chen Yufeng and Lu Xiaoyan. 2004. The state and prospects for copper tailings as resources[J]. Journal of Nantong Institute of Technology, 4 : 60~62(in Chinese).
- Córdoba E M, Muñoz J A, Blázquez M L, *et al.* 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential[J]. Hydrometallurgy, 93 : 88~96.
- Jambor J L, Dutrizac J E, Groat L A, *et al.* 2002. Static tests of neutralization potentials of silicate and aluminosilicate mineral[J]. Environmental Geology, 43 : 1~17.
- Jeffrey M I and Lawson F. 2000. The effect of chloride ions on the dissolution of chalcopyrite in acidic solutions[J]. Hydrometallurgy, 56(2): 189.
- Jonckbloedt R C L. 1998. Olivine dissolution in sulphuric acid at elevated temperatures—implications for the olivine process, an alternative waste acid neutralizing process[J]. Journal of Geochemical Exploration, 62 : 337~346.
- Koleini S M J, Aghazadeh V and Sandström A. 2011. Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite[J]. Minerals Engineering, 5 : 381~386.
- Li Juan, Lu Jianjun, Lu Xiancai, *et al.* 2009. Experimental study on the oxidation of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans[J]. Journal of Nanjing University, 45(2): 315~322(in Chinese).
- Liao Mengxia and Deng Tianlong. 2003. Progress and prospect on biohydrometallurgical techniques to recovery valuable metals from the refractory sulfides[J]. Sichuan Nonferrous Metals, 3 : 33~35(in Chinese).
- Lu J J, Lu X C, Wang R C, *et al.* 2006. Pyrite surface after Thiobacillus ferrooxidans leaching at 30℃[J]. Acta Geologica Sinica, 3 : 451~455.
- Miirr L E and Hiskey J B. 1981. Kinetics effects of particle-size and crystal dislocation density on the dichromate leaching of chalcopyrite[J]. Metallurgical and Materials Transaction B, 12(2): 255 ~ 267.
- Rodríguez Y, Ballester A, Blázquez M L, *et al.* 2003. New information on the chalcopyrite bioleaching mechanism at low and high temperature[J]. Hydrometallurgy, 71 : 47~56.
- Sand W, Gehrke T, Hallmann R, *et al.* 1995. Sulfurchemistry, biofilm and the indirect attack mechanism—a critical evaluation of bacterial leaching[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 43 : 961 ~ 966.
- Silverman M P and Ehrlich H L. 1964. Microbial formation and degradation of minerals[J]. Advances in Applied Microbiology, 6 : 153~206.
- Silverman M P and Lundgren D G. 1959. Studies on the chemotrophic iron bacterium Ferroobacillus ferrooxidans: An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell yield[J]. Journal of Bacteriology, 77 : 642~647.
- Singer P C and Stumm W. 1970. Acid mine drainage rate-determining step[J]. Science, 167 : 1 121~1 123.
- Tang Zhongli and Li Wenyuan. 1995. Jinchuan copper-nickel sulfide (platinum) metallogenic model and Geological Correlation[M]. Beijing: Geological Publishing House(in Chinese).
- Tributsch H. 1999. Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium IBS 99[J]. Elsevier, 51~60.
- Wang Ling, Liu Yuqiang, Lu Anhuai, *et al.* 2013. The characteristics of mineralogy and acid dissolution of Jinchuan nickel tailings[J]. Earth Science Frontiers, 20(3): 138~146(in Chinese).
- Wang Wuming, Lu Anhuai, Tao Weidong, *et al.* 2005. The dissolution of tailings in sulfuric acid in the Jinchuan copper and nickel mine[J]. Acta Petrologica Et Mineralogica, 24(6): 633~637(in Chinese).
- Wen Deqing, Wang Zhenghui and Wang Yushan. 2001. A study of the composition and the application of Jinchuan nickel ore flotation tailings[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 20(3): 198~202(in Chinese).

附中文参考文献

- 陈晓东. 2006. 金川选矿尾矿再选新技术研究[D]. 昆明: 昆明理工大学.
- 陈宇峰, 陆晓燕. 2004. 铜尾矿资源化的现状和展望[J]. 南通大学学报, 4 : 60~62.
- 李娟, 陆建军, 陆现彩, 等. 2009. 氧化亚铁硫杆菌氧化黄铜矿的实验研究[J]. 南京大学学报, 45(2): 315~322.
- 廖梦霞, 邓天龙. 2003. 硫化矿生物湿法冶金技术现状与展望[J]. 四川有色金属, 3 : 33~35.
- 汤中立, 李文渊. 1995. 金川铜镍硫化物(含铂)矿床成矿模式及地质对比[M]. 北京: 地质出版社.
- 王玲, 刘玉强, 鲁安怀, 等. 2013. 金川镍矿尾矿砂矿物组成特征与酸溶特性研究[J]. 地学前缘, 20(3): 138~146.
- 王武名, 鲁安怀, 陶维东, 等. 2005. 金川铜镍矿床尾矿砂酸溶性实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 24(6): 633~637.
- 温德清, 王正辉, 王玉山. 2001. 金川镍矿浮选尾矿的物质组成及开发应用研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 20(3): 198~202.