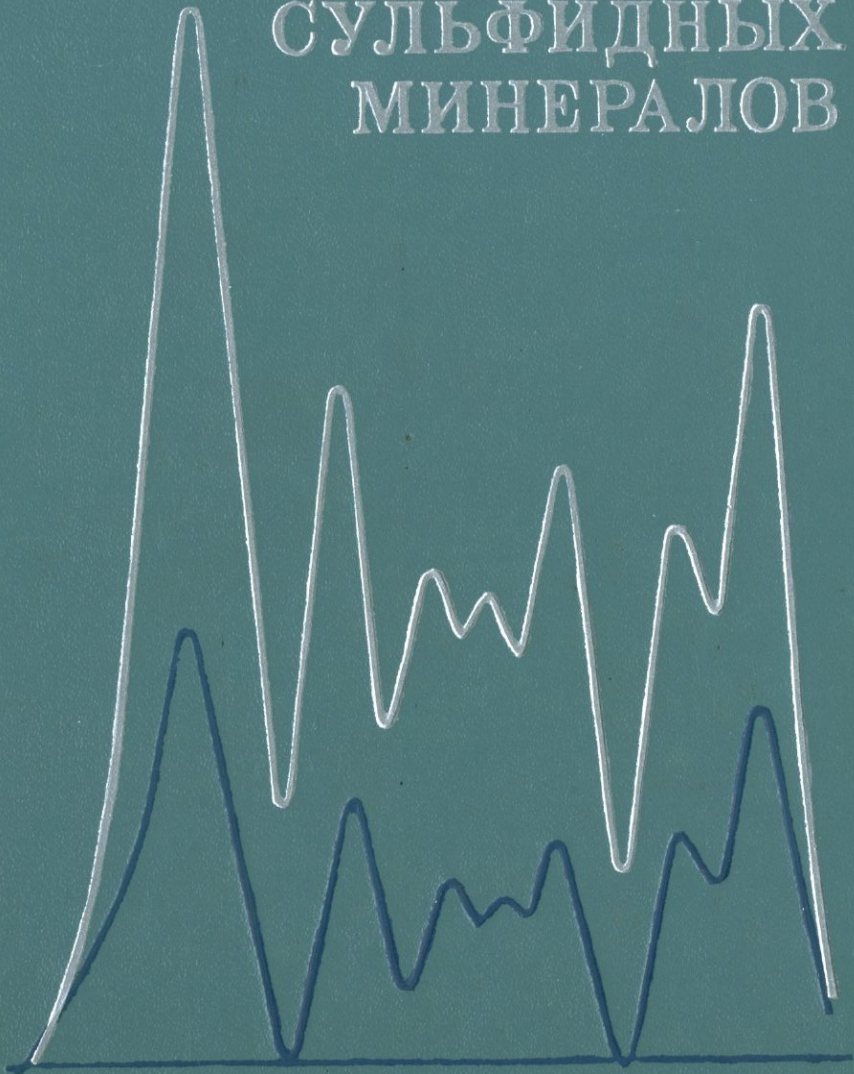


В. Г. КУЛЕВАКИН

БАКТЕРИАЛЬНОЕ  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ  
СУЛЬФИДНЫХ  
МИНЕРАЛОВ



АКАДЕМИЯ НАУК СССР  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
ИНСТИТУТ ПОЧВОВЕДЕНИЯ И АГРОХИМИИ

В. Г. КУЛЕБАКИН

БАКТЕРИАЛЬНОЕ  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ  
СУЛЬФИДНЫХ  
МИНЕРАЛОВ

Ответственный редактор  
д-р биол. наук *С. С. Трофимов*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
Новосибирск • 1978

**Бактериальное выщелачивание сульфидных минералов. Кулебакин В. Г. Новосибирск, «Наука», 1978, 264 с.**

В монографии приведены результаты экспериментальных исследований по бактериальному выщелачиванию сульфидов Fe, As, Cu, Zn, Bi, Mo, Ni и Pb, предварительно механически активированных. Впервые показана возможность микробиологического окисления хизлевудита, талнахита и кубанита. Сопоставлено поведение полиморфных модификаций сульфидов меди и железа — талнахита и халькопирита, пирита и марказита, а также клейофана и марматита, существенно различающихся по содержанию Zn, изоморфно замещенного Fe. Показано влияние адаптации бактерий к арсенопириту и мышьяксодержащему концентрату на скорость и полноту извлечения из них As. Исследована динамика потребления O<sub>2</sub> бактериями при контакте их с минеральными частицами, имеющими большой диапазон удельной поверхности. Изучен характер минералогических преобразований при воздействии тионовых бактерий на монолитные и измельченные сульфиды.

Книга представляет интерес для специалистов в области промышленной микробиологии, геохимии, гидрометаллургии и обогащения полезных ископаемых, геологии и минералогии.

21005—765  
К 055(02)—78 789—78

© Издательство «Наука», 1978.

К настоящему времени достигнуты определенные успехи в развитии бактериального выщелачивания медных, урановых, оловянных и некоторых других концентратов, руд и промпродуктов. Разработаны технологические схемы бактериального подземного выщелачивания меди непосредственно из рудного тела, урана — из уже выработанных рудников с целью его дополнительного извлечения; получены положительные результаты в отношении возможности применения *Th. ferrooxidans* для удаления мышьяка из оловосодержащих и золотосодержащих продуктов. Некоторые авторы установили, что тионовые бактерии могут ускорять выщелачивание сульфидных минералов и сложных продуктов, содержащих цинк, никель, сурьму, свинец, висмут, кобальт и другие элементы.

Исследования по бактериальному выщелачиванию получили развитие во многих странах мира: Канаде, США, СССР, Австралии, Югославии и др. В СССР подобные работы ведутся в лаборатории по изучению геологической деятельности микроорганизмов Института микробиологии АН СССР, лаборатории рудной микробиологии Уральского научно-исследовательского и проектного института медной промышленности, лаборатории обогащения Московского института стали и сплавов, в Институте микробиологии и вирусологии АН КазССР, в Иркутском институте редких металлов и в некоторых других организациях.

Задача нашего исследования — изучение процесса бактериального выщелачивания применительно к минералам и рудам, представляющим не только теоретический, но и практический интерес. Особое внимание уделяется кристаллоструктурным свойствам минералов, во многом определяющих химические превращения сульфидов при воздействии на них тионовых бактерий. Изучено микробиологическое выщелачивание фракций арсенипирита, халькопирита, талнахита, клейофана, марматита, других минералов этого класса, а также и оловянно-мышьяковистых продуктов в широком диапазоне величин их удельной поверхности. Впервые проведены эксперименты по бактериальному выщелачи-

ванию сульфидных продуктов, подвергнутых сверхтонкому измельчению,—новому и прогрессивному направлению в переработке руд. Использование предварительной механохимической подготовки сульфидных минералов и сложных продуктов перед бактериальным выщелачиванием открывает широкие возможности для интенсификации этого метода и, по нашему мнению, будет способствовать расширению промышленного использования тионовых бактерий *Th. ferrooxidans* для переработки руд цветных металлов.

Значительную часть сульфидных минералов автору любезно предоставили в Институте геологии и геофизики СО АН СССР и его музее. Выделение минералов и их измельчение в стержневой и планетарной мельницах выполнено в Институте геологии и геофизики СО АН СССР, опыты по выщелачиванию с использованием аппарата для встряхивания — на новосибирском заводе «Медицинские препараты» и в Биологическом институте СО АН СССР, манометрические исследования — в Новосибирском институте советской кооперативной торговли, анализы — в Институте почвоведения и агрохимии СО АН СССР, Институте геологии и геофизики СО АН СССР и в ЦНИИОлове. Автор глубоко признателен зав. лабораторией рекультивации почв Института почвоведения и агрохимии СО АН СССР д-ру биол. наук С. С. Трофимову, зав. лабораторией микробиологии почв этого же института д-ру биол. наук И. Л. Клевенской, зав. лабораторией иммунной генетики СибНИИПТиЖа СО ВАСХНИЛ канд. биол. наук Н. О. Суховой — за полезные советы; зав. отделом общепланетарных лабораторий Института геологии и геофизики СО АН СССР канд. техн. наук Т. С. Юсупову и его коллегам — за методическую помощь при подготовке минералов; В. И. Суслову — за оформление иллюстративных материалов.

## РОЛЬ БАКТЕРИЙ В ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИИ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ  
О ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ БАКТЕРИЙ  
ЗОНЫ СУЛЬФИДНЫХ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ  
И ИХ ВИДОВОМ СОСТАВЕ.  
БИОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ  
*THIOBACILLUS FERROOXIDANS*

Окисление сульфидов в природе — весьма распространенный процесс (Смирнов, 1955; Росляков, 1970), который, однако, более правильно назвать биогеохимическим, так как участие микроорганизмов в нем доказано (Colmer, Hinkle, 1947; Кузнецов, 1959, 1961; Кузнецов, Иванов, Ляликова, 1962; Соколова, 1963; Соколова, Каравайко, 1964; Иванов, 1967). Наряду с рудообразующими бактериями, например сульфатредуцирующими, деятельность которых связана с образованием сульфидов (Miller, 1950; Butlin, Postage, 1953; Baas Becking, Moore, 1961; Silverman, Erlich, 1964; Temple, Le Roux, 1964), в микрофлоре последних широко представлены тионовые, окисляющие сульфиды и серу: *Th. ferrooxidans*, *Th. thiooxidans*, *Th. thioparus*, *Th. denitrificans*, *Th. neapolitanus*, *Th. thiocyanooxidans* (Leathen, McInture, Braley, 1958; Крамаренко, Призренова, 1961; Sutton, Corrick, 1963; Соколова, Каравайко, 1964; Каравайко, Авакян, 1971; Каравайко и др., 1973).

Роль микроорганизмов в геологических процессах выражается в разнообразных формах. Микроорганизмы участвуют в выветривании сульфидсодержащих (Иванов, Ляликова, Кузнецов, 1958) и других горных пород (Wagner, Schwartz, 1967а, б), в формировании и разрушении самородной (Butlin, Postage, 1953; Каравайко, 1959, 1961а, б, 1962; Иванов, 1961, 1964а, б; Соколова, Каравайко, 1962; Каравайко, Иванов, Померанц, 1963; Померанц, 1969) и вулканической серы (Иванов, Каравайко, 1966), влияют на состав рудничных и шахтных вод (Крамаренко, 1962; Крамаренко, Тебенькова, Призренова, 1962). С помощью некоторых микроорганизмов можно получать серу из пластов сульфидных вод серных и нефтяных промыслов (Соколова, 1960) и осуществлять поиски медных руд (Цю Юун-цин, Ван Да-чжэнь, 1964). *Th. ferrooxidans* активно окисляет сульфиды, *Th. thiooxidans* — элементарную серу и некоторые ее соединения, например тиосульфат, *Th. thiocyanooxidans* — элементарную серу и ионы  $S_4O_6^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $CNS^-$ , а *Th. neapolitanus*, кроме того, —  $Sb_2S_5$  (Каравайко, 1972; Каравайко, Мошнякова, 1974). Выделенные в зоне суль-

фидных месторождений бактерии *Leptospirillum ferrooxidans* nov. gen. sp. (Маркосян, 1972) окисляют только железо, *Stibiobacter* gen. N.— $Sb_2O_2$  до  $SbO_4$  (Ляликова, 1972), а совместно с *Th. ferrooxidans* — сурьму антимонита до 5-валентного состояния (Ляликова, Шлаин, Трофимов, 1974), *Th. «у»* — элементарную серу,  $S_2O_3^{2-}$ , галенит, висмутит, антимонит (Ляликова, 1967). При воздействии *Th. ferrooxidans* и *Th. «у»* на последний образуется сенармонтит (Ляликова, Шлаин, 1969). Некоторые гетеротрофные формы микроорганизмов, обитающие на месторождениях, участвуют в превращениях и миграции золота (Жуков, 1966; Парес, 1968; Минеев, Черняк, Семенова, 1972; Коробушкина, Черняк, Минеев, 1974). Данные о биохимическом характере образования комплексов золота с участием аминокислот, белков, пептидов и нуклеиновых кислот содержатся в последних работах (Коробушкина, Минеев, Черняк, 1973; Коробушкина, Черняк, Минеев, 1974; Коробушкина, 1975; Коробушкина, Минеев, Прадед, 1976).

Из всех названных видов исследования проводятся в основном с *Th. ferrooxidans*, так как они наиболее активно окисляют сульфиды.

*Th. ferrooxidans* — литотрофы\* (Заварзин, 1972). Это грамотрицательные неспорообразующие бактерии порядка *Pseudomonadales*, имеющие форму палочек размером 0,7—1,7 мкм в длину и 0,3—0,4 мкм в ширину. Двигаются при помощи полярного жгутика. Из органических веществ спирты замедляют окисление бактериями *Th. ferrooxidans* элементарной серы пропорционально длине их углеродной цепи (Tuovinen, Nimela, Gullenberg, 1971), а глюкоза, кроме того, —  $Fe^{2+}$  и фиксирование  $CO_2$  (Silverman, 1967). Жирные кислоты с длинной цепью не влияют на этот показатель. Коэффициент использования свободной энергии культуры *Th. ferrooxidans* двухсуточного возраста при окислении железа составляет 34% (Заварзин, 1964). По мере старения ее он значительно уменьшается (Ляликова, 1958). Клеточная стенка бактерий волнистая и снаружи покрыта слоем слизи. По данным электронноскопических исследований (Авакин, Каравайко, 1970), она состоит из трех осмиефильных и трех осмиефобных слоев. Мембранные структуры двух типов выполняют функцию выделения серы из клетки. Они строго ориентированы друг к другу мембранными частицами. В протоплазме много структурных включений различной электронной плотности, природа и назначение которых до сих пор не определены. В делении клеток участвуют как клеточные стенки и цитоплазматическая мембрана, образуя

---

\* В последнее время получены отдельные штаммы *Th. ferrooxidans*, способные развиваться в присутствии органических компонентов питательной среды, например глюкозы, и утратившие  $Fe$ -окисляющую способность (Gaidariev, Groudev, Genchev, 1975).

щие перетяжки, так и цепочки из 6—7 клеток, находящиеся на разных стадиях деления (Каравайко, Авакян, 1970).

В литературе приведены также данные об особенностях обмена веществ тионовых бактерий, в частности *Th. ferrooxidans*, связанных с хемоавтотрофным типом их питания\* (Лис, 1958; Ляликова, 1958, 1959, 1968; Razzell, Trussell, 1963; Соколова, Каравайко, 1964; Trussell, Duncan, Walden, 1964; Trussell, Walden, Duncan, 1964; Лисенкова, Лозинов, 1966; Coran, Duncan, Walden, 1969; Tabita, Lundgren, 1971а, б; Tuovinen, Nimela, Gyllenberg, 1971; Заварзин, 1972; Каравайко, Мошнякова, 1971; Каравайко, 1972; Luchterowa, 1973). Отмечена независимость метаболизма *Th. ferrooxidans* по Fe и S, а следовательно, скорости окисления железа при уменьшении концентрации CO<sub>2</sub> в среде (Заварзин, 1964). Для выделения и количественного учета *Th. ferrooxidans* кроме жидкой минеральной питательной среды 9К применяются гелевые пластинки, пропитанные ею (Лаптева, Крючков, Голомзик, 1971).

В экологическом отношении *Th. ferrooxidans* — вид с весьма широким ареалом распространения. Он характерен для сульфидных месторождений как жаркой зоны, так и холодного пояса, например Кольского полуострова (Ляликова, 1961б, 1966; Ляликова, Соколова, 1965; Гольбрайт, 1968б, 1970а, б, в, г; Каравайко, Мошнякова, 1972), для непосредственно рудных тел, отвалов обогатительных фабрик цветной металлургии и угольных разработок, содержащих пирит (Малахова, Коваленко, 1969, 1970; Зайцев, 1970а, б; Кондрашина, Бабусенко, Энкер, 1970). Встречаются они как на поверхности, так и на значительных глубинах, например на горизонте одного из рудников 550—580 м, воды которого характеризуются высоким rH<sub>2</sub>, низким рН и хорошо выраженной зоной окисления (Малахова, Коваленко, 1970). В месторождениях сульфидных руд, воды которых имеют нейтральный или щелочной рН, места обитания *Th. ferrooxidans* локализованы зоной окисления руды (Малахова, Коваленко, 1969). Широко распространены тионовые бактерии в шахтных и подземных водах (Colmer, Hinkle, 1947; Colmer, Temple, Hinkle, 1950; Смирнов, 1963, 1965; Ehrlich, 1963; Хорошавин, Зайцева, Катаева, 1969; Абдрашитова и др., 1972), причем активность *Th. ferrooxidans* в наибольшей мере проявляется, если последние связаны с сульфидным оруденением (Гирфанова и др., 1967). Известно, что рудничные воды характеризуются небольшим рН, что обусловлено присутствием пирита, входящего в состав угольных и рудных месторождений, и деятельностью бактерий, в результате которой этот показатель может быть равным двум и меньше (Баас Беккинг, Каплан, Мур, 1963). В условиях низких температур, а также в зоне месторождений, рудничные воды которых

---

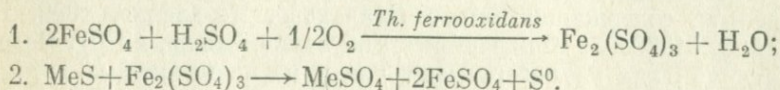
\* Недавно предпринята попытка изучения непосредственного контакта микроорганизмов с частицами (Brierley, 1973).

нейтральны или щелочные, численность *Th. ferrooxidans* составляет не более  $10^2$  клеток на 1 г руды (Ляликова, 19616).

Обнаружены тионовые бактерии также и в поровых растворах (Удодов, 1971; Удодов, Чугунова, Шамолин, 1975).

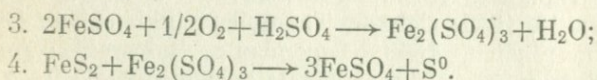
### БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ ИЗ СУЛЬФИДОВ, СУЛЬФИДНЫХ РУД И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

В гидрометаллургии медных, урановых и редкометалльных руд могут быть применены водные растворы  $\text{FeCl}_3$ , тиосульфатов,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Lorbach, 1972). При разрушении сульфидов раствором  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $\text{Fe}^{3+}$  переходит в  $\text{Fe}^{2+}$ . Так как последний в области низких значений pH почти не окисляется, выщелачивание сульфидов прекращается (Иванов, Нагирняк, 1962). Таким образом, сульфидные минералы являются восстановителями  $\text{Fe}^{3+}$ . Роль *Th. ferrooxidans* заключается в окислении  $\text{Fe}^{2+}$ , образующегося при взаимодействии  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  с  $\text{MeS}$ , до  $\text{Fe}^{3+}$ , в результате чего растворение сульфида продолжается. Химическая сущность процесса с участием бактерий видна из следующих реакций:

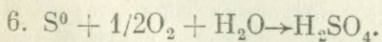
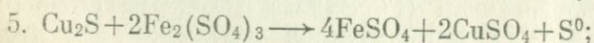


Конкретно для богатого (пирита) и более бедных серой сульфидов, например халькозина, халькопирита, ковеллина, сфалерита и некоторых других, выщелачивание протекает следующим образом.

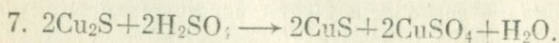
Окисление пирита (Черняк, Минеев, 1965; Stumm-Zollinger, 1972):



Окисление халькозина (Sutton, Corrick, 1963):

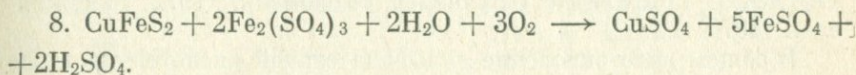


Таким образом, *Th. ferrooxidans* способствует накоплению в растворах сульфат-аниона, при этом образуются растворимые сульфаты (Черняк, Минеев, 1965) и серная кислота, которая взаимодействует, например, с халькозином по реакции

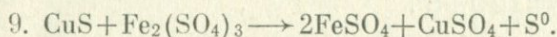


При выщелачивании халькозина крупностью 200 меш при  $\text{pH}=2, 3$  молярное отношение извлеченной меди к поглощенному кислороду составило 2,0. Кофактором ферментативной реакции окисления  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{2+}$  является  $\text{Fe}^{2+}$  (Imai Kazutami e. a., 1973).

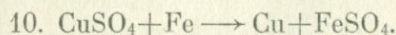
Окисление халькопирита (Иванов, Нагирняк, Степанов, 1961):



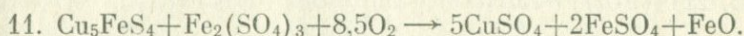
Окисление ковеллина (Кузнецов, 1968; Norman, Le Roux, 1969):



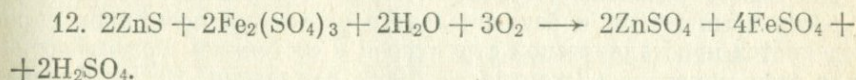
Образующийся сульфат меди цементируется, а растворы регенерируются *Th. ferrooxidans* (см. реакцию 1) и вновь поступают на выщелачивание (Полькин, Адамов, 1975):



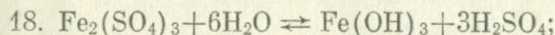
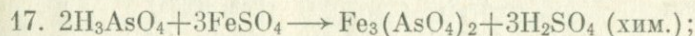
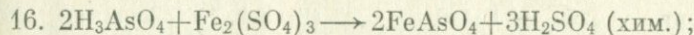
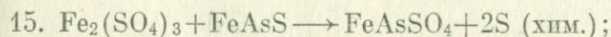
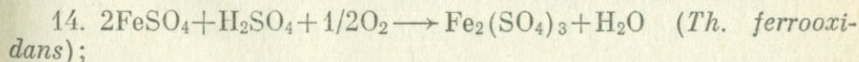
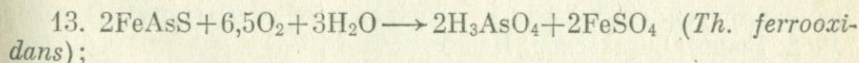
Окисление борнита (Brierley, 1973):



Окисление сфалерита (Иванов, Нагирняк, Степанов, 1961):



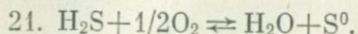
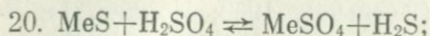
Окисление арсенопирита (Полькин и др., 1969; Кулебакин и др., 1974; Адамов, Панин, 1974):



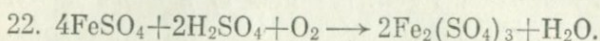
Из реакций (13—19) видно, что продуктами разложения арсенопирита (реакция 13) являются мышьяковая кислота  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  и сульфат закиси железа  $\text{FeSO}_4$ , окисляемый бактериями (реакция 14) до сульфата окиси железа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Далее окисление носит химический характер (реакция 15). Взаимодействие в

растворе ионов двух- и трехвалентного железа с анионами  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  приводит к образованию осаждающихся арсенатов железа (реакция 16), которые после обработки 0,2 н.  $\text{HCl}$  гидролизуются (реакция 19). *Th. ferrooxidans*, таким образом, окисляют арсеноспирит как непосредственно, так и с помощью  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (Каравайко, Кузнецов, Голомзик, 1972; Таужнянская, 1970).

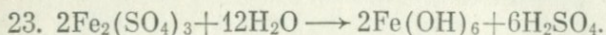
В общем виде окисление сульфида серной кислотой протекает в следующей последовательности (Торма, 1971):



При окислении  $\text{FeSO}_4$  до  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  среда несколько подщелачивается в результате потребления двух молекул серной кислоты:



Однако вследствие наступающего гидролиза серной кислоты образуется на 4 молекулы больше, чем было израсходовано:



Таким образом, *Th. ferrooxidans* создают благоприятную среду для своего развития (Кузнецов, Иванов, Ляликова, 1962). Скорость химического и бактериального окисления сульфидов определяется кристаллической структурой и состоянием поверхностного слоя минерала (Джантуреев, 1968; Кулебакин, 1975д; Кулебакин, Рябов, 1976; Кулебакин, Федоров, Жаркова, 1976), целостностью его решетки (Кулебакин, 1975в; Кулебакин, Юсупов, 1976). Данные о строении кристаллической решетки большинства сульфидов приведены в специальной литературе (Рамдор, 1962; Бокий, Загальская, Победимская, 1964).

К настоящему времени установлено, что бактерии *Th. ferrooxidans* способны в той или иной степени воздействовать на сульфиды:

Антимонит	— $\text{Sb}_2\text{S}_3$	(Ляликова, 1966)
Арсеноспирит	— $\text{FeAsS}$	(Ehrlich, 1964; Ляликова, 1966)
Аурипигмент	— $\text{As}_2\text{S}_3$	(Ehrlich, 1963a)
Борнит	— $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$	(Bryner e. a., 1954)
Бравонт *	— $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$	
Виоларит *	— $\text{NiFeS}_4$	
Висмутин	— $\text{Bi}_2\text{S}_3$	(Mizoguchi e. a., 1970; Батырбекова, 1973)
Галенит *	— $\text{PbS}$	

\* Сведения приведены в работах Н. Н. Ляликовой (1966, 1970) и Г. И. Каравайко, С. И. Кузнецова, А. И. Голомзика (1972).

Геокранит	— $Pb_5(Sb, As)S_8$	(Каравайко и др., 1970)
Гринокит	— $CdS$	(Brisette, Champagne, Jutras, 1971)
Клейофан	— $ZnS$	(Trussell, Duncan, Walden, 1964)
Кобальтин	— $CoAsS$	(Ляликова, 1966)
Ковеллин	— $CuS$	(Bryner e. a., 1954)
Марказит *	— $FeS_2$	
Марматит	— $(Zn, Fe)S$	(Trussell, Duncan, Walden, 1964)
Миллерит	— $NiS$	(Torma, Legault, 1973)
Молибденит	— $MoS_2$	(Bryner, Anderson, 1957; Bhardu, Reynolds, Roman, 1965)
Пентландит	— $(Ni, Fe)_9S_8$	(Torma, Legault, 1973)
Пирит	— $FeS_2$	(Bryner e. a., 1954)
Пирротин	— $Fe_xS_{x+1}$	(Ляликова, 1966)
Полидимит	— $Ni_3S_4$	(Ляликова, 1966)
Реальгар	— $AsS$	(Ehrlich, 1964; Ляликова, 1966)
Станнин *	— $Cu_2FeSnS_4$	(Duncan, Trussell, Walden, 1966)
Талнахит	— $CuFeS_{1,8}$	(Кулебакин, 1975д)
Тетраэдрит	— $Cu_8Sb_2S_7$	(Bryner e. a., 1954)
Халькозин	— $Cu_2S$	(Bryner e. a., 1954)
Халькопирит	— $CuFeS_2$	(Bryner e. a., 1954)
Энардит *	— $Cu_3AsS_4$	(Ehrlich, 1964)

### Бактериальное выщелачивание меди из медных минералов и сложных продуктов

Медные сульфиды в природных условиях при контакте с водными растворами постепенно окисляются (Смирнов, 1955; Листова, Бондаренко, 1969). Технологические схемы в области гидрометаллургии постоянно совершенствуются, что позволяет значительно ускорить химическое выщелачивание металлов, в том числе и меди (Матыскин, 1967; Орлов, 1971; Пауэр, 1971). Интенсификация ее извлечения из руд достигается также при использовании *Th. ferrooxidans*.

Микробиологическое выщелачивание медных минералов довольно хорошо исследовано (Иванов, Нагирняк, Степанов, 1961; Иванов, Нагирняк, 1962; Razzell, Trussell, 1963; Sutton, Corrick, 1963; Duncan, Trussell, Walden, 1964; Duncan, Walden, Trussell, 1966; Lange, 1966; Гольбрайт, 1968а; Bruynesteyn, Duncan, 1971; Torma, Legault, 1973). Американская фирма «Кеннекот Коппер К<sup>о</sup>», запатентовав в 1958 г. процесс бактериального выщелачивания меди, на следующий год провела полупромышленные испытания по извлечению ее из отвалов (Wesnes, 1960). После 56 дней перколяции из халькопирита было извлечено 23,7% меди, из ковеллина — 56,3, из борнита — 28,9% (Sutton, Corrick, 1963).

Из халькопиритовой руды последняя извлекалась быстрее, чем из чистого халькопирита; при выщелачивании разных образцов результаты варьировали от 60 до 90% (Lange, 1966). Скорость и полнота извлечения меди из халькопирита зависит от размера его частиц и достигает  $200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Bruynesteyn, Duncan, 1971). Халькопирит, ковеллин и пирит в присутствии *Th. ferrooxidans* окисляются не только через регенерируемое ими сернокислородное железное, но и непосредственно (Иванов, Нагирияк, 1962; Гайдаржиев, Грудев, 1973; Gaidarjiev, Groudev, Genchev, 1975; Stirkov e. a., 1975). Содержание  $\text{Fe}^{3+}$  в бактериальном растворе не ускоряет извлечения меди из халькопирита (Stirkov e. a., 1975).

В течение 7—8 лет (с 1962 по 1969 г.) скорость извлечения меди из халькопирита в процессе бактериального выщелачивания возросла с 20 до  $500 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Bruynesteyn, Duncan, 1971). Она может быть повышена за счет измельчения этого минерала, а также обеспечения сильного перемешивания пульпы. Так, если при циркуляции раствора через фильтры и применений стационарных плоских сосудов за 60 дней выщелочено соответственно 26 и 40% меди, то в варианте с вибрацией — 100% через 30 сут, при дальнейшем усовершенствовании этого метода — 90% за 3 сут, а полное — за 9 сут (Митрофанов, Новин, Курочкина, 1970; Torma, Legault, 1973). При встряхивании пульпы, содержащей халькопирит, на качалке в бактериальном опыте извлекается меди в 11 раз больше, чем в контроле (Полькин, Таужнянская, 1968). Извлечение ее значительно возрастает по сравнению с химическим выщелачиванием, и при применении *Th. ferrooxidans*, выделенных из поровых растворов, за 14 сут оно составило соответственно 150 и 5 мг/л (Удодов, 1971). Особенностью опытов по бактериальному выщелачиванию халькопирита является то, что извлечение меди из этого минерала как при статическом режиме, так и при встряхивании на качалке и при перемешивании в чанах составляет всего 50—60%. Доизмельчение твердых остатков после выщелачивания позволяет получать дополнительное количество меди (Bruynesteyn, Duncan, 1971).

Из халькозина при температуре  $35^\circ\text{C}$  около 50% меди переходит в жидкую фазу в течение первых суток, остальная часть — через 24 дня. Скорость растворения минерала бактериями мало зависит от его крупности и концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в выщелачивающем растворе (Иванов, Степанов, 1960). По другим данным (Imai Kazutami e. a., 1973), извлечение меди из фракции халькозина (200 меш) при повышении в последнем концентрации  $\text{Fe}^{3+}$  увеличивается. Это подтверждается и результатами исследований болгарских авторов (Stirkov e. a., 1975) — из фракции минерала крупностью 3 мм за 105 дней в бактериальном варианте опыта без железа извлечено меди 32,07%, а при содержании его 1; 2,5; 5 г/л — соответственно 53,52; 63,61 и 75,87%. В контрольном варианте опыта при добавлении 2%-ного антисептика (тимола)

за это же время при отсутствии в выщелачивающем растворе  $Fe^{3+}$  извлечено меди 12,11%, а при его содержании 2,5 г/л — 42,11%. Такая химическая активность халькозина по сравнению с другими медными сульфидами, вероятно, объясняется тем, что он является вторичным минералом. В минеральных остатках после опытов обнаружены дигенит ( $Cu_9S_5$ ) и ковеллин ( $CuS$ ), что свидетельствует о полном разрушении структуры  $Cu_2S$  (Nielsen, Beck, 1972).

Бактериальное выщелачивание медных сульфидов все шире изучается с целью определения возможности его практического применения для извлечения меди из руд и концентратов (Ляликова, 1960; Степанов, Иванов, Нагирняк, 1960; Иванов, 1962б; Голомзик, Нагирняк, 1964а, б, в, 1965; de Cuurer 1963; Голомзик, Иванов, 1965б; Голомзик, Каравайко, Филипенко, 1965, 1967; Голомзик и др., 1965; Степанов и др., 1965; Каравайко, 1966, 1968а, б; Каравайко, Голомзик, Филипенко, 1967; Голомзик, 1968; Агафонова, Классен, Мартьянов, 1970; Гольбрайт, Илялетдинов, 1970; Купер, 1971; Пауэр, 1971; Гольбрайт, 1973; Jennings, Tagassoff, Ford, 1973; Голомзик и др., 1974), бедных и забалансовых медных руд и хвостов обогащения (Голомзик, Агафонова, 1967; Степанов и др., 1968; Камалов, Крейнс, Илялетдинов, 1969; Каравайко, Мубаракова, 1969; Камалов, 1970; Кондрашина, Боготонова, 1970; Станчев и др., 1972). В институте Унипромедь исследования бактериального выщелачивания медных сульфидных продуктов находятся в стадии полупромышленного освоения (Голомзик и др., 1974), а в Институте микробиологии и вирусологии АН КазССР — в стадии укрупненных опытов (Илялетдинов, Новомлинцев, Гольбрайт, 1971; Илялетдинов, Крейнс, Камалов, 1973). В полупромышленных испытаниях в Болгарии (Stirkov e, a., 1975) навеска медьсодержащих продуктов, подвергаемых бактериальному выщелачиванию, составила 50 кг. В промышленных условиях прибыль уже в первый год равнялась 300%. За 111 суток в процессе микробиологической переработки медноколчеданного отвала весом 189 т с исходным содержанием меди 0,1—0,4% ее извлечено 10,4 т. Через 20 дней после начала выщелачивания суточное извлечение меди составляло примерно 180 кг (Beranek, Tomasek, 1975).

### Бактериальное выщелачивание железа из пирита

Механизм бактериального выщелачивания пирита достаточно хорошо изучен (Silverman, 1967; Stumm-Zollinger, 1972). Следует отметить, что при микробиологической обработке  $FeS_2$  число клеток, адсорбирующихся на его частицах, примерно в 6 раз превышает таковое в растворе (Le Roux, North, Wilson, 1973). Иссле-

дованиями природного пирита при отдельном и совместном инокулировании *Th. ferrooxidans* и *Th. thiooxidans* установлено, что первые ускоряют процесс более чем в 2 раза, в то время как вторые практически на минерал не влияют. Тем не менее при смешанной инокуляции выщелачивающей среды скорость извлечения железа была наибольшей. *Th. thiooxidans*, вероятно, окисляют на поверхности пирита коллоидную серу, являющуюся продуктом его взаимодействия с сульфатом окиси железа, обеспечивая непрерывный доступ реагентов и клеток *Th. ferrooxidans* к еще непрореагировавшим частицам минерала (Иванов, Нагиряк, 1962).

Изучение воздействия пирита на скорость извлечения цинка и меди при выщелачивании сфалерита и халькопирита показало, что свойства этих минералов в данных условиях проявляются по-разному. Переход цинка в раствор из сфалерита был повышенным как в контрольном, так и в бактериальном опыте, а меди из халькопирита, наоборот, замедленным, что, возможно, связано с различными показателями электродвижущей силы, возникающей на границе двух минералов (Гольбрайт, 1968а).

Получаемая при микробиологическом выщелачивании пирита серная кислота может быть использована в кучном процессе переработки медных руд. При этом деятельность тионовых бактерий уменьшает избыточное накопление в растворах железа (Jennings, Tarassoff, Ford, 1973).

Практический интерес представляет бактериальное окисление пирита, входящего в состав углей, изучение которого было начато вскоре после открытия *Th. ferrooxidans* (Colmer, Temple, Hinkle, 1950; Leathen, McIntury, Braley, 1951). Последние обогащают уголь, выщелачивая в течение месяца до 20—25% содержащейся в нем пиритной серы (Ляликова, 1959). Этот процесс постоянно протекает в природе. Считают, что *Th. ferrooxidans* участвуют в саморазогревании пиритсодержащих руд, углей, а также вскрышных пород в отвалах (Зарубина, Ляликова, Шмук, 1959; Ляликова, 1961а).

Для более эффективного обессеривания угли следует измельчать до высвобождения пиритных зерен, подвергая их после этого воздействию бактерий (Capes e. a., 1973). Размер частиц минерала, начиная с которого они быстрее окисляются, составляет 10 мкм (Le Roux, North, Wilson, 1973).

Так как при микробиологическом выщелачивании пирита выщелачивающий раствор автоподкисляется, добавление серной кислоты излишне, что важно для разработки месторождений со значительным содержанием этого минерала (Кузнецов, Иванов, Ляликова, 1962). Эффективность разложения пирита природными штаммами *Th. ferrooxidans* заметно варьирует. Одни из них ускоряют этот процесс в 2,5 раза (Иванов, Нагиряк, 1962), другие — в 11—13 раз (Смирнов, 1963).

## Бактериальное выщелачивание мышьяка из арсенопирита и мышьяксодержащих продуктов

В последнее время арсенопирит привлекает пристальное внимание исследователей бактериального выщелачивания, так как многие руды, концентраты и промпродукты, подвергаемые пиро- и гидрометаллургической переработке, содержат его в качестве вредной примеси. Установлено (Ehrlich, 1964), что этот минерал может активно выщелачиваться *Th. ferrooxidans*, это же подтвердила и Н. Н. Ляликова (1966), в опытах которой за 80 сут в раствор переведено 940 мг/л мышьяка при его отсутствии в контроле, а также С. И. Полькин и З. А. Таужнянская (1968), по данным которых при активном встряхивании бактерии в 7 раз увеличивают скорость химического процесса. Эффективность микробиологического извлечения мышьяка из арсенопирита была раньше показана Г. И. Каравайко и др. (1970) и нами (Кулебакин и др., 1974). В присутствии бактерий из гравитационного концентрата с содержанием 22,9% мышьяка 98,4% этого элемента извлечено через 60 сут, а из флотационного концентрата (5,9% мышьяка) более 90% через 30 сут. В контрольных опытах получено соответственно 21 и 25% (Коростышевский, Архипова, Коган, 1967). При выщелачивании арсенопирита в условиях непрерывного встряхивания извлечение мышьяка значительно возросло — за 20 сут 5,65 и 1 г/л соответственно в бактериальном и контрольном опытах (Полькин и др., 1969, 1970; Таужнянская, 1970). Соотношение твердого (Т) к жидкому (Ж) в этих экспериментах составляло 1:50, рН — 2,2, температура — 28°C, число встряхиваний на качалке — 200 в минуту. На скорость процесса влияет состав исходных продуктов (Кулебакин, 1974).

Углубленные опыты по бактериальному выщелачиванию мышьяксодержащих продуктов в плотных пульпах показали, что за 10 сут из фракции концентрата углистых золотосодержащих руд 0,25+0,00 мм при соотношении Т:Ж=1:5 извлечено до 90% мышьяка и 60% железа (Камалов и др., 1973). По технологической схеме микробиологического обезмышьяковывания золотых и оловянно-медных мышьяковых продуктов в плотных пульпах с системой оборота выщелачивающих растворов (Полькин, Юдина, Панин, 1970; Полькин и др., 1973; Полькин, Лаптев, 1974) часть мышьяка из них удаляют предварительно методом флотации, окисленную медь — 0,5%-ным раствором серной кислоты. Выщелачивание с использованием *Th. ferrooxidans* осуществляют в пачуках при непрерывном перемешивании по прямо- или противоточной системе. Схемой предусмотрено выведение из растворов меди и мышьяка (Дятлов и др., 1970), 96% последнего удалось выщелочить за 4 сут. Предварительное выщелачивание медно-оловянно-мышьяковых продуктов *Th. ferrooxidans* делает возможным селективное разделение медных и оловянных минералов.

Эффективным средством ускорения обезмышьякования оловянных продуктов явилось предварительное сверхтонкое измельчение их перед бактериальным выщелачиванием (Кулебакин и др., 1974). Олово при этом остается в твердой фазе (Кулебакин, Юсупов, Кириллова, 1974).

### Бактериальное выщелачивание цинка из сфалерита

Для минералов группы сфалерита характерно изоморфное замещение в кристаллической решетке цинка железом, кадмием, марганцем, что в определенной мере обуславливает различие в их структуре (Лебедев, 1954; Рамдор, 1962; Константинов, 1963; Ковалев, 1972). Известно также, что водные кислые растворы, с которыми в природных условиях может переноситься цинк, содержат значительное его количество. При подщелачивании происходит резкое уменьшение в них равновесных концентраций этого элемента, что приводит к образованию сфалерита (Мелентьев, Иваненко, Памфилова, 1965). Необходимость учитывать эти физико-химические особенности сфалеритов при изучении их выщелачивания совершенно очевидна.

Работ по бактериальному выщелачиванию сфалерита сравнительно мало (Иванов, Нагирняк, Степанов, 1961; Гольбрайт, 1968а, 1973; Гольбрайт, Илялетдинов, 1970). Результаты исследования последних лет отражают зависимость скорости выщелачивания этого минерала не только от линейного размера частиц, но и от суммарной удельной поверхности. Максимальная скорость извлечения цинка из сфалерита составила  $590-640 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ . При насыщении выщелачивающего раствора  $\text{CO}_2$  (до 1%) для самой мелкой фракции она достигла  $1150 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Bruynesteun, Duncan, 1971; Torma, 1971; Torma e. a., 1972). Ранее отмечалось, что предварительное сверхтонкое измельчение марматита в водной среде в планетарной мельнице М-3, в результате которого была получена фракция с удельной поверхностью  $16 \text{ м}^2/\text{г}$ , позволило за 30 мин извлечь более 60% цинка (Кулебакин, 1975а). При концентрации цинка в выщелачивающем растворе 120 г/л, которая была достигнута, лучше применять электролиз. При этом, если продукты, подвергаемые микробиологическому выщелачиванию, содержат галенит, возможно металлургическое разделение цинка и свинца, так как последний в виде  $\text{PbSO}_4$  нерастворим (Bruynesteun, Duncan, 1971).

Из искусственного сфалерита при отсутствии в выщелачивающем растворе железа и  $\text{T}:\text{Ж}=8:100$  извлечено 81% цинка со скоростью  $590 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Torma, 1971). Извлечение цинка из фракции природного сфалерита крупностью 400 меш, содержащей 60,78% Zn, 33,23% S, 2,5% Fe, 1,79% Pb, 1,29% CaO, составило

517 мг·л<sup>-1</sup>·ч<sup>-1</sup> (Torma, Walden, Branion, 1970). При этом увеличение удельной поверхности от 1,37 (400 меш) до 6,04 м<sup>2</sup>/г при влажном измельчении и до 6,90 м<sup>2</sup>/г при сухом приводило лишь к незначительному повышению скорости извлечения цинка из концентрата в процессе бактериального выщелачивания при рН=2,3, температуре 35°C и Т:Ж=4:25.

Результаты исследования бактериального выщелачивания цинка из сфалеритов, значительно различающихся по его содержанию (66,4 и 50,6%), свидетельствуют о том, что марматит (50,6% Zn) окисляется *Th. ferrooxidans* во много раз активнее сравниваемого с ним маложелезистого минерала (клеюфана) как при введении поверхностно-активного вещества «Твин-20», так и без него. В то время как из марматита 87% Zn выщелочено через 10 сут, из клеюфана даже через 30 сут получено 11% (Trussell, Duncan, Walden, 1964).

При выщелачивании сфалерита штаммом *Th. ferrooxidans*, выделенным из поровых растворов, за 60 сут из фракции этого минерала 0,5 мм при навеске 5 г и соотношении Т:Ж=1:10 извлечено 4000 мг/л цинка, а в варианте без бактерий — только 270 мг/л (Удодов, 1971).

#### Бактериальное выщелачивание сурьмы из антимонита

Исследования по бактериальному выщелачиванию антимонита проводились в основном Н. Н. Ляликовой (1966). По ее данным, при воздействии на этот минерал *Th. ferrooxidans* за 40 сут в раствор перешло 1084 мг/л сурьмы, в то время как в контрольном опыте — 393 мг/л. Выделенная Н. Н. Ляликовой (1967) культура бактерий *Th. «y»* способна окислять антимонит в слабощелочных условиях. При бактериальном выщелачивании минерала образуются сенармонтит (Ляликова, Шлаин, 1969) и валентинит (Ляликова и др., 1972).

#### Бактериальное выщелачивание молибдена из молибденита и сложных молибденовых продуктов

При бактериальном выщелачивании молибденита необходимо адаптировать *Th. ferrooxidans* к молибдену, так как природные штаммы выдерживают его в концентрации, не превышающей 6—10 мг/л. Особенность поведения этого минерала — образование практически нерастворимых комплексов молибдена с катионами железа, кальция, алюминия и других элементов при величине рН выщелачивающего раствора 2,5. Поэтому адаптировать *Th. ferro-*

*oxidans* следует не только по отношению к молибдену, но и к более кислым средам (до  $\text{pH}=4,0$ ), так как только тогда предотвращается образование нерастворимых комплексов (Bharry, Reynolds, Roman, 1965).

Положительные результаты по бактериальному выщелачиванию молибдена, полученные в США, позволили разработать способ извлечения этого элемента из сульфидных, сульфидно-окисленных руд и молибденита (Razzell, 1962). За период несколько более двух месяцев *Th. ferrooxidans* увеличивали скорость извлечения молибдена в 5,1 раза (Bharry, Reynolds, Roman, 1965). В присутствии пирита увеличение было 29-кратным по сравнению со стерильным контролем. При перколяционном выщелачивании молибденовой руды крупностью 60 меш, содержащей 0,55% меди, через 8 недель 81% ее перешел в раствор, после чего началось окисление молибденита. Через 17 недель в раствор перешло 97,5% меди, причем ее концентрация до 75 мг/л не влияла на последующее окисление молибденита. Сведения о разработанном на основе этих результатов методе бактериальной доводки молибденового концентрата приведены в обзоре В. И. Иванова и Б. А. Степанова (1960).

На возможность окисления молибденита тионовыми бактериями указывает также К. П. Гродзинская (1966).

#### **Бактериальное выщелачивание никеля из полидимита**

Через 40 сут выщелачивания с помощью *Th. ferrooxidans* из навески полидимита весом 2,5 г в раствор извлечено 1000, а в контрольном опыте — 200 мг/л никеля (Ляликова, 1966).

#### **Бактериальное выщелачивание никеля из миллерита**

Миллерит, как природный (Razzell, 1962), так и искусственный, поддается воздействию *Th. ferrooxidans*. При окислении искусственного миллерита чистой культурой бактерий в случае полного отсутствия в выщелачивающем растворе железа и  $\text{T}:\text{Ж}=8:100$  извлечено 98% никеля со скоростью  $555 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$  (Торма, 1971).

#### **Бактериальное выщелачивание олова из станнина**

Станнин очень слабо окисляется *Th. ferrooxidans*. Извлечение олова при воздействии на него бактерий не превышало 12%, а в контрольном опыте — 4% (Duncan, Trussell, Walden, 1966).

## Бактериальное выщелачивание кобальта из кобальтина

По данным Н. Н. Ляликовой (1966), после 30 сут микробиологического выщелачивания указанного минерала концентрация кобальта в растворе составила 310 мг/л, в то время как в контроле — всего 4 мг/л.

## Бактериальное выщелачивание кобальта из искусственного сульфида кобальта

При обработке этого минерала бактериальным раствором, не содержащим железа, извлечено 86% кобальта со скоростью  $490 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$  (Торма, 1971).

## Бактериальное выщелачивание свинца из галенита

При бактериальном окислении смесей минералов, в состав которых входит галенит ( $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{PbS}$ ;  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{FeS}_2 + \text{PbS}$ ;  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{PbS} + \text{FeAsS}$ ), наряду с валентинитом образуется свинцовый минерал англезит  $\text{PbSO}_4$ . Полнота селективного выщелачивания галенитового концентрата зависит от степени растворимости солей металлов, являющихся компонентами концентрата. Осаждение соли железа и англезита на его частицах ведет к прекращению бактериального выщелачивания (Торма, Subramanian, 1974).

Кроме указанных минералов исследовались пирротин (Ляликова, 1966; Коростышевский, Архипова, Коган, 1967), висмутин (Mizoguchi e. a., 1970; Батырбекова, 1973), гринокит  $\text{Cds}$  (Brissette, Champagne, Jutras, 1971; Torma, Legault, 1973), энаргит (Ehrlich, 1964), сульфиды, содержащие редкие элементы — германий, таллий, галлий (Ляликова, Куликова, 1965, 1969), а также кобальтовые руды (Суурер де, 1964; Купер, 1971) и др.

## Бактериальное выщелачивание урана из урансодержащих сульфидных руд

Уран, вкрапленный в сульфиды, также можно извлекать при помощи бактерий (McGregor, 1966; Toombs, Janes, 1966). *Th. ferrooxidans* активнее воздействует на урановые руды, чем грибы и гетеротрофы (Ebner, Schwartz, 1974). При перколяционном бактериальном выщелачивании в лабораторных условиях через 67 сут извлечение урана составило 80% по сравнению с 10% в стерильном контроле, причем уменьшение размера кусков руды ускорило процесс (Fisher, 1966).

Урановые руды обрабатываются выщелачивающими растворами с участием *Th. ferrooxidans* как в подземных условиях, так и кучным способом (Trussell, 1964; McGregor, 1966; Lacerda de, 1967). Руда после воздействия бактерий разрушается, в результате чего выщелачивающие растворы подкисляются и обогащаются ураном, который концентрируется в ионообменных смолах, а растворы регенерируют с помощью *Th. ferrooxidans*.

В Канаде при проведении промышленных испытаний на урановых рудниках бактериальные растворы под давлением подавались в забой. После насыщения окислами урана они через зумпф поступали на поверхность (Trussell, 1964). Большие работы по промышленному выщелачиванию урановых руд с помощью тионовых бактерий проводятся в районе оз. Эллиот (Fisher, 1966; Harrison, Gow, Ivarson, 1966). В 1964 г. при внесении питательной среды 9К и при применении орошения в подземных условиях в присутствии *Th. ferrooxidans* извлечено 57,5 т окиси урана в виде раствора, содержащего 0,135 г/л урана. Эффективным оказалось добавление питательных веществ в сухом виде (Fisher, 1966). При ежемесячной добыче 5—5,5 т окиси урана стоимость 1 кг ее составила 58 центов. В летний период расходы на 1 кг  $U_3O_8$  уменьшались с 11,20 до 7,31 доллара, но зимой они несколько увеличились. Итоговая прибыль от реализации 1 кг уранового концентрата составила около 3,3 доллара (Trussell, 1964).

Работы по бактериальному выщелачиванию урановых руд проводятся в Канаде (Fisher, 1966; Harrison, Gow, Ivarson, 1966; Harrison, Gow, Hydhsen, 1966; McGregor, 1966; Toombs, Janes, 1966; Downes, 1967; Thunaes, 1967; McGregor, 1969; McCreehy, Harrison, Gow, 1969; Duncan, Bruynesteyn, 1971), Португалии (Lacerda de, 1967) и других странах (Шифрина, 1967; Кузнецова, 1970).

## ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ

При выборе оптимальных условий для процесса бактериального выщелачивания сульфидных продуктов (Крючков и др., 1970) надо иметь в виду, что на его скорость существенно влияют следующие факторы:

1. Размеры частиц минералов. Установлено, что скорость бактериального выщелачивания, например, халькопирита возрастает лишь при измельчении его до 400 меш. При более тонком помоле этот эффект отсутствует (Razzell, Trussell, 1963; Duncan, Trussell, Walden, 1966). Заметно увеличивается извлечение мышьяка и меди из фракции сульфидно-окисленного продукта (0,044 мм по сравнению с классами — 0,1+0,074 и — 0,074+0,044 мм; Полькин и др., 1969). Поскольку бактерии не в состоянии использовать субстрат внутри минеральных частичек до момента, пока наружный слой их не растворится, важное значение имеет величина поверх-

ности минерала на единицу объема выщелачивающего раствора (Torma, Walden, Branion 1970). Максимальная удельная поверхность искусственного сфалерита и халькопирита, которые подвергались действию бактерий, соответственно составляла 6,38 и 4,61 м<sup>2</sup>/г (Torma, Legault, 1973).

2. Соотношение Т : Ж. Одним из наиболее благоприятных показателей этого соотношения при выщелачивании арсенипирита и сложных мышьяксодержащих оловянных концентратов является 1 : 50 (Полькин и др., 1969; Таужнянская, 1970). При повышении плотности пульпы бактерии находятся в состоянии физиологического угнетения, поэтому появляется необходимость периодической или непрерывной смены выщелачивающих растворов свежими с целью удаления продуктов метаболизма и токсичных металлов. Адаптированные к более плотным пульпам *Th. ferrooxidans* могут активно извлекать компоненты сульфидов в раствор и при Т : Ж = 4 : 25 (Torma, Walden, Branion, 1970; Torma e. a., 1972) и при Т : Ж = 1 : 5 (Полькин и др., 1973).

3. Величина рН выщелачивающего раствора. Для большинства штаммов *Th. ferrooxidans* оптимальный рН является 2,0—2,5 (Иванов, Нагирняк, Степанов, 1961; Черняк, Минеев, 1966; Полькин, Таужнянская, 1968). В лабораторных условиях можно получать штаммы, активно функционирующие при рН культуральной жидкости 1,0. *Th. ferrooxidans* активны при Eh = 500—700 мВ (Каравайко, Мошнякова, 1972). По данным В. А. Крючкова и др. (1970), незначительное варьирование в границах оптимально подобранного диапазона рН мало влияет на окислительную активность *Th. ferrooxidans*.

4. Температура. Наиболее активно *Th. ferrooxidans* развиваются при 25—35° (Malouf, Prater, 1961; Razzell, Trussell, 1963; Голомзик, Нагирняк, 1964б). В то же время эти бактерии довольно свободно переносят низкие температуры. Так, после замораживания культуральной жидкости и последующего ее оттаивания они развивались нормально (Иванов, 1962а, б). При температуре 0—4°С суспензия *Th. ferrooxidans* в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с рН = 2,5 активна месяцами (Gaidarjiev, Groudev, Genchev, 1975). С повышением температуры развитие культуры замедляется, а при 45—50°С она погибает (Иванов, 1962а, б).

5. Состав питательной среды. Применяемые для культивирования *Th. ferrooxidans* варианты 9К содержат соль Мора, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Leathen, McInture, Braley, 1951; Leathen, Kinsel, Braley, 1956). В одну из модифицированных питательных сред добавляют карбамидфосфорную кислоту (O'Connor, Brierley, Bharu, 1972), в другую — поровые растворы коры выветривания с рН = 1,5—1,7, содержащие 30—70 г/л SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и 70—150 г/л железа (Удодов и др., 1973). Состав питательной среды существенно влияет на физиологическую активность бактерий. Недостаток или избыток того или иного компонента может угнетать *Th. ferrooxidans*. Так, при отсутствии со-

лей азота и фосфора скорость окисления ими  $Fe^{2+}$  в 2 раза меньше (Каравайко, Мошнякова, 1972). Большое влияние на выщелачивающую способность бактерий оказывает ионный состав растворов (Смирных, Крючков, Голомзик, 1973; Голомзик, Смирных, Крючков, 1974).

6. Применение поверхностно-активных веществ. Их ускоряющее воздействие показано рядом авторов (Duncan, Trussell, Walden, 1964). Скорость разрушения пирита возрастала при применении алкилсульфата натрия, изокислот и четвертичных солей аммония; арсенопирита — при использовании окисленного рисайкла, четвертичных солей аммония и алкилсульфосукцината натрия; антимонита — при действии алкилсульфата натрия (Черняк, Минеев, Семенова, 1968).

Кроме этих факторов на скорость бактериального выщелачивания сульфидов влияют следующие:

1) концентрация железа в растворе (Иванов, Нагирияк, Степанов, 1961; Каравайко, Голомзик, Филипенко, 1966; Каравайко, Мубаракова, 1969; Кулебакин, 1975а);

2) ультрафиолетовая часть солнечного света, губительно действующая на *Th. ferrooxidans* (Иванов, Степанов, 1960);

3) концентрация бактериальных клеток в выщелачивающем растворе (Stumm-Zollinger, 1972; Кулебакин, 1975б), возраст культуры и ее адаптация к кислотности среды и повышенным содержаниям ионов в растворе (Голомзик, Иванов, 1965а; Степанов и др., 1965; Черняк, Минеев, 1966; Камалов, 1972; Кулебакин, Лаптев, 1971; Кулебакин, 1975б);

4) наличие  $CO_2$  — источника углерода для *Th. ferrooxidans*, насыщение им выщелачивающих растворов (Bruynesteyn, Duncan, 1971; Тогма е. а., 1972), степень аэрации последних, а также парциальное давление  $O_2$  воздуха (Malouf, Prater, 1961; Польшкин и др., 1969; Гайдаржиев, Генчев, Грудев, 1972; Андреюк и др., 1973);

5) наличие в пульпе флотореагентов (Кулебакин, 1975 г);

6) степень трещиноватости рудного тела и длительность паузы между двумя очередными орошениями при подземном выщелачивании (Голомзик, Каравайко, Филипенко, 1965);

7) обработка магнитным полем бактериального раствора (Агафонова, Классен, Мартянов, 1969, 1970; Крючков, Голомзик, 1973);

8) удельная поверхность минералов (Тогма е. а., 1972; Кулебакин, 1975а, д);

9) особенности кристаллической структуры минералов и растворимость сульфатов металлов (Bruyer e. a., 1954; Bruyer, Anderson, 1957; Bruyer, Jameson, 1958; Ляликова, 1959, 1966; Sutton, Corrick, 1963; Черняк, Минеев, 1966; Duncan, Trussell, Walden, 1966).

Анализ литературных материалов свидетельствует о том, что бактериальное выщелачивание сульфидных минералов и сложных продуктов, в котором активно участвуют *Th. ferrooxidans*, весьма

широко распространено в природе и находит все большее применение в практической деятельности человека. Становление этого направления как самостоятельной отрасли металлургической промышленности — биометаллургии (Имшенецкий 1967; Malouf, Rgater, 1961, 1962; Ито Фукуо, 1962; Черняк, Минеев, Семенова, 1968; Каравайко и др., 1970; Malouf, 1972; Адамов, Панин, 1974; Путнынь, 1976) — стимулируется необходимостью предотвращения загрязнения атмосферы сернистым газом при пирометаллургической переработке сульфидных руд, так как очистка газов от соединений серы очень дорога (Sharma, 1972). На некоторых рудниках юго-запада США в течение суток при использовании *Th. ferrooxidans* получают до 2,5 т меди (Pinches, 1971).

Сведения о развитии рудной микробиологии приведены в работах обзорно-реферативного и экспериментального характера (Bruyer e. a., 1954; Bruyer, Anderson, 1957; Bruyer, Jameson, 1958; Simons, 1958; Кузнецов, 1959, 1961, 1968; Иванов, 1961; Ляликова, 1961а, 1966, 1968, 1970; Razzell, 1962; Кузнецов, Иванов, Ляликова, 1962; Голомзик, Нагирняк, 1964а, б, 1965; Каравайко, 1965, 1967, 1968а, б, 1970, 1972; Bharry, Reynolds, Roman, 1965; Lange, 1966; Калабин, 1967, 1969; Полькин, Таужвянская, 1967, 1968; Norman, Le Roux, 1969; Каравайко и др., 1970; Митрофанов, Новин, Курочкина, 1970; Gupta, Sant, 1970; Nabashi, 1970; Mishell, 1971; Trudinger, 1971; Каравайко, Кузнецов, Голомзик, 1972; Минеев, Черняк, Семенова, 1972; Lorbach, 1972; Tuovinen, Kelly, 1972, 1974; Нифонтов и др., 1973; Goni e. a. 1973; Полькин, Лаптев, 1974; Trudinger, 1975; Полькин, Адамов, 1975; Beranek, Tomasek, 1975; Wolf, 1975).

Таким образом, перспективность бактериального выщелачивания целого ряда продуктов, физико-химические особенности которых не позволяют перерабатывать их при помощи существующих технологических схем, несомненна. Более всего это относится к тонковкрапленным сульфидным рудам и концентратам, к забалансовым рудам, шламам, хвостам обогащения и т. п.

## ЗАДАЧИ, ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Бактериальный метод переработки сульфидных руд как экономически целесообразный уже начал находить промышленное применение. Однако удельный вес этого способа в цветной металлургии пока невелик, что объясняется его длительностью и низкой эффективностью по отношению к тонковкрапленным и упорным рудам. *Th. ferrooxidans* могут быть также индикаторами для обнаружения редкометалльных сульфидов на месторождениях (Крамаренко, Тебенькова, Призренова, 1962).

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ

В опубликованных работах по изучению влияния удельной поверхности сфалерита и халькопирита на скорость извлечения из них цинка и меди нет сведений о характере структурных изменений этих минералов (Тома, Legault, 1973) в процессе их измельчения и воздействия бактерий. Между тем для раскрытия механизма выщелачивания сульфидов нельзя ограничиваться знанием только их дисперсионных характеристик, так как они еще не дают представлений о целостности кристаллической решетки минералов (или о степени их аморфизации) и о механическом активировании поверхности сульфидов. В связи с этим задача настоящего исследования заключалась в выяснении зависимости между минералогическими, структурными и дисперсионными особенностями различных сульфидов и скоростью бактериального выщелачивания, а также в изыскании возможностей интенсификации последнего на ряде минералов с различной степенью взаиморастворения, отличающихся кристаллической структурой и разнообразными элементами-примесей. Так как в качестве последних, в том числе изоморфных, входящих в решетку сульфидов, могут быть редкие элементы, такие как Ga, Te, Se, In, Ge, Cd, Co, Re, Ti, Tl (Попова, 1970), то можно полагать, что бактериальное выщелачивание механически активированных минералов

будет одним из способов комплексной гидрометаллургической переработки тонковкрапленного минерального сырья.

Известно, что кристаллические структуры минералов могут обладать дефектами различной природы: одни изменяют внешнюю поверхность кристалла (габитус), другие — внутреннюю (дислокации и их группировки и точечные, представленные ионными вакансиями и примесными ионами). Дефекты влияют на диффузию ионов, увеличивая эффективность электронов и усиливая процесс их взаимодействия. Примеси замещают в решетке некоторые атомы, деформируя и искажая ее в месте включения примесного иона, что может изменить состав ионно-электронных реакций (Болдырев, 1961). Разрушение кристаллической структуры сульфидов, т. е. искусственное создание (или усиление) дефектов решетки перед поступлением этих минералов на бактериальное выщелачивание, было одной из наших задач. Измельчение проводилось на планетарной мельнице М-3. Такая предварительная подготовка сделала возможным изучение кинетики микробиологического выщелачивания минералов в тонкодисперсном состоянии, для которого характерна повышенная удельная поверхность, раскрытие сростков и повышение реакционной способности.

Следующая задача — выяснение некоторых сторон бактериального выщелачивания минералов, золотосодержащих сульфидов и сложных оловянных мышьяксодержащих продуктов, предварительно подвергнутых механическому активированию (а именно изучение особенностей этого процесса со сверхтонкими фракциями халькопирита, талнахита, сфалерита), а также других сульфидов\* и гравитационного оловянно-мышьякового концентрата. Определенный интерес представляло сопоставление поведения талнахита и халькопирита как минералов, близких по химическому составу, но различающихся сингонией: у халькопирита — тетрагональная, у талнахита — кубическая (Будько, 1967), а также клейофана и марматита, сильно различающихся по содержанию цинка, изоморфно замещенного железом. В задачу автора входило также выяснение зависимости скорости выщелачивания мышьяка из сложных оловосодержащих продуктов от исходного содержания этого элемента в последних, изучение влияния адаптации *Th. ferrooxidans* к мышьяксодержащим продуктам на скорость и полноту извлечения из них мышьяка.

Изучение потребления кислорода бактериями при выщелачивании вышеуказанных продуктов было обусловлено стремлением определить границы физиологической активности *Th. ferrooxidans* при контакте с минеральными частицами, у которых чрезвычайно развита удельная поверхность. Известно, что 1 г адсорбента, например ила глинистого минерала, может поглощать сот-

\* Исследования по бактериальному выщелачиванию талнахита, кубита и хизлеудита проведены впервые.

ни миллионов или миллиарды микроорганизмов, причем это не предел. Адсорбция микроорганизмов зависит от их свойств и особенностей адсорбента, условий контактирования бактериальных клеток с частицами последнего, физико-химических характеристик среды. Адсорбция микробов почвой — субстратом, имеющим очень развитую поверхность, часто превышающую 10 м<sup>2</sup>/г, — является выраженной экологической особенностью их существования (Звягинцев, 1973). Так как *Th. ferrooxidans* — часть почвенной микрофлоры, обитающей на специфическом субстрате — сульфидах, которые в природных условиях находятся и в тонкодисперсном состоянии, чаще в зоне коры выветривания, то исследования зависимости между величиной удельной поверхности и скоростью бактериального окисления этих минералов могут быть определяющими для выяснения их роли в геохимических процессах, а также для более эффективного использования в области гидрометаллургии и обогащения цветных, редких и благородных металлов.

Важным представлялось и установление для бактерий предельно допустимых концентраций флотореагентов, наиболее широко применяемых при флотации некоторых оловянных продуктов, ибо последние могут поступать на бактериальную обработку для удаления из них мышьяка. Автор считал целесообразным исследовать характер изменений в структуре минералов после воздействия на них *Th. ferrooxidans* и явления, происходящие на их поверхности, что необходимо для более полного знания механизма процесса. Кроме того, ставилась задача определить сущность минералогических преобразований, имеющих место при воздействии *Th. ferrooxidans* на монолитные образцы сульфидов.

Результаты исследований могут быть полезны для цветной металлургии и обогащения, а также для выяснения характера бактериального окисления тонкодисперсных сульфидов в природных условиях\*. Они представляют интерес для решения вопросов, связанных с рекультивацией отвалов обогатительных фабрик, шахт и рудников, содержащих сульфиды, пирит, пирротин, халькопирит, арсенопирит и т. п. Отходы гидрометаллургического производства — хвосты, шламы и др. — вследствие их разрушения при хранении под действием физико-химических факторов внешней среды и микроорганизмов, в частности *Th. ferrooxidans*, неизбежно влияют на биогеохимические характеристики ландшафтов и в значительной степени осложняют их восстановление для вторичного народнохозяйственного использования. Полученные данные могут быть полезны для раскрытия биогеоценотической роли тионовых бактерий в стабилизации микробоценозов техногенных неоландшафтов. Они дадут также более полное представление об участии

---

\* Некоторые сульфиды, например сфалерит и галенит, встречаются в природе в тонкодисперсном состоянии (Лебедев, 1954). Кроме того, большой дисперсностью характеризуются и руды коры выветривания (Голосов и др., 1970).

*Th. ferrooxidans* в гидрогеохимических процессах, а именно в формировании химического состава вод, которое начинается в поровых растворах, находящихся в продуктах коры выветривания (Бугельский, 1969; Удодов, 1971).

#### ПОДГОТОВКА МИНЕРАЛОВ И СЛОЖНЫХ ПРОДУКТОВ

Для исследования бактериального выщелачивания использовались минералы и сложные сульфиды, представленные монолитными образцами и фракциями ( $-0,63+0,4$  и  $-0,1+0,063$  мм), флотационными ( $-0,074$  и  $-0,063$  мм) и тонкодисперсными (табл. 1). Диапазон размеров последних определяется задачей исследования — сопоставить физико-химические изменения сульфидных продуктов, имеющих существенное различие в удельной поверхности, при воздействии на них *Th. ferrooxidans*.

Подготовка материалов\* являлась первоначальным этапом нашей работы и состояла из дробления, отсева, выделения минералов и измельчения их до флотационной крупности и сверхтонкого состояния соответственно в стержневой и планетарной мельницах. Монолитные образцы сульфидных минералов готовились посредством распиловки и шлифовки. Крупные фракции минералов отделялись от легких примесей при помощи бромформа сразу, а более мелкие ( $-0,063$  мм) — после предварительной водной отмывки от пыли и высушивания. От бромформате и другие очищались многократной обработкой ацетоном, а от магнетита и пирротина — магнитом РЧМ-2 и магнитом Сочнева. Рассев осуществлялся с помощью вибровстряхивателя, а контроль за чистотой минералов и доводка их — посредством микроскопа МБС-2. Выделенные фракции ( $-0,063$  мм) были по количеству проанализированы спектральным методом. Для получения сверхтонких материалов фракции крупностью  $-0,063$  мм (навеска 25 г) загружались в барабаны центробежной планетарной мельницы М-3 (Голосов, Молчанов, 1966; Голосов, 1971), основные параметры и схема которой приведены на рис. 1.

Центробежно-планетарная мельница (Голосов, 1971; Голосов, Молчанов, 1966) представляет собой высокоэнергонапряженный аппарат, барабаны которого вращаются вокруг осей: собственной оси барабана  $r$  и оси, отнесенной на некоторое расстояние  $R$ , причем вращение барабана имеет направление, противоположное вращению системы. Измельчаемый материал находится под действием значительных центробежных сил (50 g), что позволяет полу-

\* При подготовке материалов для бактериального выщелачивания использованы методы, изложенные в руководстве Г. С. Бергер и И. А. Ефимовой (1963).



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Шламовый продукт . .	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Хвосты обогащения . .	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Отвалный продукт . .	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Золотосодержащие														
Пиритовый концентрат	—	—	+	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Марказитовый »	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Халькопиритовый »	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Сфалеритовый »	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Галенитовый »	—	—	+	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Халькозинный »	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Ковеллиновый »	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Равновесная смесь галенитового, сфалеритового, пиритового и халькопиритового концентратов . . .	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—
Руда . . . . .	—	—	+	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Наличие монолитных образцов и фракций различной дисперсности обозначается +, отсутствие —;

\*\* Монолитный образец — смесь пентландита и халькопирита;

\*\*\* Часть оловосодержащих продуктов представлена монолитными образцами (см. гл. IX).

чить продукты чрезвычайно большой дисперсности за сравнительно небольшие промежутки времени. Мельница М-3 имеет два барабана (емкость каждого 600 см<sup>3</sup>), количество оборотов системы 425 об/мин, а барабанов 1000 об/мин, мощность электрического двигателя 2,8 кВт.

При диспергировании сульфидов в мельнице М-3 вес истирающей стальной дробы составлял 500 г, а объем воды, заливаемой в барабаны, — 125 мл. Измельчение гравитационного оловянно-мышьякового концентрата проводили при другом режиме. Вес загружаемого продукта крупностью 0,1 мм был 50—150 г, шаров — 1000 г при диаметре 3 мм. Время измельчения 2—15 мин.

По окончании измельчения в воде барабаны открывались, их содержимое отстаивалось, после чего 50 мл осветленной части отбиралось для определения величины рН. Остальное содержимое барабана вместе с дробью опрокидывали на сито, расположенное над приемником пульпы, при этом дробь промывали дистиллированной водой, до тех пор пока прикрепившиеся к ней частицы измельченного минерала не переходили в приемник. Пульпа вновь отстаивалась, после чего жидкая фаза ее декантировалась, а твердая высушивалась и растиралась в фарфоровой ступке до гомогенного состояния. Отобранную из барабана пульпу после замера величины рН в осветленной части смешивали с декантированной

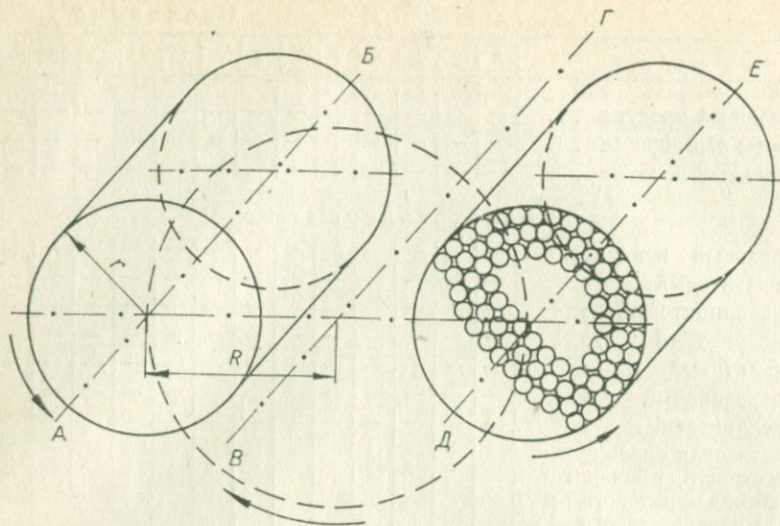


Рис. 1. Схема центробежной планетарной мельницы М-3 (краткую характеристику ее см. в тексте).

жидкой фазой после отстаивания, для того чтобы в этом объединенном растворе определить концентрации элементов, перешедших из измельченных сульфидных минералов, и аниона  $SO_4^{2-}$ .

Большая часть фракций перечисленных продуктов была подвергнута рентгеноструктурному (а халькопирита и талнахита, кроме того, высокотемпературному) и электронографическому фазовым анализам. Удельная поверхность их была замерена хроматографическим методом тепловой десорбции аргона (Буянова, Карнаухов, 1965), в основе которого лежит метод БЭТ, использующий физическую адсорбцию газов и паров при температурах, близких к точкам кипения. Его сущность заключается в том, что в смеси адсорбата (аргона) с газом-носителем (водородом) происходит поглощение адсорбата при охлаждении образца адсорбента до температуры жидкого азота. После установления адсорбционного равновесия и восстановления прежнего состава образец отепляется до комнатной температуры, концентрация адсорбата в смеси в результате десорбции с образца временно возрастает. Все изменения концентрации адсорбента в смеси, проходящей через измерительную ячейку катарометра, регистрируются потенциометром и записываются на диаграмме в виде пиков адсорбционного и десорбционного, площади которых соответственно пропорциональны адсорбированному и десорбированному количеству адсорбента. При определении поверхности твердых тел величина адсорбции обычно рассчитывается по площади десорбционного

пика как наименее размытого, что уменьшает ошибки при вычислении площади. Удельная поверхность определялась по соотношению величин площадей пиков десорбции аргона для исследуемого образца и эталона. Подготовка поверхности минералов к адсорбции, т. е. удаление адсорбированного воздуха и воды, проводилась в потоке водорода в течение 2 ч при температуре 100—110°C. Измельчение сульфидных минералов сухим способом осуществлялось также в планетарной мельнице М-3 при навеске 3 г. Вес стальной дроби 1200 г.

## ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И АНАЛИЗОВ

В процессе исследования бактериального выщелачивания сульфидных минералов и сложных продуктов применялись лабораторные штаммы *Th. ferrooxidans*, полученные из институтов Микробиологии АН СССР и Микробиологии и вирусологии АН КазССР.

Вначале использовали штамм Института микробиологии АН СССР. Однако при выщелачивании сфалерита обоими штаммами оказалось, что более эффективен штамм Института микробиологии и вирусологии АН КазССР, поэтому стали применять только этот штамм\*.

Для выращивания бактерий использовали варианты 9К (Leathen, McIntury, Braley, 1951; Leathen, Kinsel, Braley, 1956) (табл. 2)\*. Варианты 9К готовились следующим образом: 0,1 г KCl; 0,5 г  $K_2HPO_4$ ; 0,01 г  $Ca(NO_3)_2$ , 0,5 г  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  растворяли в 700 мл дистиллированной воды. Затем 63 г (или 6,3 г) соли Мора растворяли в 300 мл дистиллированной воды, подкисленной 1,5 мл 10 н. (или 3 мл концентрированной)  $H_2SO_4$ . После смешивания рН питательной среды 9К составлял 2,5 (или 1,3), а концентрация  $Fe^{2+}$  — 9 г/л (или 0,9 г/л).

Таблица 2

Состав питательной среды 9К

Вариант	рН	Концентрация солей и ионов, г/л				
		KCl	$K_2HPO_4$	$Ca(NO_3)_2$	$MgSO_4 \times 7H_2O$	$Fe^{2+}$
1	2,5	0,1	0,5	0,01	0,5	9,0
2	2,5	0,1	0,5	0,01	0,5	0,9
3	1,3	0,1	0,5	0,01	0,5	9,0
4	1,3	0,1	0,5	0,01	0,5	0,9

\* Ранее сопоставление этих двух штаммов проводилось на мышьяк-содержащем углистом золотом концентрате. Оказалось, что в плотных пульпах штамм *Th. ferrooxidans*, культивируемый в Институте микробиологии и вирусологии АН КазССР, выщелачивает мышьяк быстрее (Камалов и др., 1973).

Объем культуральной жидкости, применяемой в качестве выщелачивающего раствора в опытах с продуктами флотационной крупности, был 100 мл \*, в случае станнинсодержащей руды — 10 и 50 мл, в опытах с монолитными образцами минералов и их фракциями — 0,63+0,4 мм, —0,1+0,063 мм, а также сверхтонкими — 25 мл, при манометрических исследованиях на аппарате Варбурга — 2,5 мл. Непосредственно для бактериального выщелачивания золотосодержащих продуктов использовались навески рудных материалов в 5 г, арсенопирита и сложных сульфидных продуктов — 2 г, хизлевудита — 0,2 г, остальных минералов — 0,5 г, а при манометрических исследованиях — от 5 мг до 0,5 г. Большинство экспериментов проведено при отношении твердого к жидкому 1:50, некоторые — при 1:100, а при изучении дыхательной активности бактерий при окислении халькопирита этот показатель колеблется от 1:5 до 1:500. Такие различия в объемах культуральной жидкости, размере навесок и величине соотношения Т:Ж объясняются, с одной стороны, задачами исследований, с другой — количеством материалов, которым располагал автор, и возможностями приборов, применяемых для экспериментов и анализа. Контрольным раствором служила инактивированная нагреванием (в течение 3 ч до 70—80°C) и тимолом культуральная жидкость \*\*. Штаммы бактерий поддерживались в активном состоянии посредством последовательных пересевов через определенные промежутки времени. Опыты с материалами различной дисперсности и монолитными образцами сульфидов проведены с использованием бактерий, выращиваемых в условиях принудительной аэрации при помощи компрессора. Расход воздуха регулировался ротаметром.

Критерием эффективности бактериальной культуры служила полнота окисления  $Fe^{2+}$ , входящего в состав 9К, оцениваемого аналитически. Возраст культуры, используемой в экспериментах, при статическом режиме ее выращивания составлял 3 сут, в режиме с принудительной аэрацией — 2 сут. Количество инокулята при пересевах колебалось от 10 до 50% в зависимости от необходимой скорости получения активной культуры (табл. 3). Концентрация бактериальных клеток в опытных выщелачивающих растворах была  $10^6$ — $10^7$  в 1 мм<sup>3</sup> и определялась методом 10-кратных предельных серийных разведений с использованием для подсчета таблиц Мак-Креди. Визуальные наблюдения за бактериями осуществлялись с помощью микроскопа МБИ-6 в фазовом контрасте. Для инактивирования природных бактерий пробы сульфидных минералов перед исследованиями обрабатывали этиловым спиртом.

---

\* В опытах со сверхтонкими фракциями гравитационного оловянно-мышьякового концентрата объем культуральной жидкости составил 50 мл при навеске 1 г.

\*\* Для контрольного выщелачивания мышьяксодержащих продуктов применяли 9К без соли Мора.

Расход кислорода при окислении бактериями  $Fe^{2+}$  в зависимости от количества инокулята, мкл

Возраст культуры, ч	Количество инокулята, %								
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0,5	3	17	15	26	16	28	35	34	27
1,0	12	33	29	46	33	52	64	61	43
1,5	17	44	39	64	49	70	89	81	51
2,0	21	50	50	76	65	86	107	99	55
2,5	24	56	56	87	80	102	127	109	55
3,0	28	64	65	101	93	116	144	123	57
3,5	38	69	72	111	106	126	154	127	57
4,0	38	75	77	121	120	140	178	129	57
4,5	38	81	84	127	133	155	185	130	57
5,0	38	86	92	127	145	170	198	137	57
5,5	40	91	96	137	160	186	207	137	57
6,0	44	91	96	159	171	200	212	139	57
6,5	45	97	104	159	183	210	215	139	57
7,0	47	102	109	169	195	221	217	139	57
7,5	49	108	116	181	208	230	217	141	57
8,0	51	113	123	191	219	236	218	141	57

Для бактериального выщелачивания применялся аппарат для встряхивания с частотой колебаний 220 в минуту. Длительность экспериментов определялась целью исследований и эффективностью воздействия бактерий на сульфидный продукт и варьировала от 1 мин до 18 сут. В колбы Эрленмейера объемом 750 мл засыпались навески руд и минералов, которые заливались бактериальными или контрольными растворами. Заполненные колбы закрывались ватными пробками и фиксировались на аппарате для встряхивания. Для выращивания культуры бактерий и опытов использовали термостат или затемненную термостатную комнату. Температура составляла 28°C. Опыты по бактериальному выщелачиванию минералов, кроме арсенопирита, проводили стерильно; с остальными продуктами для приближения условий исследований к промышленным — нестерильно. Методика экспериментов с золотосодержащими сульфидами в перколяционном режиме описана в гл. IV.

На основе культуры *Th. ferrooxidans*, полученной из Института микробиологии АН СССР, в лабораторных условиях был получен один штамм, адаптированный к арсенопириту, другой — к мышьяково-оловянному флотационному концентрату. Адаптацию осуществляли в статических условиях путем последовательных пересевов бактерий в питательную среду 9К, в которую добавляли постепенно возрастающее количество в одном случае арсенопирита, в другом — мышьяково-оловянного флотационного концентрата. В конце 2-месячного периода адаптации бактерии могли активно развиваться при содержании мышьяка в растворе в коли-

честве 1 г/л. Культуру бактерий, полученную из Института микробиологии и вирусологии АН КазССР, выращивали при  $pH=2,5$  и 1,3. Первые два штамма использовались при бактериальном выщелачивании арсенопирита и сложных мышьяково-оловянных продуктов, а два других — для выщелачивания прочих сульфидных минералов и во всех манометрических опытах. В опытах с монолитными образцами сульфидных минералов шлифованные образцы загружались в пробирки и заливались бактериальным и контрольным растворами, через которые пропусклся воздух.

По окончании опытов с материалами флотационной и сверхтонкой крупности содержимое колб Эрленмейера фильтровали под вакуумом и делали химический анализ фильтратов. Некоторые из твердых остатков после высушивания и взвешивания подвергались фазовым анализам — рентгеноструктурному, электронографическому и химическому (Филиппова, 1975). Твердые остатки после бактериального выщелачивания арсенопирита и мышьяк-содержащих оловянных продуктов обрабатывались в тех же колбах в течение 2 ч на аппарате для встряхивания 0,2 л. раствором соляной кислоты для растворения выпавших в осадок арсенатов железа. После вторичного разделения пульпы на фазы первые и вторые фильтраты анализировали на содержание мышьяка.

Монолитные образцы сульфидных минералов после опытов подвергали минералогическому анализу (Кореннман, 1947; Дэна и др., 1954). Манометрические опыты проводили на аппарате Варбурга АГ-1 (Умбрейт, 1954). Навески сульфидных минералов загружали в сосудики и заливали выщелачивающими растворами. Объем 20%-ного раствора щелочи, необходимой для улавливания выделяемой в процессе газообмена бактерий углекислоты\*, составлял 0,2 мл. Температура в термостатной ванне аппарата поддерживалась на уровне  $28^{\circ}C$ , а ее возможные локальные перепады учитывались посредством термобарометра. Манометрические опыты в большинстве случаев продолжались 8 ч. Количество потребляемого бактериями кислорода рассчитывалось по общепринятой методике (Семихатова, Чулановская, 1965). На аппарате Варбурга проведены также опыты по изучению влияния на активность бактерий флотореагентов бутилового ксантогената калия и Т-66 и зависимости между количеством инокулята и расходом кислорода при окислении  $Fe^{2+}$ .

Концентрацию железа определяли трилометрическим методом, мышьяка — гипофосфитным, олова — йодометрическим, серы — весовым в виде  $BaSO_4$ , меди и цинка — атомно-абсорбционным, золота в твердой фазе — нейтронно-активационным, в жидкой — спектрохимическим. Величину  $pH$  измеряли при помощи  $pH$ -метра ЛПУ-60-М со стеклянным электродом. Часть рентгено-

\* Для химического выщелачивания киновари, антимонита, галенита, халькопирита и пирротина щелочь не использовалась.

графических исследований выполнена на аппарате УРС-70-К в следующем режиме: излучение — Fe-анткатод,  $U=30$  кВ,  $I=9$  мА, без фильтра,  $h$  экспозиции — 6 ч, метод съемки асимметричный; остальные — на дифрактометре УРС-50-ИМ, а высокотемпературный рентгенографический анализ — на аппарате «ДРОН». Съемка образцов на аппарате УРС-50-ИМ проводилась в следующем режиме: излучение — Cu,  $U=37$  кВ,  $I=10$  мА. Электронографический анализ образцов сульфидных минералов, как исходных, так и после бактериального и контрольного выщелачивания, осуществлялся на электронографе ЭГ-100-А. Идентификацию минералов проводили по данным В. И. Михеева (1957) и Берри, Томпсона (Berry, Thompson, 1962). Полуколичественный спектральный анализ выполняли на эмиссионном спектрографе ИСП-28.

В отличие от наиболее распространенного метода определения магнитных характеристик минералов, образцы которых вышиливают из монолитов, мы применили способ, позволяющий исследовать фракции  $-0,1+0,063$  мм и сверхтонкие. Равные навески пирротина засыпались в стеклянные цилиндрические трубочки, утрамбовывались и с обеих сторон закреплялись канифолью. Так как стекло и канифоль являются немагнитными материалами, их воздействие на точность замера относительной магнитной проницаемости и магнитной восприимчивости исключалось.

Магнитные характеристики пирротина определялись в статических магнитных полях в диапазоне  $0,006-0,35$  Т ( $60-3500$  Гс) при помощи баллистической установки типа БУ-3 в замкнутом магнитопроводе (Чернышев и др., 1969). Идентификация минерала, образовавшегося в результате бактериального выщелачивания хизлевудита, наряду с рентгеноструктурными и электронографическими фазовыми анализами осуществлялась посредством инфракрасной спектроскопии. Цифровой материал обрабатывался на ЭВМ М-220, а результаты экспериментов — при помощи методов математической обработки (Урбах, 1963; Люблина, 1965; Лебедев, Усович, 1969).

## ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ И СЛОЖНЫХ ПРОДУКТОВ В ПРОЦЕССЕ СВЕРХТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Степень дисперсности механически активированного минерального вещества определяет его реакционную способность (Горбунов, 1963; Стругова, 1974). Эти величины, однако, не всегда связаны между собой прямой пропорциональной зависимостью, так как реакционная способность определяется и состоянием кристаллической структуры (Ходаков, 1963, 1973; Гусев, 1969, 1971; Юсупов и др., 1970, 1971; Болдырев, Молчанов, Аввакумов, 1971; Гусев, Молчанов, 1971; Болдырев, Аввакумов, Кособудский, 1972; Болдырев и др., 1974).

Результаты специальных исследований свидетельствуют о том, что энергетическое состояние тонкодисперсных твердых тел и минералов определяется не только увеличением общей поверхности, но и структурными изменениями в них при сверхтонком измельчении. В высоконапряженных измельчителях, к которым относятся планетарные мельницы, при достаточном времени помола можно добиться полной аморфизации минералов. Сверхтонкое измельчение, сопровождающееся нарушениями кристаллической структуры, называют механической активацией, а если еще имеет место изменение химического состава минеральных веществ, — механохимией. Механическая активация обычно сопровождается разрывом валентных связей, появлением свободных радикалов, эмиссией электронов, структурными и фазовыми превращениями. В наших исследованиях степень структурных изменений фиксировалась рентгенографическим и электронографическим фазовыми анализами.

Следует указать на важную особенность поведения величины поверхности при сверхтонком измельчении. Если при диспергировании в жидкой среде удельная поверхность с возрастанием времени, как правило, непрерывно увеличивается, то при помолу в воздушной среде параллельно с измельчением возникает агрегация частиц, в результате чего удельная поверхность возрастает не так резко, а иногда даже уменьшается (Кулебакин, Юсупов, Андреева, 1975).

Степень структурных и физико-химических изменений при сверхтонком измельчении зависит не только от генетических особенностей минералов, но и от режимов его (среды, количества измельчаемого и измельчающего материалов, количества и диаметра шаров, времени диспергирования и т. д.).

В свете сказанного выяснение специфики физико-химических изменений\* отдельных сульфидных минералов при сверхтонком измельчении в планетарной мельнице необходимо было нам для установления роли механической активации их на процесс бактериального выщелачивания.

## МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СУЛЬФИДОВ

На основе фракций сульфидов от  $-0,63+0,40$  до  $-0,1+0,063$  мм были подготовлены брикеты для микроскопических исследований. Приводим минералогические характеристики сульфидных минералов и гравитационного оловянно-мышьякового концентрата (анализ выполнен сотрудником Института геологии и геофизики СО АН СССР О. Г. Кинэ).

**Арсенопирит.** В брикете рудные минералы представлены арсенопиритом (преобладает), касситеритом (доли процента) и халькопиритом (ед. з.)\*\*. Арсенопирит крупнозернистый, местами сростается с нерудными минералами, касситеритом и халькопиритом.

**Халькопирит.** Кроме основного минерала в исходной пробе содержались доли процента пирита в виде свободных зерен. Сам халькопирит мелкий, без сростков.

**Талнахит.** В качестве примесей присутствуют доли процента пентландита, халькопирита и кубанита. Халькопирит и талнахит тесно сростаются. Кубанит также ассоциирует с талнахитом и халькопиритом, вставая в них вдоль двойниковых швов. Пентландит нередко находится в виде свободных зерен, а также в виде вростков в халькопирите и талнахите.

**Борнит.** Из примесей имеется пентландит (целые проценты). Есть включения нерудных минералов.

**Халькозин-1.** Халькозин преобладает. Борнита и пентландита заметное количество. Есть единичные зерна самородной меди. Халькозин бесцветный (серовато-белый), изотропный. Пластинчатого строения не обнаруживает. По наличию в нем раздробленного пентландита можно предположить, что он образовался путем псевдоморфного замещения халькопирита.

---

\* Подобных исследований проведено до сих пор очень мало (Гусев, 1969, 1971; Юсупов и др. 1970; Болдырев, Молчанов, Аввакумов, 1971; Гусев, Молчанов, 1971).

\*\* Единичные зерна.

Халькозин-2. В брикете халькозин кубический серовато-белого цвета (преобладает), пентландит (заметное количество) и борнит (мало). Подобен халькозину-1.

Клейофан-1. Кроме основного минерала, разбитого трещинами, содержится некоторое количество нерудных примесей.

Клейофан-2. Из рудных примесей содержатся пирит и марказит (ед. з.), изредка они образуют мелкие вкрапления. Клейофан разбит трещинами. В нем есть вростки нерудных минералов.

Клейофан-3. Из примесей имеются доли процента халькопирита и галенита, целые проценты касситерита и единичные зерна арсенопирита и ковеллина. Касситерит находится как в свободных зернах, так и в сростках с нерудными минералами, в которых есть мелкая вкрапленность сфалерита.

Марматит. Из примесей содержатся галенит (целые проценты) и пирротин (доли процента). Марматит срастается с галенитом и имеет вростки пирротина. Иногда в нем наблюдаются крупные включения нерудных минералов.

Пентландит. Из рудных примесей встречаются талнахит (ед. з.) и минерал, похожий на сульванит (ед. з.).

Хизлевудит. Преобладающий в исследованной пробе хизлевудит бронзово-желтого цвета поляризуется со слабым цветным эффектом. Минерал тесно срастается с блеклой рудой, по которой местами развиваются халькозин и борнит.

Пирит мелкокристаллический. Из примесей присутствуют халькопирит (заметное количество) и халькозин (мало). Пирит содержит включения и короткие прожилки халькопирита и редко — халькозина. Включения имеют неправильную форму. Иногда в отдельных обломках халькопирит преобладает над пиритом.

Пирит крупнокристаллический. Пирит чистый, без каких-либо включений, разбит трещинами. В одном из обломков отмечен марказит — агрегат мелких зерен неправильной формы.

Марказит. Примесей не обнаружено. В отдельных обломках марказит или тонкозернистый, или среднезернистый, иногда разбит трещинами.

Пирротин-1. Из примесей присутствуют магнетит (доли процента) и халькопирит (мало). Пирротин крупнозернистый. Его обломки содержат включения магнетита (иногда крупные), халькопирита и нерудных минералов.

Пирротин-2. Рудные минералы представлены пирротинном, пирритом и магнетитом (целые проценты), а также халькопиритом (ед. з.). В обломках нередко вростки нерудных минералов.

Пирротин-3. В брикете пирротин преобладает, халькопирит и пентландит составляют доли процента. Пирротин крупнозернистый, местами срастается с халькопиритом и нерудными минералами, постоянно содержит вростки пентландита, ориентированные по направлению спайности пирротина.

**Пирротин-4.** Из рудных примесей присутствуют халькопирит и пентландит (доли процента), а также магнетит (ед. з.). В остальном подобен пирротину-3.

**Пирротин-5.** Из рудных примесей присутствуют пентландит (доли процента) и халькопирит (ед. з.). Пирротин мелкий, но отмечаются вросстки пентландита и его сростки с халькопиритом.

**Пирротин-6.** Из рудных примесей содержатся халькопирит (целые проценты), пентландит (доли процента) и магнетит (ед. з.). Халькопирит находится в свободных зернах, пентландит — в виде вростков в пирротине, пирротин местами сростается с нерудными минералами.

**Висмутин.** В брикете преобладают висмутин и козалит, халькопирита содержится мало (ед. з.). При одном никеле висмутин почти не отличается от козалита. При скрещенных николях преобладает козалит. Эти минералы отличаются по степени поляризации. Висмутин более резко изменяется в окраске, а козалит поляризует едва заметно. В висмутине обнаружены также единичные вросстки самородного висмута.

**Молибденит.** Из примесей имеются обломки нерудных минералов, в которых отмечена мелкая вкрапленность халькопирита.

**Галенит.** Из рудных примесей обнаружены халькопирит (ед. з.), прустит (доли процента) и сульфосоли серебра в виде пластинчатых вростков в галените (ед. з.). В последнем много вростков нерудных минералов.

**Антимонит.** В брикете обнаружен только антимонит.

**Киноварь.** В основном минерале содержатся обильные мелкие включения нерудных минералов, изредка встречаются небольшие вкрапления пирита.

**Гравитационный оловянно-мышьяковый концентрат.** В брикете определены касситерит (целые проценты), арсенопирит (целые проценты), пирит и марказит (целые проценты), пирротин (доли процента), сфалерит, станнин и халькопирит (ед. з.).

#### УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ СУЛЬФИДОВ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВОДНОЙ ФАЗЫ

При сверхтонком измельчении сульфидных минералов и сложных продуктов\*, полуколичественная спектральная характеристика большинства из которых приведена в табл. 4, было интересно сравнить удельные поверхности фракций, получаемых при

\* Планетарная мельница по размерам значительно уступает обычной мельнице равной мощности, поэтому ее можно применять для измельчения в подземных условиях (Michell, 1971).

Данные полуколичественного спектрального анализа исходных проб сульфидных минералов и сложных продуктов (аналитик З. А. Коршикова)

Элемент	Сульфидные минералы и сложные продукты											Отвальный продукт
	Халькопирит-талнахит	Кубанит-борнит	Халькозин-1-халькозин-2	Арсенопирит-киноварь	Пентландит-хизлеудит	Пирит-1-пирит-2	Марказит-широтин	Висмутит-галенит	Молибденит-кляйфан	Марматит-1-марматит-2	Флото-концентрат-гравитационный концентрат	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ba'	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{0}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{1-\text{Сл.}}{1-\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.-1}}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$
Be	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{\text{Сл.}}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{\text{Сл.}}$	0
As	$\frac{1}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{4}{2}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{3}{2-3}$	3
Sb	$\frac{1}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{2-1}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{1-\text{Сл.}}{0}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{1}{2-1}$	1-2
Ge	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	0
Mn	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{1}$	$\frac{\text{Сл.-1}}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{1}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{\text{Сл.-1}}{1}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{2-1}{\text{Сл.}}$	$\frac{1}{2-1}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{1-2}{1-2}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$
Mg	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1-2}{2-1}$	$\frac{1-2}{2-3}$	$\frac{1-\text{Сл.}}{1}$	$\frac{1-2}{1-2}$	$\frac{2-1}{1}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{1-2}{2-1}$	$\frac{3-2}{2}$	$\frac{2-3}{2-3}$	1
Pb	$\frac{1}{1-\text{Сл.}}$	$\frac{0}{2}$	$\frac{1}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{1-2}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1-\text{Сл.}}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{2}{4-3}$	$\frac{3}{2}$	1

Si	$\frac{1-2}{1-\text{Сл.}}$	$\frac{2}{4-3}$	$\frac{2-3}{2}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{\text{Сл.}}{2-1}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{2}{1-\text{Сл.}}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{2-1}{2}$	$\frac{2-1}{2-1}$	$\frac{4-3}{4}$	2
Fe	$\frac{4}{4}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{3-4}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{3-4}{3-2}$	$\frac{2-3}{2-3}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{4}{4}$	4
Sn	$\frac{1}{0}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{4-3}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{\text{Сл.}}$	$\frac{1-\text{Сл.}}{1}$	$\frac{\text{Сл.-1}}{\text{Сл.}}$	$\frac{2}{\text{Сл.}}$	$\frac{2-3}{4}$	1-2
In	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{2}$	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{1}{\text{Сл.}}$	1
Bi	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{0}{2-1}$	$\frac{1-2}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{1-2}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{1-\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{4}{1}$	$\frac{2}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{1-2}{1}$	1
Al	$\frac{1-2}{\text{Сл.}}$	$\frac{1}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{2-1}{\text{Сл.}}$	$\frac{1-2}{2}$	$\frac{\text{Сл.}}{1-2}$	$\frac{1-2}{2-1}$	$\frac{1}{\text{Сл.}}$	$\frac{2}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{2}{1}$	$\frac{2}{1-2}$	$\frac{3}{4}$	2-1
Ti	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{1}$	$\frac{1-2}{1-2}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{0}{1-2}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{0}{\text{Сл.}}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1-\text{Сл.}}{2}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$
Cu	$\frac{4}{4}$	$\frac{4-3}{4}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{1}{1-2}$	$\frac{3-2}{4}$	$\frac{1}{1-2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3-2}{2-1}$	$\frac{1}{2-1}$	$\frac{2}{1-2}$	$\frac{3}{2}$	2-3
Na	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{1}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{2-3}$	0
Zn	$\frac{2}{2-1}$	$\frac{1-2}{1-2}$	$\frac{1}{1-\text{Сл.}}$	$\frac{0}{2-1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{1-2}{1-\text{Сл.}}$	$\frac{1}{0}$	$\frac{2}{4}$	$\frac{4}{4}$	$\frac{3-4}{2}$	2
Co	$\frac{\text{Сл.}}{1}$	$\frac{0}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{2-1}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{0}{1-\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{0}{1-2}$	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	1-Сл.
Ni	$\frac{\text{Сл.}}{2}$	$\frac{3}{2-3}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{1-\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{2-3}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{0}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.-1}}$	$\frac{\text{Сл.}}{\text{Сл.}}$
Mo	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{\text{Сл.}}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{4}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	0

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Ca	$\frac{1}{1-2}$	$\frac{1-Сл.}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{2-1}{3}$	$\frac{Сл.}{1-2}$	$\frac{1-2}{1-2}$	$\frac{1-2}{2-1}$	$\frac{3}{1}$	$\frac{2}{2}$	$\frac{3-2}{3}$	$\frac{3}{2}$	1
Y	$\frac{0}{1}$	$\frac{1}{Сл.-1}$	$\frac{Сл.-1}{1-Сл.}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{1}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	0
Cd	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{2-1}{1}$	$\frac{0}{3}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{0}{0}$	0
Zr	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{1-Сл.}$	0
Ag	$\frac{1-Сл.}{1-Сл.}$	$\frac{Сл.}{Сл.-1}$	$\frac{Сл.}{Сл.-1}$	$\frac{Сл.}{Сл.}$	$\frac{Сл.}{2}$	$\frac{Сл.}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{3-2}{3}$	$\frac{1-Сл.}{Сл.}$	$\frac{1-Сл.}{1-Сл.}$	$\frac{Сл.-1}{Сл.}$	Сл.
Cr	$\frac{Сл.}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{1}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{1-Сл.}$	0
V	$\frac{Сл.}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{Сл.}$	0
Wo	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{1}{0}$	0
Hg	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{4}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	0
Sr	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{Сл.}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	0
Tl	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{1-2}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{0}{0}$	0

Примечание. Цифры обозначают: 1 — сотые доли процента; 2 — десятые доли процента; 3 — целые проценты; 4 — десятки процентов; Сл.— следы.

различных режимах помола — мокрым и сухом — в зависимости от времени диспергирования. При замере рН воды, в которой проводили измельчение, исходили из стремления выяснить характер химических изменений в сульфидах, в частности степень перехода из них серы в раствор. Это необходимо было также для того, чтобы по возможности учесть воздействие на состав полученных сверхтонких фракций железа мелющих стальных шаров, которое при их истирании может смешиваться с измельчаемым материалом. О количестве серы, перешедшей в раствор в процессе сверхтонкого помола, судили по концентрации сульфат-иона.

Результаты показали (табл. 5), что исследуемые величины в зависимости от вида сульфида и режима измельчения изменяются неодинаково. Так, при помоле халькопирита и талнахита получены сверхтонкие фракции, значительно различающиеся по удельной поверхности. Если для халькопирита после 2-, 7- и 15-минутного мокрого измельчения эти показатели составили соответственно 4,20; 5,62 и 7,73 м<sup>2</sup>/г, то для талнахита — 2,48; 3,56 и 4,58 м<sup>2</sup>/г. Величины рН водной фазы после сверхтонкого измельчения этих минералов также значительно разнятся. Наибольший разрыв между ними по этому показателю отмечен при 2- и 7-минутном режимах помола (1,5—1,6 ед.), наименьший — после 15-минутного измельчения (0,65 ед.). В первые минуты измельчения особенности кристаллического строения этих минералов выражены наиболее ярко. В то время как при измельчении халькопирита наибольший перепад значений рН (до 1 ед.) наблюдается между 7 и 15 мин, для талнахита он практически не имеет места (7,7—7,75). Сближение величин рН после 15-минутного измельчения, вероятно, объясняется значительной степенью аморфизации халькопирита и талнахита, вследствие чего различие их кристаллических решеток перестает быть доминирующим фактором. В данном случае рН водных растворов, видимо, можно рассматривать как индикатор поведения минералов и сделать заключение, что халькопирит подвержен большим изменениям в процессе сверхтонкого мокрого измельчения, чем талнахит. Это подтверждается и данными о содержании в водной фазе сульфат-иона. В то время как после измельчения халькопирита оно достигает 130 мг (7 мин), после помола талнахита  $\text{SO}_4^{2-}$  не обнаружен.

Следует отметить, что характер изменения рН и концентрации сульфат-иона одинаков: при нарастании в воде  $\text{SO}_4^{2-}$  среда подкисляется (18,7—130 мг  $\text{SO}_4^{2-}$  и 6,5—6,1 величины рН), при уменьшении со 130 до 89 мг — подщелачивается (6,1—7,1). Неодинаковая направленность сдвига реакции среды, возможно, объясняется тем, что в растворе образуются основные сульфаты железа, по мере седиментации которых концентрация сульфат-иона в нем уменьшается. Об этом свидетельствует то, что содержание меди и железа в водной фазе при сдвиге среды резко уменьшает-

Удельная поверхность сульфидов и состав водной фазы при мокром сверхтонком измельчении на планетарной мельнице М-3 (анализ удельной поверхности выполнен Т. А. Андреевой)

Минерал, сложный продукт	Исходная удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Время по-мола, мин	Удельная поверх-ность, м <sup>2</sup> /г	Величина рН	Содержание элементов и сульфат-иона, мг/л					
					сульфат-ион	медь	железо	цинк	никель	ртуть
Халькопирит	0,59	2	4,20	6,50	18,7	2,0	0,110	—	—	—
	0,59	7	5,62	6,10	130,0	1,05	1,400	—	—	—
	0,59	15	7,73	7,10	89,0	0,07	0,090	—	—	—
Талнахит	0,38	2	2,48	8,00	Не обн.	0,04	0,020	—	—	—
	0,38	7	3,56	7,70	»	0,21	0,900	—	—	—
	0,38	15	4,58	7,75	»	0,34	0,200	—	—	—
Халькозин-1	0,21	2	1,18	7,90	»	1,4	Не обн.	—	—	—
	0,21	7	1,98	6,60	»	0,81	»	—	—	—
	0,21	15	2,27	6,00	»	0,63	»	—	—	—
Халькозин-2	Не опр.	2	1,25	7,80	»	0,65	»	—	—	—
	»	7	2,09	5,95	»	2,72	»	—	—	—
	»	15	2,56	5,10	4,2	0,92	»	—	—	—
Кубанит	0,67	7	3,37	5,90	11,0	0,015	»	—	—	—
Борнит	0,32	7	3,68	7,80	6,0	1,54	»	—	—	—
Клейофан	0,49	7	9,68	8,20	Не обн.	—	»	3,85	—	—
Марматит-1	0,45	7	9,23	8,10	»	—	»	1,08	—	—
	0,40	2	4,73	8,20	65,0	—	»	2,05	—	—
	0,40	7	7,58	7,90	66,0	—	»	0,51	—	—
Марматит-2	0,40	15	11,90	7,85	238,0	—	»	0,40	—	—
	0,52	7	3,70	6,7	18,6	—	0,093	—	1,86	—
	Пентландит	0,52	7	3,70	6,7	18,6	—	0,093	—	1,86
Пирит мелкокристалли-ческий	Не опр.	2	4,38	5,60	43,7	—	0,108	—	—	—
	»	7	7,73	7,40	52,9	—	0,220	—	—	—
	»	15	7,80	7,80	29,5	—	0,084	—	—	—
Пирит среднекристалли-ческий	»	2	3,70	8,20	13,0	—	Не обн.	—	—	—
	»	7	4,87	8,50	8,4	—	»	—	—	—
	»	15	5,43	8,60	55,5	—	0,010	—	—	—
Пирит крупнокристалли-ческий *	0,43	7	4,43	6,95	80,0	—	0,270	—	—	—
Марказит *	0,36	7	3,73	7,70	66,8	—	0,184	—	—	—
Пирротин ( $\mu = 1,63$ ; $\kappa = 0,05$ )	0,25	2	1,93	7,70	87,5	—	0,092	—	—	—
	0,25	7	3,02	8,70	96,6	—	0,141	—	—	—
	0,25	15	4,22	8,20	51,0	—	0,021	—	—	—
Пирротин ( $\mu = 1,79$ ; $\kappa = 0,06$ )	Не опр.	7	2,79	7,20	245,0	—	0,120	—	—	—
Пирротин ( $\mu = 1,79$ ; $\kappa = 0,06$ )	Не опр.	2	2,11	4,50	64,0	—	1,970	—	—	—
	»	7	2,74	5,20	73,8	—	2,400	—	—	—
	»	15	3,17	7,20	50,8	—	0,070	—	—	—
Висмутин	0,77	7	2,39	8,05	Не обн.	—	—	—	—	—
Молибденит	Не опр.	7	9,08	5,10	»	—	—	—	—	—
Арсенопирит	0,31	2	2,90	8,90	»	—	—	—	—	—
	0,31	7	5,06	9,50	»	—	—	—	—	—
	0,31	15	5,20	9,10	»	—	—	—	—	—
Галенит	0,64	2	2,49	3,40	»	—	—	—	—	—
	0,64	7	4,28	4,40	»	—	—	—	—	—
	0,64	15	3,34	6,00	»	—	—	—	—	—
Антимонит	0,34	2	2,66	—	»	—	—	—	—	—
	0,34	7	3,56	—	»	—	—	—	—	—
	0,34	15	4,08	—	»	—	—	—	—	—
Киноварь	Не опр.	7	7,28	8,50	12,0	—	—	—	—	2,15
Гравитационный оловяно-мышьяковый кон-центрат	0,82	5	5,93	—	—	Не определяли				
	0,82	15	8,63	—	—	Не определяли				

Примечание. Звездочка (\*) — пирит и марказит выделены из одного образца;  $\mu$  — относительная магнитная проницаемость;  $\kappa$  — магнитная восприимчивость.

ся (с 1,05 и 1,4 мг до 0,07 и 0,09 мг соответственно). Если при измельчении халькопирита концентрация меди в воде по мере увеличения длительности помола уменьшается (2,0—1,05—0,07 мг), то для талнахита наблюдается совершенно противоположная тенденция (0,04—0,21—0,34 мг). Обращают на себя внимание и количественные различия по содержанию меди в водных растворах. Так, для халькопирита максимальная концентрация ее составляла 2,0 мг, а для талнахита — 0,34 мг, или в 6 раз меньше. Характер изменения содержания железа после измельчения халькопирита в течение 2 и 7 мин отличается от такового для меди.

Таким образом, особенности кристаллического строения исследованных минералов, близких по химическому составу, в данном случае являются определяющими при оценке их поведения в процессе сверхтонкого водного измельчения. Величина удельной поверхности фракции халькопирита, полученной при сухом помоле в течение 7 мин, близка к таковой после 7-минутного мокрого измельчения и составляет 5,22 м<sup>2</sup>/г.

Удельная поверхность клейофана и марматита-1 при равном времени помола практически одинакова — соответственно 9,68 и 9,23 м<sup>2</sup>/г. Время измельчения существенным образом влияет на этот показатель — при помоле марматита-2 в течение 2; 7 и 15 мин он был равен соответственно 4,73; 7,58 и 11,90 м<sup>2</sup>/г. Значительных различий в величинах рН водных растворов после сверхтонкого измельчения этих минералов не обнаружено. Для клейофана и марматита-1 после 7-минутного помола рН был практически одинаков (соответственно 8,2 и 8,1). Марматит-2, измельченный в трех режимах, резких изменений рН водной среды также не вызвал: после 2; 7 и 15 мин он составил соответственно 8,2; 7,9 и 7,85. Следовательно, различие данных минералов по исходному содержанию в них железа (в клейофане — 0,85%, в марматите-1 — 12,44 и в марматите-2 — 15,35%) после их сверхтонкого помола не явилось причиной значительного колебания величины рН водных растворов.

Интересно, что в растворах после измельчения клейофана и марматита-1 сульфат-ион не обнаружен, в то время как в случае с марматитом-2 его концентрация оказалась значительной — 65,66 и 238 мг, причем если после 2 и 7 мин измельчения она была практически одинакова, то после 15-минутного измельчения возросла почти в 4 раза. Возможно, это свидетельствует о сильной аморфизации минерала при самом длительном режиме помола и о связанном с этим более быстром переходе серы из кристаллической решетки минерала в водную фазу. Весьма заметными оказались и концентрации цинка в растворах. Для клейофана его обнаружено 3,85 мг; марматита-1 — 1,08 мг; марматита-2 (в зависимости от времени измельчения) — 2,05 (2 мин), 0,51 (7 мин) и 0,4 мг (15 мин). Не исключено, что уменьшение содержания этого элемента в водной фазе по мере увеличения длительности измельчения связано с образованием и выпадением в осадок сое-

динений цинка. Таким образом, физико-химические характеристики минералов ряда сфалерита весьма значительно изменяются в процессе их сверхтонкого мокрого измельчения.

Эффективным в отношении величины удельной поверхности оказалось сухое измельчение. Для фракции клейофана (7 мин) она составила  $11,80 \text{ м}^2/\text{г}$ . При водном помоле арсенопирита в течение 2; 7 и 15 мин величины удельной поверхности полученных фракций были соответственно 2,90; 5,06 и  $5,20 \text{ м}^2/\text{г}$ . Изменения рН происходили в щелочном диапазоне — 8,9; 9,5 и 9,1.

Сравнение удельной поверхности сверхтонких фракций двух различных проб халькозина показывает, что величина эта по сравнению с халькопиритом и талнахитом гораздо ниже. Увеличение длительности измельчения приводит к незначительному повышению удельной поверхности халькозина; рН среды в случае обеих проб этого минерала изменяется в кислую сторону (с 7,9 до 6,0 для первой и с 7,8 до 5,1 для второй пробы). Сульфат-ион обнаружен только в водном растворе после 15-минутного измельчения второй пробы. Содержание меди в водной фазе составило для первой пробы 1,4—0,81—0,63, для второй — 0,65—2,72—0,92 мг/л. Характерно, что чем длительнее процесс измельчения, тем меньше меди фиксируется в растворе. Поскольку подкисление среды и отсутствие в большей части растворов сульфат-иона не согласуются между собой, можно предположить, что в данных условиях измельчения при разрушении кристаллической структуры халькозина в водную фазу начинает переходить медь, сера же еще остается в составе минерала.

После измельчения кубанит имел удельную поверхность  $3,37 \text{ м}^2/\text{г}$ , по этому показателю из описанных минералов он более всего приближается к талнахиту. Следует отметить, что как кубанит, так и талнахит относятся к кубической сингонии и весьма близки по химическому составу (формулы их соответственно  $\text{CuFeS}_3$  и  $\text{CuFeS}_{1,8}$ ). Подобно кубаниту ведут себя пентландит и борнит, имеющие также кубическую сингонию.

Величины удельной поверхности продуктов сверхтонкого помола минералов группы пирита зависят от крупности кристаллов и их структуры. Наибольший размер удельной поверхности отмечен в результате диспергирования мелкокристаллического пирита:  $4,38 \text{ м}^2/\text{г}$  после 2 мин, после 7 мин —  $7,73$  и 15 мин —  $7,80 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для пирита среднекристаллического эти данные соответственно 3,70; 4,87 и  $5,43 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для крупнокристаллического после 7-минутного измельчения —  $4,43 \text{ м}^2/\text{г}$ . Удельная поверхность аналогичной по длительности помола фракции марказита, выделенного вместе с крупнокристаллическим пиритом из одного монолитного образца, оказалась меньше —  $3,73 \text{ м}^2/\text{г}$ . Возможно, это объясняется тем, что при одинаковом химическом составе пирит и марказит отличаются сингонией (у пирита кубическая, у марказита ромбическая). Анализ растворов после сверхтонкого мокрого измельчения минералов этой группы позволил установить, что

реакция среды их различна. Если при диспергировании мелкокристаллического пирита отмечен существенный сдвиг в изменении величины рН между 2- и 7-минутными продуктами помола (соответственно 5,6 и 7,4), то при всех трех режимах измельчения среднекристаллического пирита величины рН различались мало (8,2; 8,5 и 8,6). Для пирита, представленного наиболее крупными кристаллами, а также для марказита этот показатель составил соответственно 6,95 и 7,70. Следовательно, особенности кристаллического строения двух указанных минералов сказались также на величинах рН водных растворов. Содержание сульфат-иона в растворах после измельчения мелкокристаллического пирита в течение 2 и 7 мин выше, чем после помола в тех же режимах среднекристаллического пирита (соответственно 42,7; 52,9; 13,0; 8,4 мг/л), но меньше, чем после 15-минутного помола (соответственно 29,5 и 55,5 мг/л).

Три образца пирротина с разными магнитными характеристиками были подвергнуты сверхтонкому мокрому измельчению (см. табл. 5). Удельные поверхности полученных фракций пирротинов с разной относительной магнитной проницаемостью существенно различаются только после 15-минутного измельчения. Величины рН растворов после сверхтонкого измельчения пирротинов свидетельствуют о сдвиге реакции водной среды в сторону подщелачивания. Если для слабомагнитного пирротина ( $\mu=1,63$ ) уже при 2-минутном измельчении рН=7,7 (при более длительных режимах — 8,7 и 8,2), то при сверхтонком помоле сильномагнитного пирротина ( $\mu=1,79$ ) в течение 2; 7 и 15 мин рН изменялся в области 4,5—5,2—7,2.

По содержанию в растворах сульфат-иона пирротин с  $\mu=1,63$  превосходит пирротин с  $\mu=1,79$ : для первого этот показатель колеблется от 87,5 до 96,6 мг/л, для второго — от 64,0 до 73,8 мг/л. При этом после 15-минутного помола концентрация сульфат-иона уменьшается соответственно до 51,0 и 50,8 мг/л. Если при измельчении пирротина с  $\mu=1,63$  содержание железа в растворе не превышало 0,144 мг/л, то для пирротина с  $\mu=1,79$  данный показатель составил 2,40 мг/л. Возможно, это объясняется тем, что присутствующий в последнем магнетит разрушается легче основного минерала. Интересно отметить, что после 15-минутного помола концентрация железа резко уменьшилась, особенно в пробе пирротина с  $\mu=1,79$  (с 2,0 до 0,07 мг/л), аналогично тому, как это произошло с концентрацией меди при сверхтонком измельчении халькопирита в течение такого же периода времени.

После измельчения галенита в течение 2 мин удельная поверхность минерала составила 2,49, после 7 мин — 4,25 и после 15 мин — 3,34 м<sup>2</sup>/г. Это связано, вероятно, с агрегированием уже диспергированных частиц PbS. Надо сказать, что в тонких фракциях полиметаллической руды также не всегда фиксируется галенит (Полькин, 1953). Можно предположить, что склонность PbS к агрегации имеет место уже в зернах флотационной крупности. Не-

обычно проявил себя галенит в отношении характера изменения величины рН водной фазы: через 2 мин после помола — 3,4, через 7 мин — 4,4, через 15 мин — 6,0. Эти данные свидетельствуют о значительно большей индивидуальности в поведении галенита по сравнению с уже описанными минералами.

Удельная поверхность антимонита в процессе сверхтонкого мокрого измельчения увеличилась от 2,66 до 4,08 м<sup>2</sup>/г. Величину рН маточного раствора измерить не удалось, ибо оказалось невозможным получить фильтрат, свободный от взвесей. Поэтому же нельзя было определить концентрацию сурьмы и сульфат-иона в растворе.

После 7 мин измельчения удельная поверхность висмутита была 2,39 м<sup>2</sup>/г, молибдена — 9,08, киновари — 7,28 м<sup>2</sup>/г, а рН водной фазы — соответственно 8,05; 5,1; 8,5. В растворах висмут не обнаружен, молибден не определялся, а концентрация ртути оказалась равной 2,15 мг/л. Время измельчения существенно влияет и на изменение удельной поверхности гравитационного оловянно-мышьякового концентрата — в водной среде через 5 и 15 мин она составила соответственно 5,93 и 8,63 м<sup>2</sup>/г.

Почти все сульфидные минералы были подвергнуты сверхтонкому диспергированию в сухом режиме в течение 7 мин, а пирит мелкокристаллический, пирротин слабомагнитный, халькозин-1 и антимонит, кроме того, в течение 2 и 15 мин. Несмотря на то, что в расчете на 1 г минерала вес стальных мельющих тел при диспергировании в воздушной среде был в 20 раз больше, чем при помоле в водной среде, значения удельной поверхности сверхтонких фракций большинства продуктов, полученных обоими способами при измельчении за одно и то же время, весьма близки (табл. 6). В отношении же некоторых минералов, таких как галенит, пирротин, молибденит и пирит, отмечаются существенные различия (см. табл. 5 и 6). Сопоставление динамики этого показателя по четырем минералам (халькозин, пирротин, пирит и антимонит) свидетельствует об особенностях их поведения при диспергировании в различных условиях. Действительно, если удельная поверхность каждого из них при измельчении в водной среде по мере увеличения длительности помола возрастает, то в воздушной среде она остается почти одной и той же для пирротина, заметно уменьшается для пирита мелкокристаллического и антимонита, особенно после 7 мин измельчения, и резко возрастает для халькозина. Таким образом, для одних сульфидов по мере продолжения сухого диспергирования имеет место агрегация частиц, другие же, наоборот, обладают способностью значительно увеличивать свою поверхность.

Попытаемся составить ряды сульфидов по величине удельной поверхности их фракций, полученных после 7-минутного сверхтонкого измельчения в водной и воздушной средах, с учетом кристаллической структуры (табл. 7). Из 18 минералов 8 имеют кубическую решетку, 4 — ромбическую, 2 — гексагональную, 2 —

Удельная поверхность сульфидов при сухом сверхтонком измельчении в планетарной мельнице М-3 (аналитик Т. А. Андреева), м<sup>2</sup>/г

Минерал, сложный продукт	Удельная поверхность флотационной фракции	Фракции после помола, мин			
		2	5	7	15
Халькопирит . . . . .	0,59	—	—	5,22	—
Талнахит . . . . .	0,38	—	—	3,05	—
Халькозин-1 . . . . .	0,21	0,45	—	1,21	3,91
Кубанит . . . . .	0,67	—	—	3,05	—
Борнит . . . . .	0,32	—	—	3,01	—
Клейофан . . . . .	0,49	—	—	11,80	—
Марматит . . . . .	0,49	—	—	8,11	—
Пентландит . . . . .	0,52	—	—	3,84	—
Хизлеудит . . . . .	0,60	—	—	1,79	—
Пирит мелкокристаллический . . . . .	Не опр.	5,90	—	5,65	3,09
Пирит крупнокристаллический . . . . .	0,48	—	—	0,947	—
Марказит . . . . .	0,36	—	—	3,23	—
Пирротин ( $\mu = 1,63$ ; $\chi = 0,05$ ) . . . . .	0,25	5,70	—	5,28	5,13
То же ( $\mu = 1,79$ ; $\chi = 0,06$ ) . . . . .	Не опр.	—	—	4,17	—
Висмутит . . . . .	0,77	—	—	1,81	—
Молибденит . . . . .	Не опр.	—	—	13,6	—
Арсенопирит-1 . . . . .	0,31	—	—	4,40	—
Арсенопирит-2 . . . . .	Не опр.	—	—	3,13	—
Галенит . . . . .	0,64	—	—	1,51	—
Антимонит . . . . .	0,34	3,32	—	2,89	2,11
Киноварь . . . . .	Не опр.	—	—	6,18	—
Гравитационный оловянно-мышьяковый концентрат	0,82	—	1,93	—	—

тригональную, 1 — тетрагональную, 1 — моноклинную. Сопоставление фракций сульфидов мокрого помола по удельной поверхности показывает, что она является наименьшей для минералов ромбической сингонии — от 1,98 до 3,56 м<sup>2</sup>/г. Наиболее переменными в этом отношении можно, вероятно, считать сульфиды с кубической, тригональной и гексагональной структурой. Поскольку халькопирит и арсенопирит — единственные представители исследованных нами сульфидов, имеющих соответственно тетрагональную и моноклинную структуры, сопоставить их поведение с другими сульфидами аналогичных структур не представляется возможным. Следует лишь отметить, что значения удельных поверхностей сверхтонких фракций этих минералов выше таковых большинства рассматриваемых здесь сульфидов.

Удельная поверхность при сверхтонком измельчении в зависимости от сингонии (время помола 7 мин), м<sup>2</sup>/г.

Минерал	Структура												
	кубическая		ромбическая		гексагональная		тетрагональная		тригональная		моноклиная		
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
Таллахит . . . . .	3,56	3,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Кубанит . . . . .	3,37	3,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Борнит . . . . .	3,68	3,01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Пентландит . . . . .	3,70	3,84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Галенит . . . . .	4,26	1,51	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Пирит:													
крупнокристаллический . . . . .	4,48	0,947	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
среднекристаллический . . . . .	4,83	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
мелкокристаллический . . . . .	7,73	5,66	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Клейофан . . . . .	9,68	11,80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Марматит . . . . .	9,23	8,11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Халькозин . . . . .	—	—	1,98	1,21	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Марказит . . . . .	—	—	3,73	3,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Висмутит . . . . .	—	—	2,39	1,81	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Антимонит . . . . .	—	—	3,56	2,89	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Пирротин ( $\mu = 1,63$ ; $\kappa = 0,05$ ) . . . . .	—	—	—	—	3,02	5,28	—	—	—	—	—	—	—
То же ( $\mu = 1,79$ ; $\kappa =$ $= 0,06$ ) . . . . .	—	—	—	—	2,74	4,17	—	—	—	—	—	—	—
Молибденит . . . . .	—	—	—	—	9,08	13,60	—	—	—	—	—	—	—
Халькопирит . . . . .	—	—	—	—	—	—	5,62	5,22	—	—	—	—	—
Киноварь . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	7,28	6,18	—	—	—
Хизлеудит . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,76	—	—	—
Арсенопирит . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,06	4,40	—

Примечания: 1 — фракция водного помола; 2 — то же, сухого.

Интересно отметить, что, если абсолютные значения удельной поверхности большинства сульфидов в сухом режиме измельчения меньше, чем в водном, для минералов с гексагональной структурой, а также клейофана (кубическая структура) характерна противоположная картина.

Таким образом, характер изменений удельной поверхности в процессе сверхтонкого измельчения сульфидов связан с их физико-химическими особенностями, способом и длительностью диспергирования. В процессе водного помола в жидкую фазу переходят сульфат-ион, медь, цинк и другие компоненты сульфидов; pH ее изменяется по-разному и значительно варьирует.

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФИДОВ

Сверхтонкие фракции арсенопирита, халькопирита, талнахита, клейофана, марматита и других сульфидов, полученные в процессе мокрого и сухого диспергирования, были подвергнуты рентгенографическим исследованиям, результаты которых показали, что все они в той или иной степени оказались аморфизованными.

Арсенопирит. В пробе, кроме арсенопирита, присутствует глаукоdot (Co, Fe)AsS. При диспергировании в течение 2 мин особых изменений на дифрактограмме не наблюдается (рис. 2, 2). После 15-минутного измельчения (рис. 2, 3) интенсивность всех рефлексов заметно снижается, некоторые из них даже исчезают.

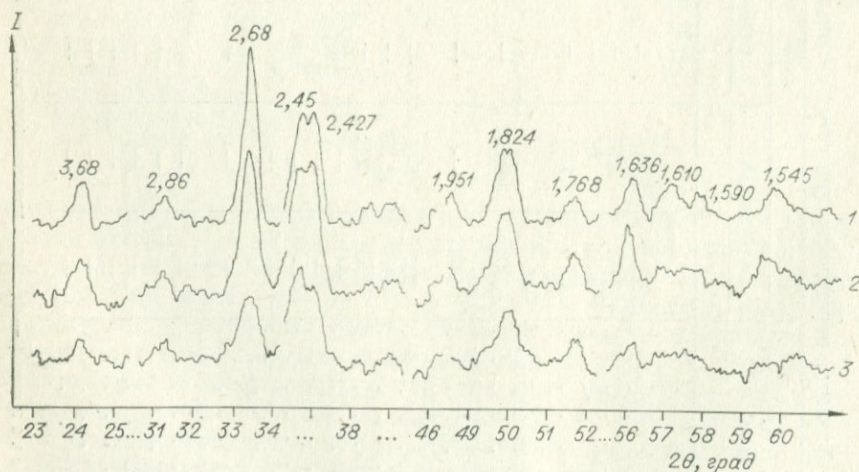


Рис. 2. Дифрактограммы арсенопирита. Аналитик Н. А. Пальчик.

1 — исходная; 2, 3 — после измельчения в воде, мин; 2 — 2, 3 — 15. Здесь и на последующих аналогичных дифрактограммах межплоскостные расстояния приведены в ангстремах.

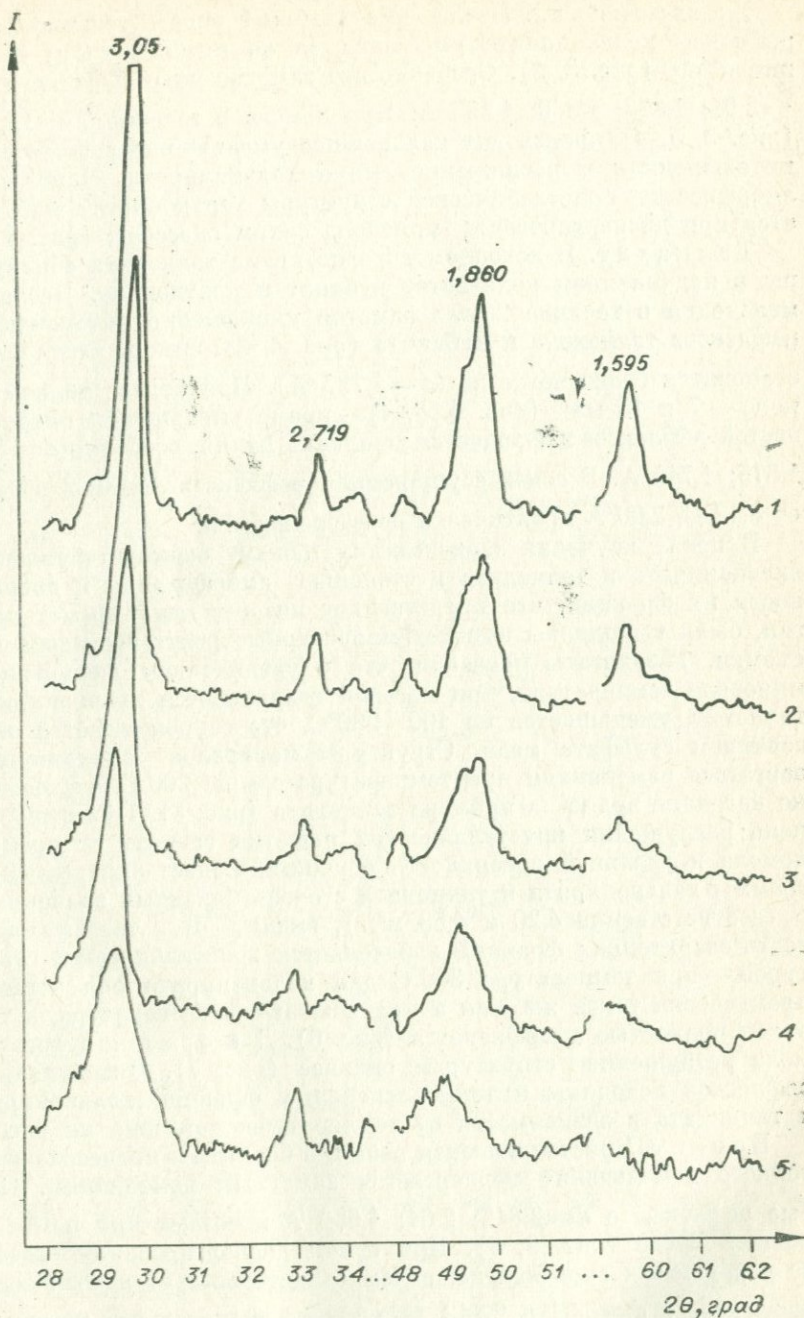


Рис. 3. Дифрактограммы халькопирита. Аналитик Э. П. Солотчина.  
 1 — исходная; 2—4 — после измельчения в воде, мин: 2—2, 3—7, 4—15;  
 5—7 (всухую).

Халькопирит. После измельчения в воде в течение 2 мин рефлексы халькопирита уменьшаются по интенсивности и расширяются (рис. 3, 2). Особенно это заметно на рефлексах с  $d = 3,05; 1,873; 1,860; 1,595 \text{ \AA}$ . При помоле в течение 7 и 15 мин (рис. 3, 3, 4) происходит дальнейшее уменьшение рефлексов по интенсивности и расширение линий халькопирита. Наибольшая аморфизация кристаллической структуры халькопирита наблюдается при диспергировании минерала сухим способом (рис. 3, 5).

Талнахит. В исходном образце кроме талнахита обнаружены в подчиненном количестве кубанит и пентландит. После измельчения в течение 2 мин заметно уменьшение интенсивности рефлексов талнахита и кубанита (рис. 4, 2). Линии пентландита становятся более четкими ( $d = 1,797 \text{ \AA}$ ). При более тонком помоле — 7 и 15 мин (рис. 4, 3, 4) — кроме уменьшения интенсивностей рефлексов наблюдается уширение линий, особенно  $d = 3,07; 1,875; 1,745 \text{ \AA}$ . В связи с уширением рефлексов линии в области от 3,12 до 3,00  $\text{\AA}$  практически не разрешаются.

В целях изучения зависимости между термоустойчивостью халькопирита и талнахита и степенью аморфизации и дисперсности их фракций, что представляет интерес для пирометаллургии, были выполнены высокотемпературные рентгенографические съемки. Результаты показали, что с увеличением дисперсности минерала температура, при которой разрушаются халькопирит и талнахит, уменьшается на 100—200°C, что сопровождается образованием сульфата меди. Структуры минералов начинают подвергаться изменениям при температуре свыше 200°C, что особенно наглядно видно на примере талнахита (рис. 5). При этом степень разрушения кристаллической решетки зависит от времени помолы и удельной поверхности фракций. Сопоставив дифрактограммы халькопирита и талнахита с очень близкими значениями  $S$  (соответственно 4,20 и 4,58 м<sup>2</sup>/г), видим, что термоустойчивость сверхтонких фракций определяется кристаллической структурой — при температуре 300°C для халькопирита она остается практически такой же, как и при комнатной температуре, а талнахит полностью аморфизуется (рис. 6). Для фракции сухого помолы разрушение структуры сильнее (рис. 7). Интенсивность рефлексов исходных и тонкодисперсных фракций халькопирита и талнахита в зависимости от температуры показана на рис. 8.

Борнит. Кристаллическая решетка борнита в процессе сверхтонкого измельчения подвергается заметным изменениям. Слабые рефлексы с  $d = 2,815; 2,01; 1,652 \text{ \AA}$  исчезают при помоле в жидкой среде (рис. 9, 2). При сухом диспергировании степень ее разрушения еще больше, о чем свидетельствует исчезновение рефлексов с  $d = 3,31$  и  $2,743 \text{ \AA}$ , а также значительное уширение основного рефлекса с межплоскостным расстоянием  $1,941 \text{ \AA}$  (рис. 9, 3).

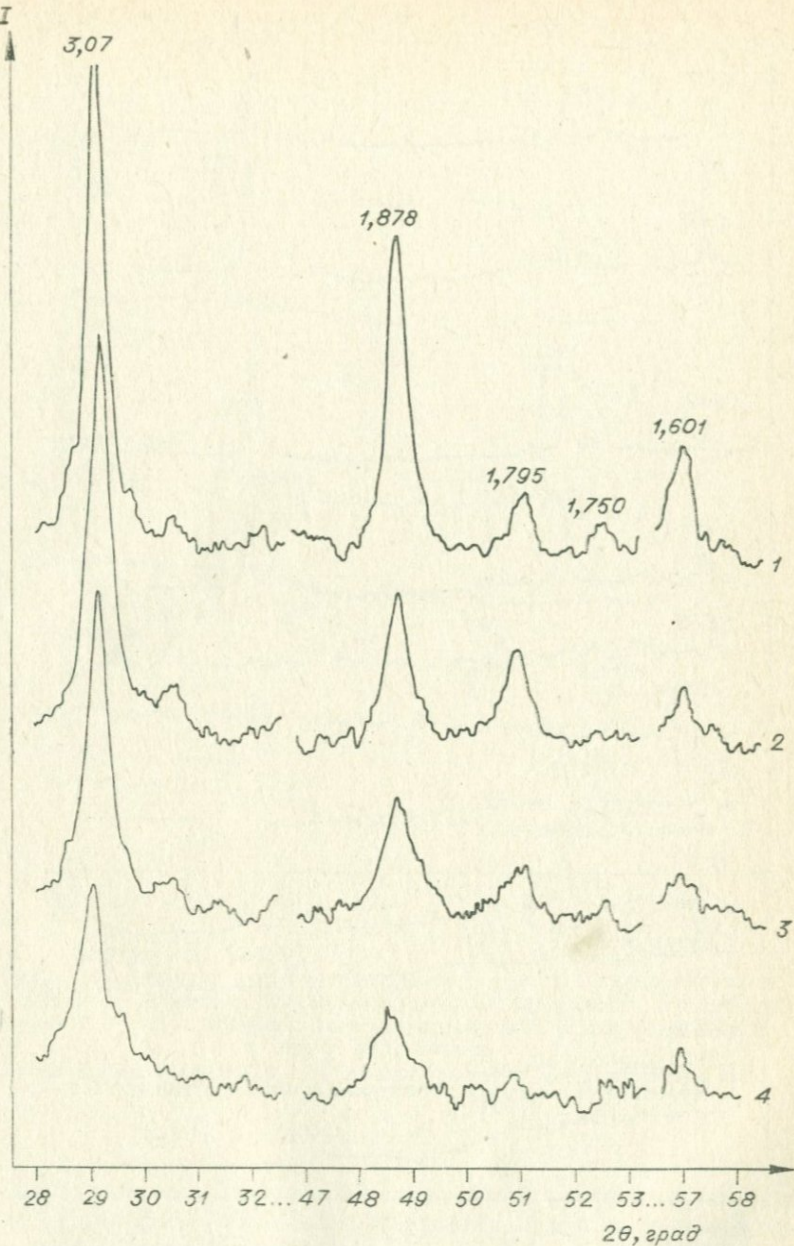


Рис. 4. Дифрактограммы талнахита. Аналитик Э. П. Солотчина.  
 1 — исходная; 2—4 — после измельчения в воде, мин: 2—2, 3—7, 4—15.

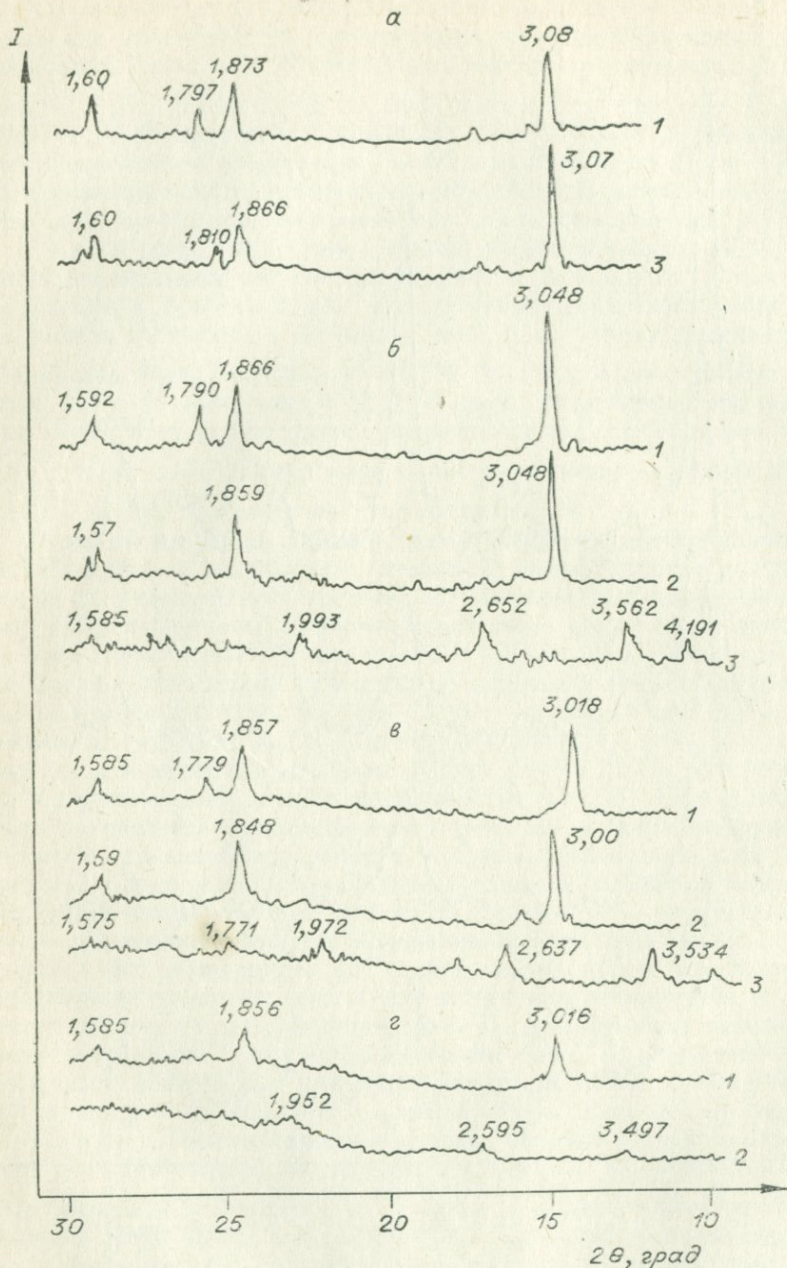


Рис. 5. Изменение структуры флотационной и сверхтонких фракций таллахита при воздействии высоких температур. Аналитик Т. П. Неволина.

$\alpha$  —  $\beta$  — фракции с  $S=0,38; 2,48; 3,56; 4,58$  м<sup>2</sup>/г соответственно: 1 — дифрактограммы, полученные при комнатной температуре; 2 — то же, при 300°C; 3 — то же, при 400°C.

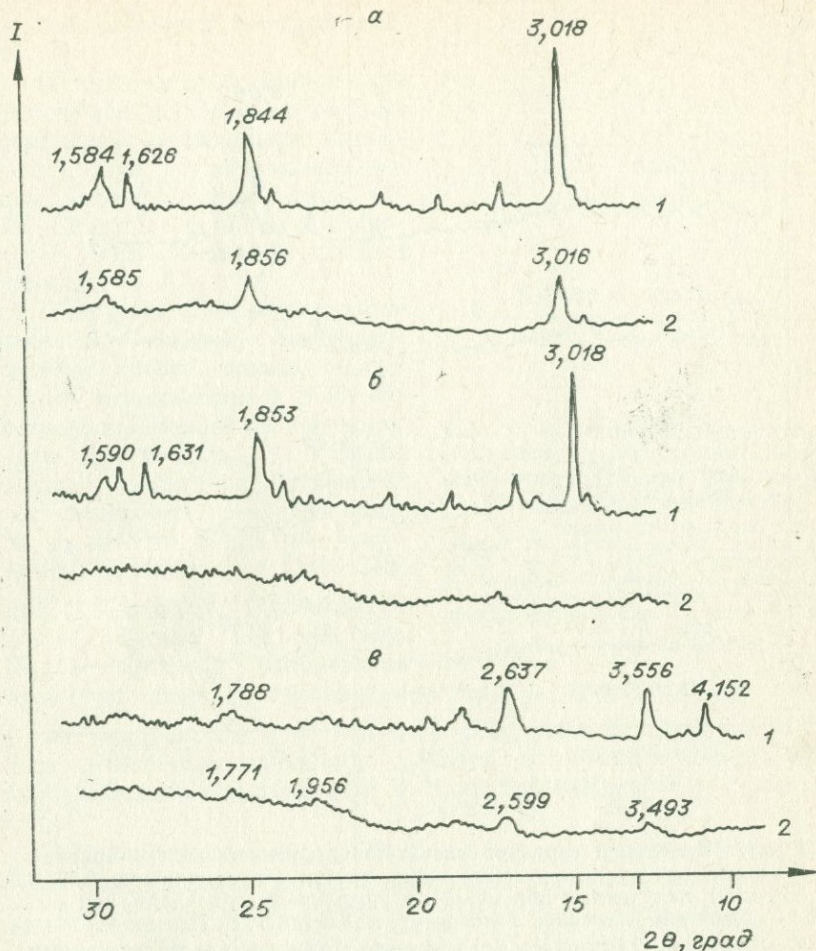


Рис. 6. Изменение структур сверхтонких фракций халькопирита и талнахита с близкими значениями удельной поверхности (соответственно 4,20 и 4,58 м<sup>2</sup>/г) при воздействии высоких температур. Аналитик Т. П. Неволлина.

*а* — комнатная температура; *б* — температура 300°С; *в* — температура 400°С; 1, 2 — дифрактограммы халькопирита и талнахита соответственно.

Халькозин. Халькозин-1 при измельчении всухую (рис. 10, *а*, *б*) аморфизуется в большей степени, чем при помоле в водной среде. После 15-минутного измельчения сильные рефлексии халькозина практически исчезли (рис. 10, *б*, 4). Расшифровка дифрактограмм халькозина-2 также свидетельствует о значительном разрушении структуры при диспергировании в водной среде (табл. 8). Наибольшая аморфизация отмечается при самом дли-

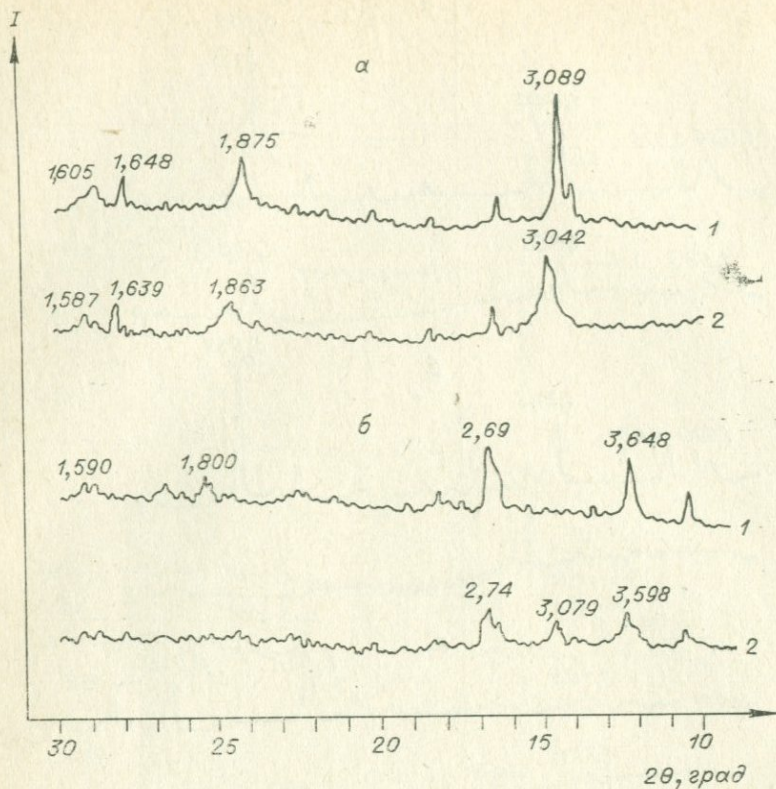


Рис. 7. Изменение структур сверхтонких фракций халькопирита с близкими значениями удельной поверхности (соответственно 5,62 и 5,20 м<sup>2</sup>/г), полученных при мокром и сухом диспергировании, под воздействием высоких температур. Аналитик Т. П. Неволлина.

а — комнатная температура; б — температура 400°С; 1, 2 — дифрактограммы фракций мокрого и сухого помола соответственно.

тельном времени помола — 15 мин. Значительная часть слабых рефлексов исчезает.

**Сфалериты.** Дифрактограммы исходных фракций клейофана и марматита свидетельствуют о том, что параметры кристаллических решеток их отличаются (рис. 11).

**Клейофан.** Минерал подвергался как мокрому, так и сухому измельчению. После диспергирования в воде в течение 7 мин интенсивность рефлексов клейофана несколько уменьшилась (рис. 12, а, 2). Значительно большая аморфизация за это же время наблюдается в процессе сухого помола (рис. 12, б, 2).

**Марматит.** После 2 и 7 мин диспергирования интенсивность рефлексов марматита несколько уменьшилась (рис. 13, 2, 3), а после 15 мин помола, кроме того, произошло уширение их;

слабые рефлексы исчезли (рис. 13, 4).

**Пентландит.** Наибольшая аморфизация кристаллической структуры пентландита происходит при сухом механическом активировании (рис. 14, 3). Сильные рефлексы становятся очень размытыми, слабые исчезают.

**Пириты. Среднекристаллический.** Рефлексы дифрактограммы пробы пирита после 2 мин измельчения в воде заметных изменений не претерпевали (рис. 15, а, 2). В пробе после 15 мин диспергирования они стали заметно слабее (рис. 15, а, 3). Это видно по ослаблению рефлексов с  $d=2,72$ ; 2,43; 1,922; 1,638; 1,450 Å. При сухом режиме помола (рис. 15, б) заметные разрушения

структуры среднекристаллического пирита происходят уже через 2 мин (см. рис. 15, б, 2);  $d=3,12$ ; 2,72; 2,43; 1,638; 1,450 Å. Однако дальнейшее увеличение времени диспергирования ее приводят к большим изменениям в структуре минерала (см. рис. 15, б, 3, 4).

**Крупнокристаллический.** Как при мокром, так и при сухом режиме помола интенсивность рефлексов становится значительно меньше ( $d=3,12$ ; 2,72; 1,638 Å). Однако различий между дифрактограммами не отмечается (рис. 16, 2, 3).

**Марказит.** Изменения в структуре минерала при диспергировании в воде в течение 7 мин незначительные. Они отмечаются для рефлексов с  $d=2,72$ ; 2,42; 2,32 Å. Один из наиболее слабых рефлексов с  $d=1,637$  Å полностью разрушен (рис. 17, 2).

**Пирротины.** Так как пирротины могут существенно отличаться друг от друга по химико-физическим свойствам, в частности по магнитным характеристикам, что может быть обусловлено наличием в них магнетита, то при исследовании этих минералов параллельно изучали их структурные и магнитные особенности.

Как показали результаты исследований, при внесении исходных образцов пирротинов в магнитное поле они намагничиваются, при снятии внешнего магнитного поля — размагничиваются. Величины магнитной проницаемости  $\mu$  и восприимчивости  $\chi$  не-

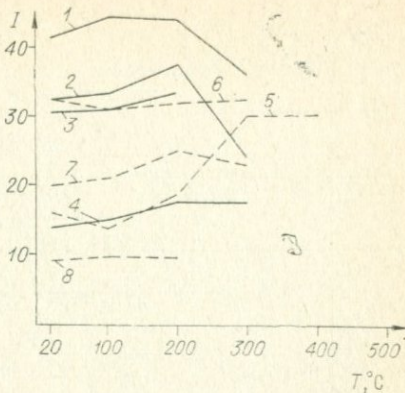


Рис. 8. Зависимость интенсивности рефлексов кристаллических и аморфизованных фракций халькопирита и талнахита от температуры.

1 — 4 — сверхтонкие фракции халькопирита, полученные после помола, мин: 1 — 2, 2 — 7, 3 — 15, 4 — 7 (всухую); 5 — 8 — фракции талнахита: 5 — флотационная, 6 — 8 — сверхтонкие, полученные при диспергировании в воде (6 — 2 мин, 7 — 7, 8 — 15).

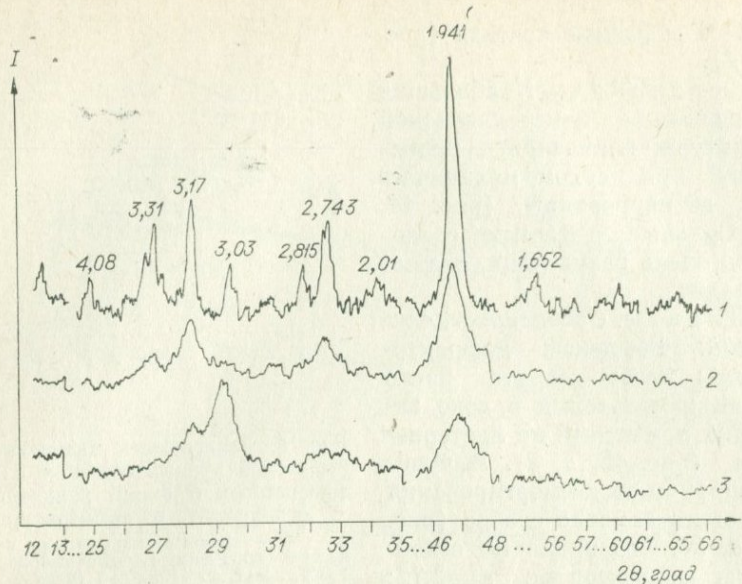


Рис. 9. Диффрактограммы борнита. Аналитик М. В. Новожилова.  
1 — исходная; 2, 3 — после измельчения в течение 7 мин; 2 — в водной среде, 3 — в воздушной среде.

значительны и мало зависят от величины внешнего магнитного поля (табл. 9). Намагниченность ( $j = \bar{\chi} \cdot H$ ) составляет 60—80% величины напряженности внешнего поля  $H$ . Соответственно магнитная индукция образцов  $B = H + 4\pi j$  на 60—80% больше напряженности (индукции) внешнего магнитного поля. Все это свидетельствует о том, что пирротин содержит как компоненты ферромагнитных кристаллов, имеющих магнитную восприимчивость больше единицы и мягких в магнитном отношении, так и компоненты парамагнетиков, имеющих в обычных условиях  $\chi = 10^{-3}$ — $10^{-5}$ , т. е. веществ, весьма слабых в магнитном отношении.

Исследованные образцы пирротинов отличаются по величине относительной магнитной проницаемости (табл. 9). Самый низкий уровень  $\mu$  характерен для образца 3 ( $\mu = 1,59$ ), самый высокий — для образцов 5 и 6 ( $\mu = 1,79$ ). В то время как пирротины, представленные образцами 5 и 6, очень легко притягиваются магнитом РЧМ-2, другие даже не реагируют на создаваемое им поле и активно ведут себя только при внесении их в зону действия магнита Сочнева.

Результаты рентгенографического фазового анализа пяти образцов из исследуемого ряда пирротинов (рис. 18) свидетельствуют о том, что в составе тех из них, которые обладают наибольшей относительной магнитной проницаемостью, присутствует магнетит, относящийся к ферромагнетикам ( $d = 2,54 \text{ \AA}$  на кривых 1

## Расшифровка диффрактограмм флотационной и свертонких фракций халькозина-2 (аналитик Н. А. Пальчик)

Номер линии	Экспериментальные данные						Литературные данные (Михеев, 1957)	
	Флотационная фракция		Свертонкие фракции после помола в воде, мин					
			2		15			
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	10	4,12	—	—	—	—	0,5	3,93
2	15	3,77	20	3,76	—	—	1	3,77
3	15	3,62	—	—	—	—	1	3,60
4	20	3,32	20	3,40	—	—	3	3,39
5	18	3,30	24	3,28	35	3,29	1	3,31
6	30	3,19	24	3,19	—	—	1	3,21
7	15	3,06	—	—	—	—	2	3,05
8	25	2,96	30	2,96	—	—	0,5	2,97
9	20	2,88	25ш	2,89	40	2,84	2	2,88
10	45	2,73	—	—	25	2,70	1	2,73
11	15	2,67	—	—	—	—	1	2,67
12	40	2,54	35	2,54	—	—	1	2,54
13	30	2,48	25	2,48	10	2,49	2	2,47
14	60	2,41	90	2,41	30	2,41	7	2,40
15	40	2,34	20	2,34	75	2,31	0,5	2,34
16	20	2,22	20	2,22	—	—	2	2,22
17	100	1,983	90	1,979	100	1,991	8	1,969
18	10	1,937	—	—	—	—	0,5	1,937
19	60	1,885	100	1,882	45	1,873	10	1,870
20	13	1,796	—	—	—	—	0,5	1,787
21	50	1,711	40	1,709	35	1,707	4	1,695
22	15	1,662	30	1,692	—	—	2	1,645

Примечание. I — интенсивность; d/n — межплоскостное расстояние; ш — широкая линия.

и 2). Именно смесь в минералах пара- и ферромагнитных веществ обуславливает магнитные особенности пирротинов: их слабые магнитномягкие свойства с небольшими значениями магнитной проницаемости и магнитной восприимчивости.

После магнитных испытаний образцов пирротина три из них (4, 5 и 6-й) были подвергнуты свертонному мокрому измельче-

Таблица 9

## Магнитные характеристики пирротинов флотационной крупности (аналитик Л. Г. Санаров)

Параметр	Образцы					
	1	2	3	4	5	6
Относительная магнитная проницаемость . . . . .	1,74	1,83	1,59	1,63	1,79	1,79
Магнитная восприимчивость	0,06	0,07	0,05	0,05	0,06	0,06

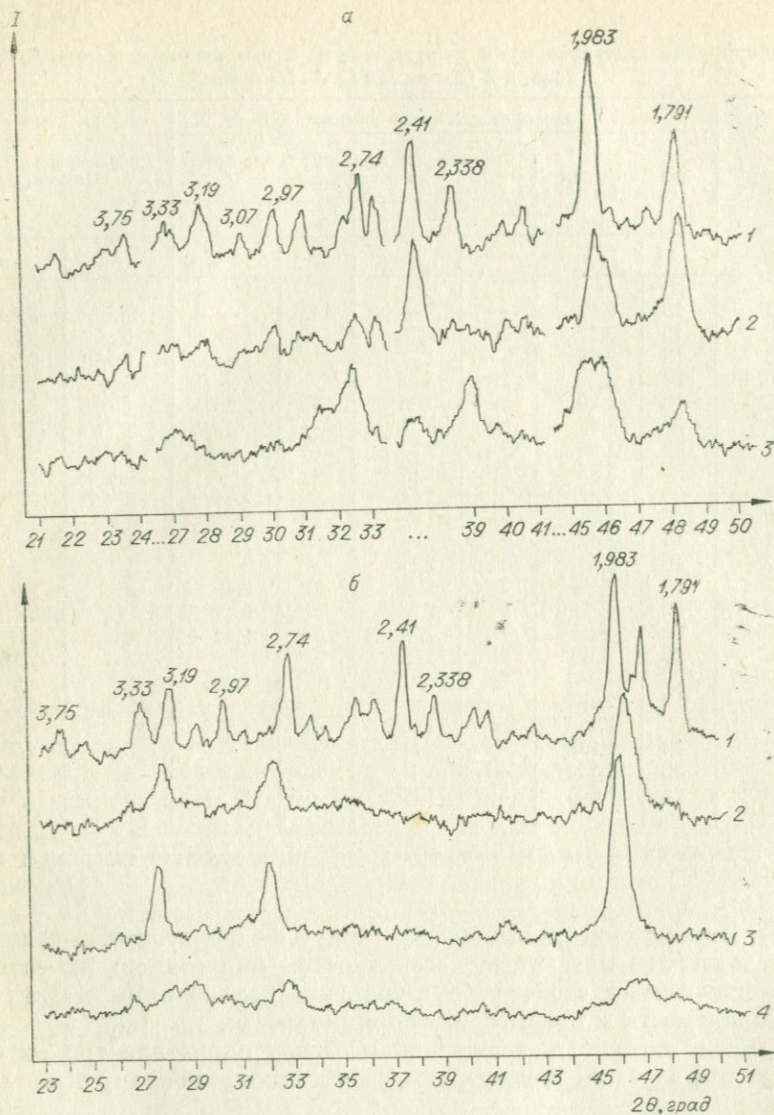


Рис. 10. Дифрактограммы халькозина-1. Аналитик Н. А. Пальчик.  
 а — после измельчения в водной среде, мин: 1 — исходная, 2—2, 3—15; б —  
 после измельчения в воздушной среде, мин: 1 — исходная, 2 — 2, 3 — 7, 4 — 15.

нию, а слабомагнитный образец 4, кроме того, сухому. На основе тонкодисперсных фракций были изготовлены образцы для измерения магнитных характеристик. Результаты показали, что после 2-минутного измельчения относительная магнитная проница-

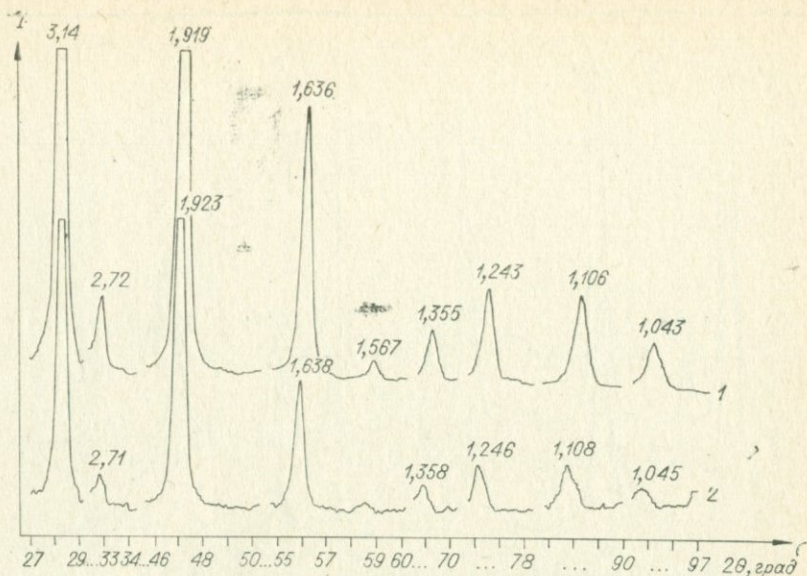


Рис. 11. Дифрактограммы исходных проб сфалеритов (1 — клейофан, 2 — марматит). Аналитик М. В. Новожилова.

емость и магнитная восприимчивость изменяются незначительно — от 1,63 до 1,42 для образца 4 и от 1,79 до 1,90 для образца 6 (табл. 10). По мере увеличения времени диспергирования величина  $\mu$  значительно возрастает — через 15 мин мокрого помола для образца 4 она составила 5,13, а для образца 6 — 4,49.

Для выяснения причины увеличения значений относительной магнитной проницаемости и магнитной восприимчивости (вследствие высвобождения при измельчении магнетита или в резуль-

Таблица 10

Магнитные характеристики пирротинов различной дисперсности (аналитик Л. Г. Санаров)

Параметр	Образец 4			Образец 5		Образец 6			
	Флота- ционная фрак- ция	После помо- ла, мин		Флота- цион- ная фрак- ция	После помола в тече- ние 7 мин	Флота- цион- ная фрак- ция	После помола, мин		
		2	15				2	7	15
Относительная магнитная проницае- мость . . .	1,63	1,42	5,13	1,79	3,32	1,79	1,90	3,67	4,49
Магнитная восприимчи- вость . . .	0,05	0,03	0,33	0,06	0,18	0,06	0,07	0,21	0,28

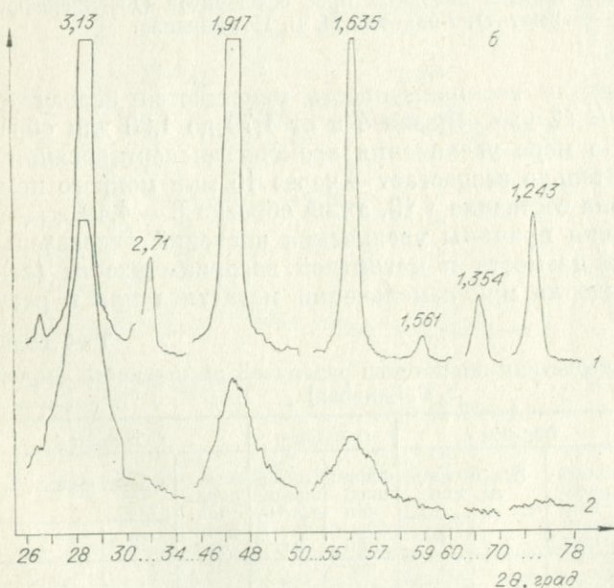
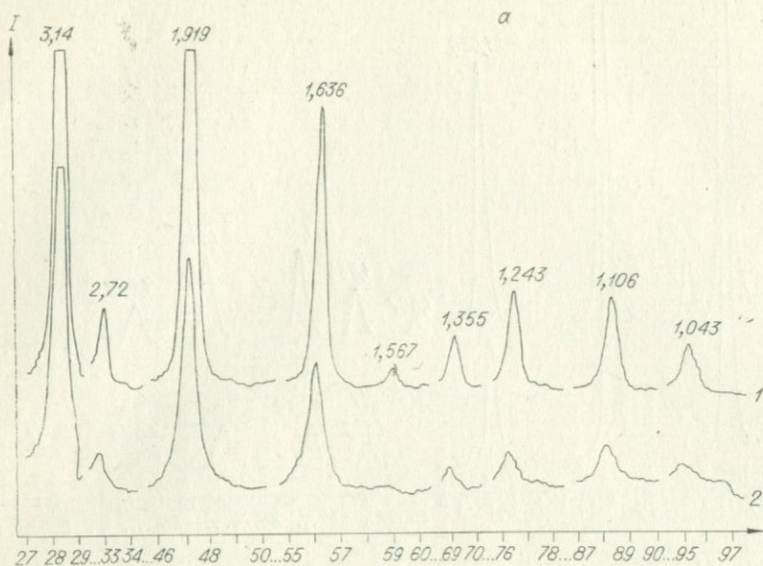


Рис. 12. Диффрактограммы клейофана. Аналитик М. В. Новожилова.  
 а — после измельчения в водной среде, мин: 1 — исходная, 2 — 7; б —  
 после измельчения в воздушной среде, мин: 1 — исходная, 2 — 7.

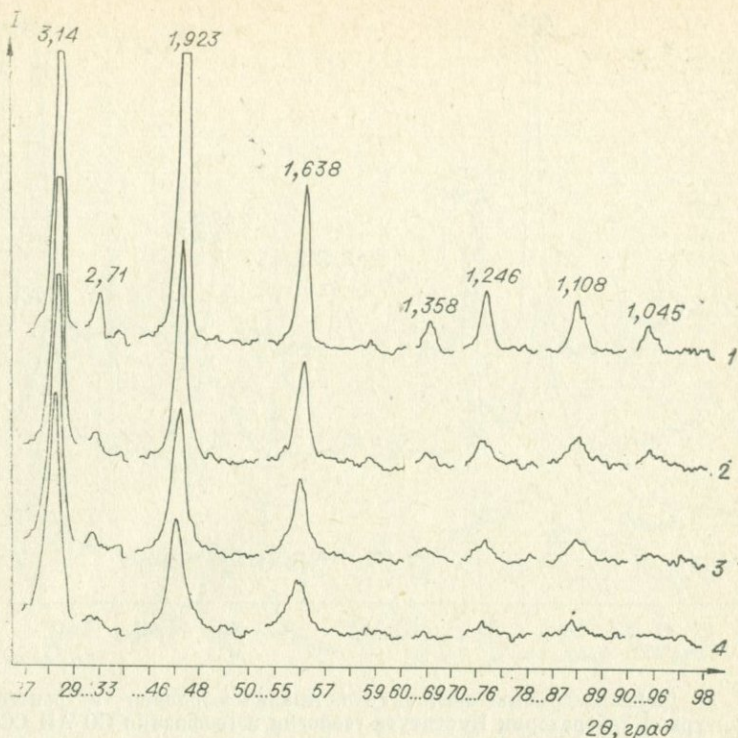


Рис. 13. Диффрактограммы марматита. Аналитик М. В. Новожилова.  
1 — исходная; 2—4 — после измельчения в воде, мин; 2—2, 3—7, 4—15.

тате натирания железа стальных мелющих тел) сверхтонкие фракции пирротинов были подвергнуты рентгенографическому фазовому анализу. Кроме того, представлялось интересным оценить степень разрушения их кристаллической структуры. Выяснилось, что в исходной пробе образца 4 кроме основного минерала присутствовал пентландит. Диффрактограмма фракции 2-минутного водного помола (рис. 19, а, 2) характеризуется уширением рефлексов пирротина ( $d=2,072$  и  $1,725 \text{ \AA}$ ), а также исчезновением слабых рефлексов пентландита ( $d=5,96$  и  $1,940 \text{ \AA}$ ), которые на рис. 19, а не показаны. В пробе после 15-минутного помола все рефлекссы пентландита (кроме  $d=3,05 \text{ \AA}$ ) исчезают, а рефлекссы пирротина еще больше расширяются ( $d=2,65$ ;  $2,072$  и  $1,725 \text{ \AA}$ ). Резко отличается от описанной диффрактограмма фракции сухого помола пирротина (рис. 19, б). Уже через 2 мин диспергирования структура минерала разрушается — на диффрактограмме осталось только три размытых рефлексса пирротина (рис. 19, б, 2). Увеличение времени помола, по существу, не при-

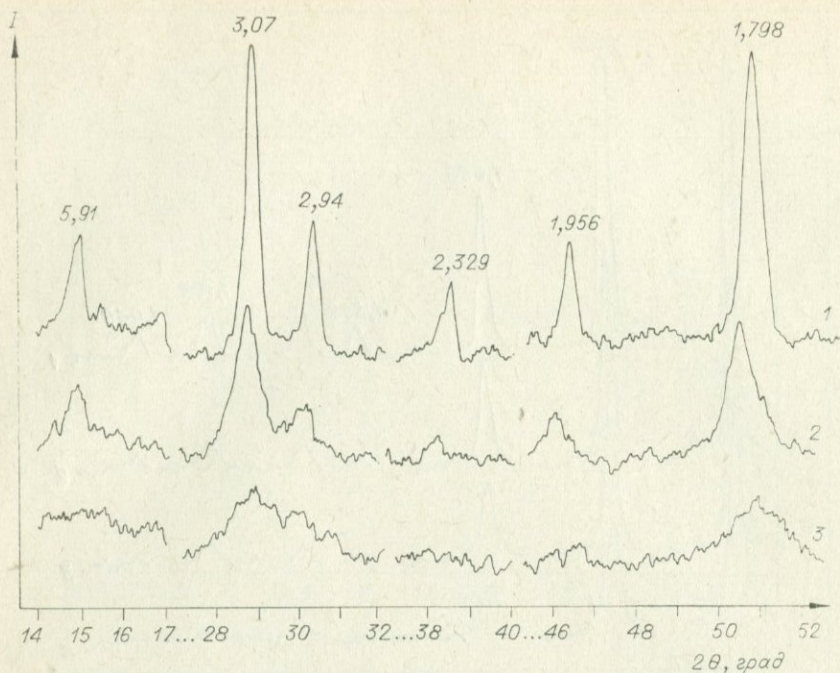


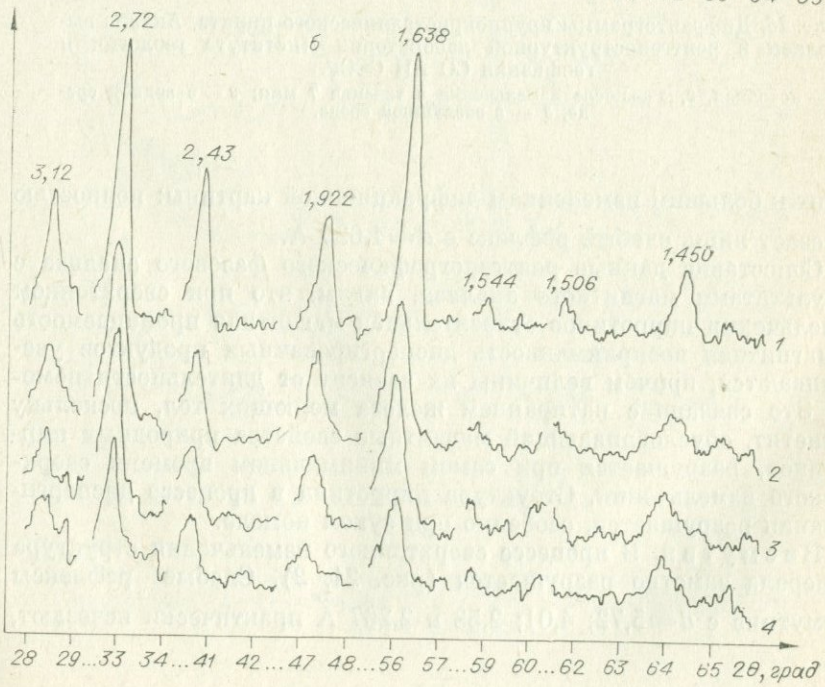
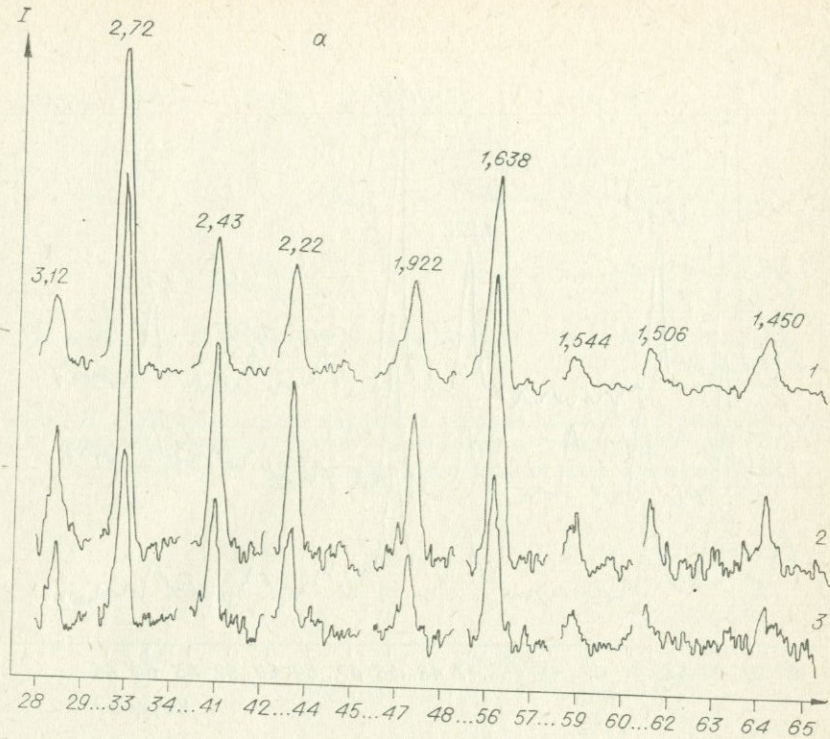
Рис. 14. Дифрактограммы пентландита. Анализ выполнен в рентгено-структурной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР. 1 — исходная; 2, 3 — после измельчения в течение 7 мин: 2 — в водной среде, 3 — в воздушной среде.

водит к дополнительным видимым изменениям. Рефлексов, характерных для магнетита, не обнаружено.

Исследование структурных изменений при сверхтонком измельчении пирротина показало, что после 7 мин помола в воде (образец 5) характерный для магнетита рефлекс с  $d=2,54 \text{ \AA}$  практически исчезает (рис. 20, а, 2), а структура самого пирротина изменяется мало. Отмечается лишь небольшое уширение рефлексов. Сходная картина наблюдается и при мокром диспергировании пирротина (образец 6). Уже через 2 мин диспергирования рефлекс  $d=2,54 \text{ \AA}$ , относящийся к магнетиту, полностью разрушается (рис. 20, б, 2). Увеличение времени помола не при-

Рис. 15. Дифрактограммы среднекристаллического пирита. Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР.

а — после измельчения в воде, мин: 1 — исходная, 2 — 2, 3 — 15; б — после измельчения в воздушной среде, мин: 1 — исходная, 2 — 2, 3 — 7, 4 — 15.



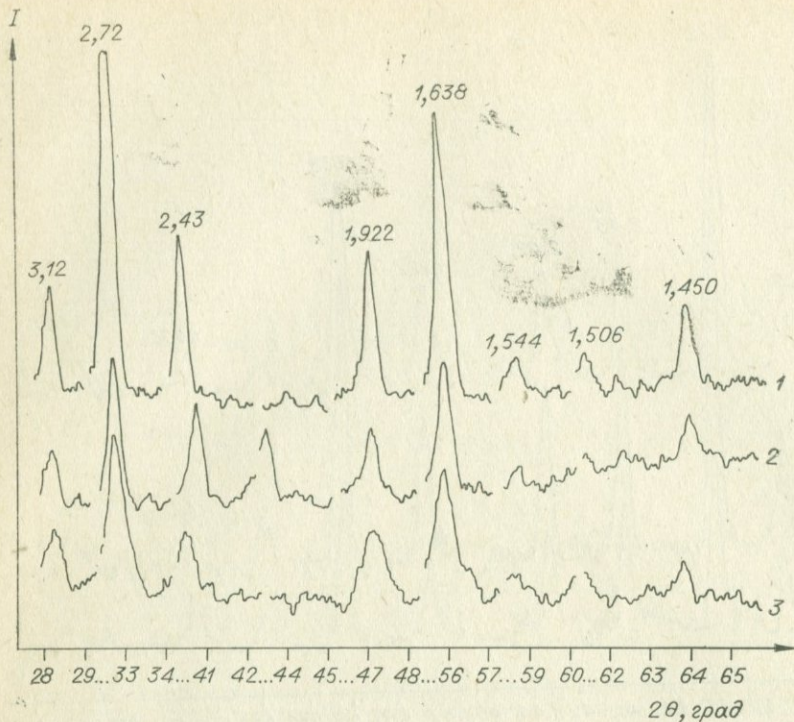


Рис. 16. Диффрактограммы крупнокристаллического пирита. Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР.

1 — исходная, 2, 3 — после измельчения в течение 7 мин: 2 — в водной среде, 3 — в воздушной среде.

водит к большим изменениям дифракционной картины: полностью исчезает лишь слабый рефлекс с  $d=1,620$  Å.

Сопоставив данные рентгенографического фазового анализа с результатами магнитного анализа, видим, что при сверхтонком измельчении пирротинов относительная магнитная проницаемость и магнитная восприимчивость диспергированных продуктов увеличиваются, причем величины их зависят от длительности помола. Это связано с натиранием железа мелющих тел, поскольку магнетит, обуславливающий магнитные свойства природных пирротинов, разрушается при самом минимальном времени сверхтонкого измельчения. Структура пирротина в процессе диспергирования разрушается, особенно при сухом помоле.

В и с м у т и н. В процессе сверхтонкого измельчения структура минерала заметно разрушается (рис. 21, 2). Слабые рефлексы висмутитина с  $d=5,72$ ; 4,01; 2,53 и 2,267 Å практически исчезают,

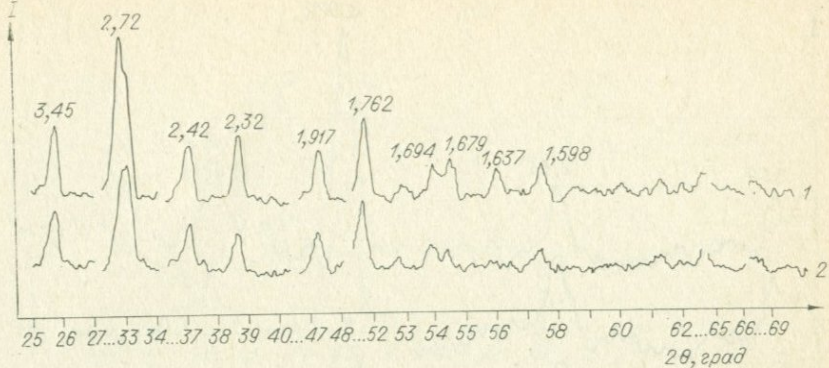


Рис. 17. Дифрактограммы марказита. Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР.  
1 — исходная; 2 — после измельчения в водной среде в течение 7 мин.

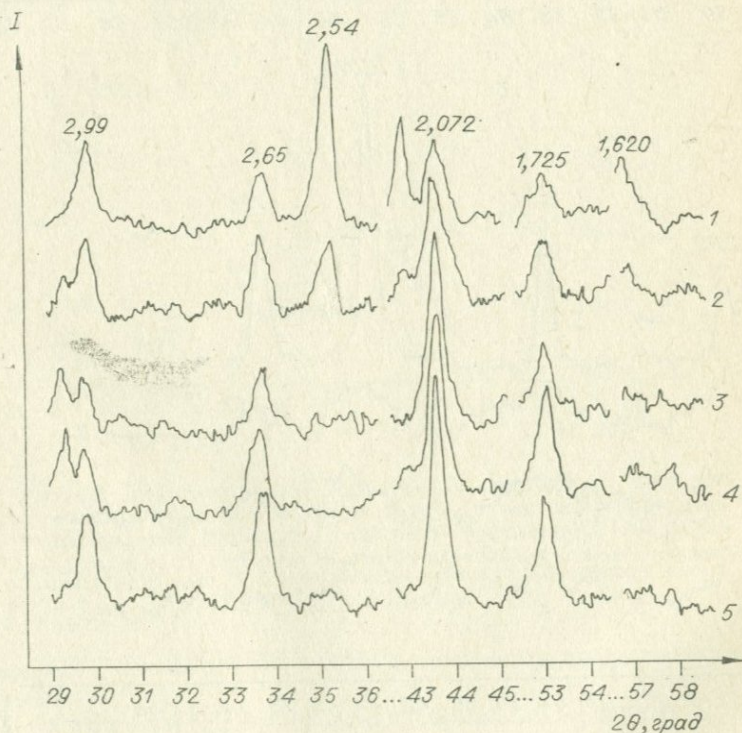


Рис. 18. Дифрактограммы исходных (флотационных фракций) пирротинов (1—5 — образцы 6, 5, 4, 3, 1. Номера образцов соответствуют табл. 9).

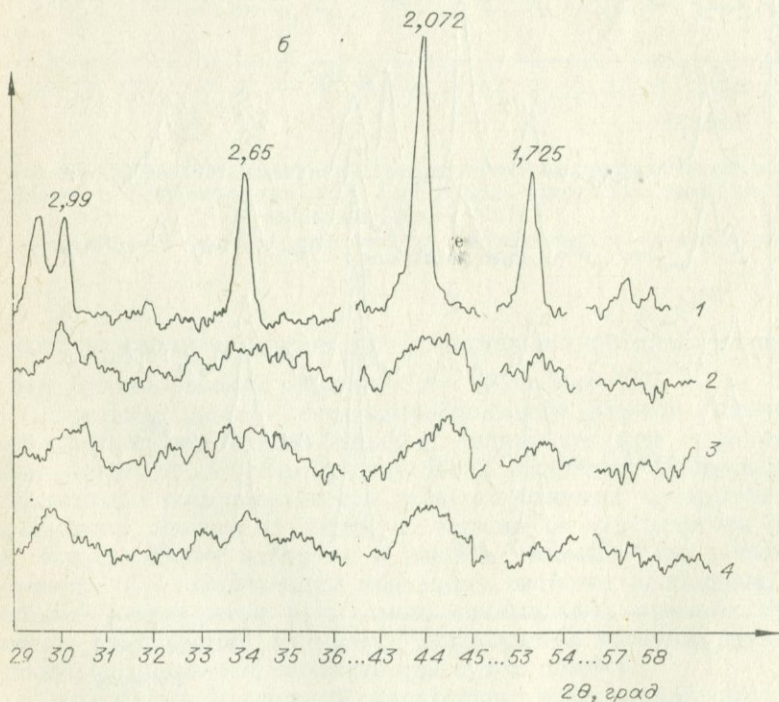
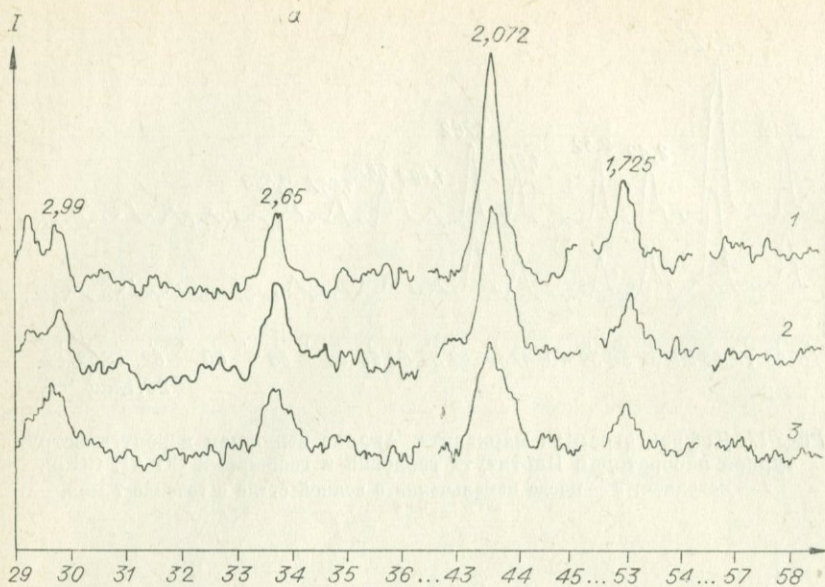


Рис. 19. Дифрактограммы пирротина с магнитной проницаемостью  $\mu = 1,63$ . Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР.

а — после измельчения в воде, мин: 1 — исходная, 2 — 2, 3 — 15; б — после измельчения в воздушной среде, мин: 1 — исходная, 2 — 2, 3 — 7, 4 — 15.

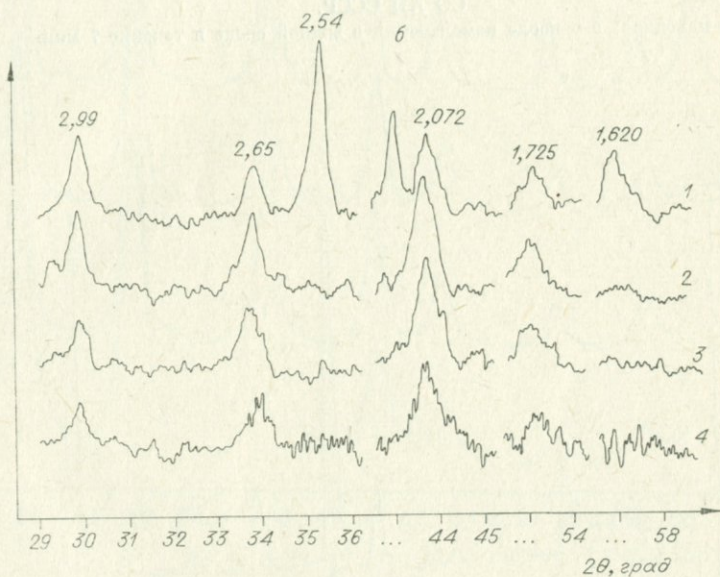
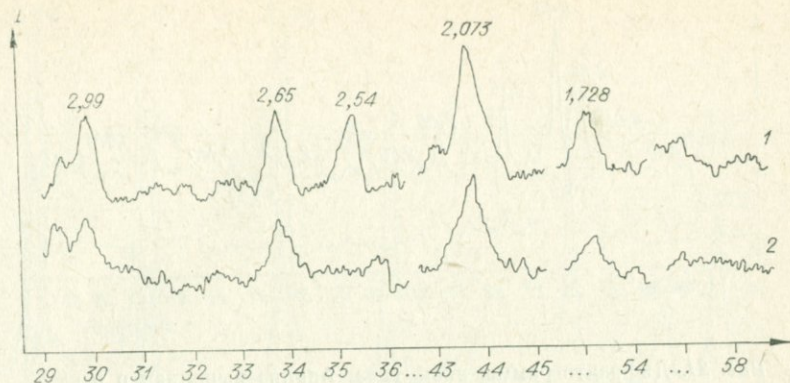


Рис. 20. Дифрактограммы пирротина с магнитной проницаемостью  $\mu=1,79$ . Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии в геофизики СО АН СССР. а — образец 5: 1 — исходная, 2 — после измельчения в воде в течение 7 мин; б — образец 6: 1 — исходная, 2 — после измельчения в воде в течение 2 мин, 3 — 7, 4 — 15 мин.

а сильные с  $d=2,46$ ;  $3,59$  и  $3,15$  Å становятся очень широкими и размытыми.

Молибденит. Рентгеновская съемка молибденита при температуре  $600^{\circ}\text{C}$  и экспозиции в 1 ч показала, что рефлекс с  $d=14,5$  Å исчез полностью, так же как и рефлекс с  $d=6,2$  Å, что сви-

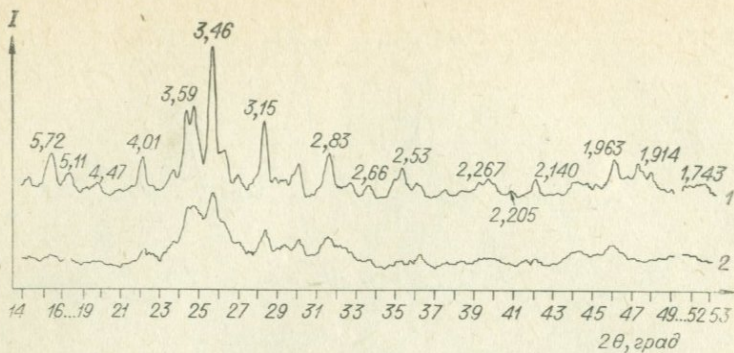


Рис. 21. Диффрактограммы висмутина. Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР.

1 — исходная; 2 — после измельчения в водной среде в течение 7 мин.

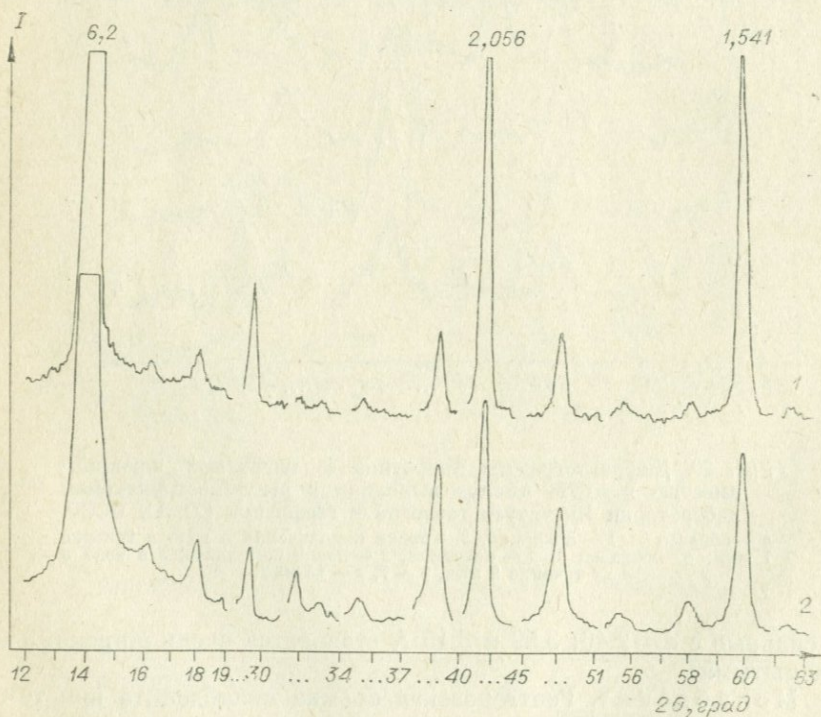


Рис. 22. Диффрактограммы молибденита. Аналитик Э. П. Солотчина.

1 — исходная; 2 — после измельчения в водной среде в течение 7 мин.

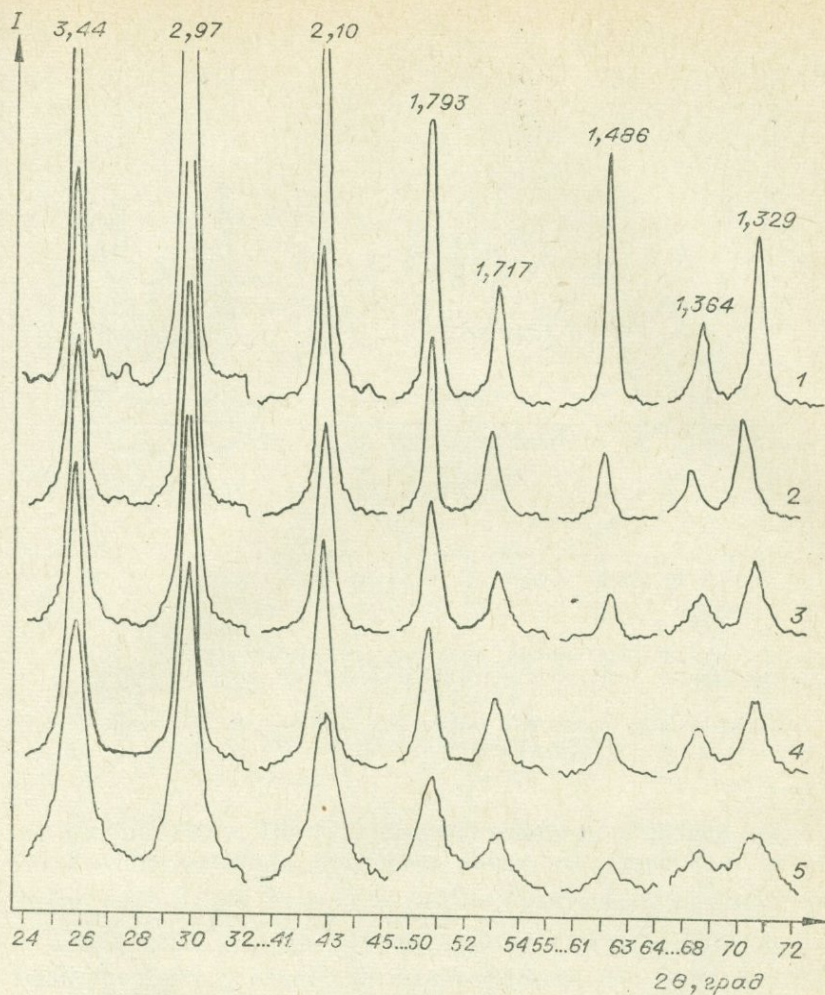


Рис. 23. Диффрактограммы галенита. Аналитик Э. П. Солотчина.

1 — исходная; 2—4 — после измельчения в водной среде, мин: 2—2, 3—7, 4—15; 5 — всухую (7 мин).

детельствует о разрушении минерала. Рефлекс с  $d=14,5 \text{ \AA}$  проявляется сверх структуры хорошо ориентированного молибденита. Если в исходном образце интенсивность рефлексов серии 0001 очень высока при уменьшенной интенсивности, то в тонкодисперсном преимущественная ориентация выражена меньше (рис. 22). Напитку образца осуществить не удалось из-за несмачиваемости.

Галенит. Интенсивность сильных рефлексов с межплоскостными расстояниями 3,44; 2,97 и 2,10 Å по мере измельчения га-

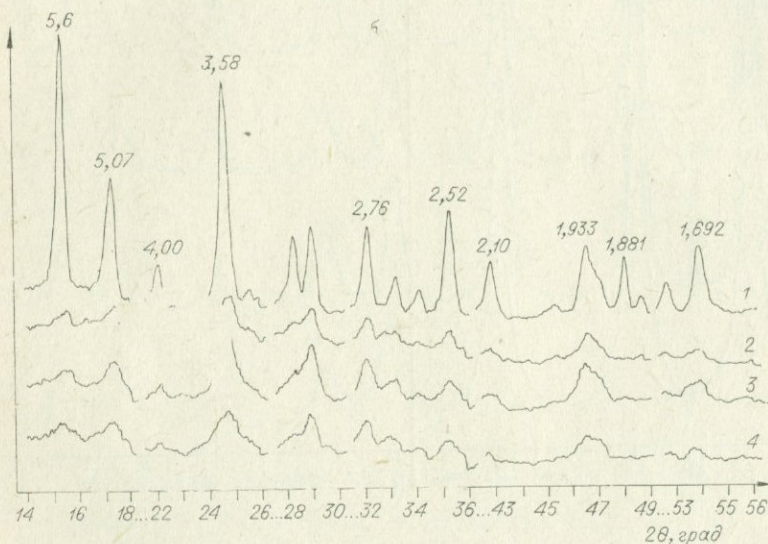
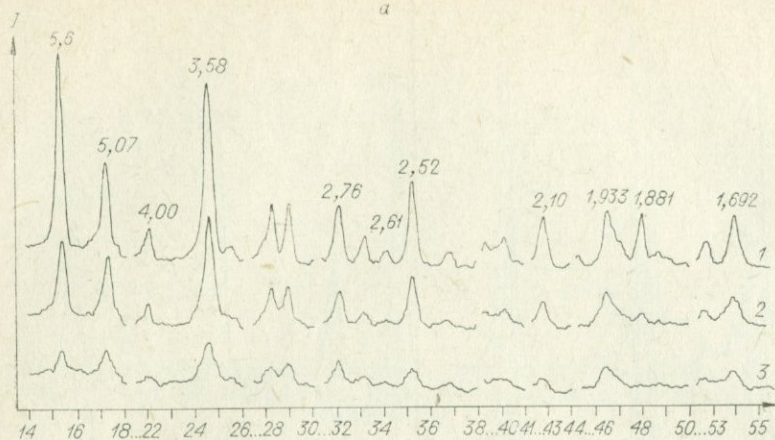


Рис. 24. Диффрактограммы антимонита. Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР.

а — после измельчения в водной среде, мин: 1 — исходная, 2 — 2, 3 — 15;  
 б — после измельчения в воздушной среде, мин: 1 — исходная, 2 — 2, 3 — 7, 4 — 15.

ленита уменьшается, в то время как сами межплоскостные расстояния не изменяются. Наибольшее уширение отмечается у рефлексов с  $d=1,486 \text{ \AA}$ , особенно в сухом режиме помола (рис. 23, 5). Время измельчения в водной среде не оказывает существенного влияния на степень разрушения кристаллической решетки галенита.

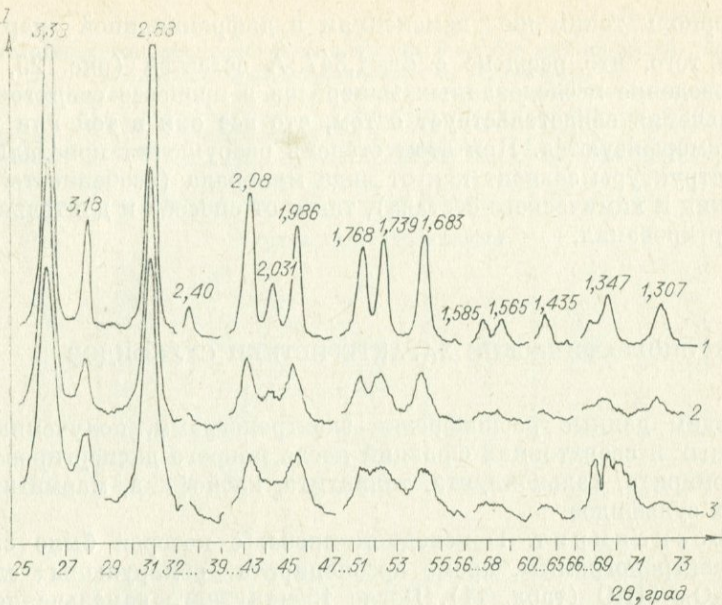


Рис. 25. Диффрактограммы киновари. Анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР.

1 — исходная; 2, 3 — после измельчения в течение 7 мин: 2 — в водной среде, 3 — в воздушной среде.

Антимонит. После 2-минутного помола в водной среде интенсивность основных рефлексов антимонита уменьшается ( $d = 5,6; 5,09; 3,59$  и  $2,53$  Å), а слабые практически исчезают ( $d = 2,61$  и  $1,881$  Å). На диффрактограмме пробы 15-минутного измельчения почти исчез сильный рефлекс с  $d = 5,6$  Å и заметно уменьшилась интенсивность рефлексов с  $d = 5,07; 3,58$  и  $1,933$  Å. Слабые рефлексы с  $d = 2,10; 1,881$  и  $1,699$  Å отсутствуют (рис. 24, а, 2 и 3). Сухое диспергирование приводит к более полному разрушению кристаллической структуры минерала. Независимо от времени измельчения на диффрактограммах рефлексы стали очень размытыми, а некоторые из них, например с  $d = 5,6; 2,10; 1,881$  и  $1,692$  Å, исчезли уже после 2-минутного помола (рис. 24, б, 2).

Киноварь. После диспергирования в воде в течение 7 мин наблюдается равномерное уменьшение интенсивностей всех рефлексов, их размытие и уширение (рис. 25, 2). Слабые рефлексы с  $d = 2,0; 2,031$  Å, а также находящиеся в области брэгговских углов  $58-73^\circ$  практически исчезают. Сухое измельчение приводит

примерно к таким же изменениям в дифракционной картине, кроме того, что рефлекс с  $d=1,347 \text{ \AA}$  остается (рис. 25, 3).

Поведение исследованных минералов в процессе сверхтонкого измельчения свидетельствует о том, что все они в той или иной мере аморфизуются. При этом степень разрушения кристаллической структуры зависит как от вида минерала (особенностей его строения и химического состава), так и от способа и длительности диспергирования.

## ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СУЛЬФИДОВ

Приводим данные расшифровки электронограмм, полученных с исходных и сверхтонких фракций после мокрого диспергирования арсенопирита, халькопирита, талнахита, клейофана, марматита и других сульфидов.

**Арсенопирит.** В исходной пробе, с которой было снято две электронограммы, кроме арсенопирита обнаружены следы  $\text{Cu}_5\text{As}_2\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (табл. 11). После 15-минутного измельчения на поверхности арсенопирита найден магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (табл. 12).

**Халькопирит.** Каких-либо изменений на поверхности частиц сверхтонкой фракции халькопирита, полученной при 2-минутном измельчении, не обнаружено. Электронограмма сверхтонкой фракции 7-минутного диспергирования резко отличалась от предыдущих — на ней были отмечены линии сульфата меди (табл. 13).

**Талнахит.** В отличие от халькопирита в талнахите  $\text{CuSO}_4$  обнаружен на поверхности фракции, полученной после 2-минутного измельчения (рис. 26, б).

**Клейофан.** Заметных изменений на поверхности частиц фракции минерала, подвергнутого сверхтонкому измельчению, не обнаружено (табл. 14).

**Марматит.** Электронографические характеристики, как и у клейофана, не претерпели каких-либо заметных изменений (табл. 15).

**Халькозин-1.** Структура халькозина разрушается даже при измельчении до флотационной крупности — на электронограмме обнаружены только две слабые линии этого минерала (табл. 16). При сверхтонком измельчении появляется новообразование халькопирит, чему, вероятно, может способствовать натирание железа мелющих тел.

**Пирит.** На поверхности исходной пробы пирита обнаружены только линии основного минерала. Расшифровка электронограммы тонкодисперсной фракции показала образование на ее поверхности нового вещества  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что, очевидно, есть следствие разрушения структуры пирита (табл. 17).

Расшифровка электронограмм с исходной пробы арсенопирита (аналитики В. К. Розловская и Н. М. Усатова)

Номер линии	2r, мм	Эксперимен- тальные дан- ные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				Арсенопирит		Cu <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>10</sub> ·5H <sub>2</sub> O	
		d	I	d	I	d	I

*Первая электронограмма*

1	18,0	3,89	С.	—	—	3,90	100
2	19,8	3,54	Ср.	—	—	3,54	100
3	21,5	3,26	О.сл.	—	—	3,17	60
4	24,8	2,83	С.	2,843	4	2,88	20
5	26,2	2,67	Ср.	2,662	10	2,55	100
6	28,0	2,50	О.сл.	2,559	2	—	—
7	30,5	2,298	»	—	—	2,23	20
8	33,5	2,09	»	2,078	4	—	—
9	35,8	1,96	Сл.	1,943	6	—	—
10	40,0	1,75	О.сл.	1,758	7	1,77	20

*Вторая электронограмма*

1	16,5	4,25	О.сл.	—	—	—	—
2	18,5	3,79	»	—	—	—	—
3	19,8	3,54	Ср.	—	—	—	—
4	21,8	3,21	О.сл.	—	—	—	—
5	23,2	3,02	Ср.	—	—	—	—
6	25,2	2,78	О.сл.	2,783	1	—	—
7	26,8	2,61	Ср.	2,662	10	—	—
8	28,0	2,50	О.сл.	2,559	2	—	—
9	29,2	2,40	С.	2,412	9	—	—
10	32,0	2,19	О.сл.	2,206	5	—	—
11	34,0	2,06	Сл.	2,078	4	—	—
12	36,5	1,92	»	1,948	6	—	—
13	38,8	1,81	Ср.	1,817	10	—	—
14	40,2	1,74	Сл.	1,758	7	—	—
15	44,0	1,59	Ср.	1,594	7	—	—
16	46,0	1,52	»	1,541	7	—	—

Примечание. Здесь и далее  $d$  — межплоскостное расстояние, Å;  $2r$  — диаметр дифракционного кольца;  $I$  — интенсивность линии: С. — сильная; Ср. — средняя; Сл. — слабая; О. сл. — очень слабая.

**Марказит.** На поверхностном слое исходной пробы марказита обнаружены только линии основного минерала. При диспергировании в воде в течение 7 мин появляется также магнетит (табл. 18).

**Пирротины.** При сверхтонком измельчении в воде как слабо-, так и сильномагнитного пирротинов ( $\mu=1,63$  и  $1,79$  соответственно) образуется магнетит (таблицы 19 и 20).

**Висмутин.** В исходной пробе кроме висмутина обнаружен  $\text{Bi}(\text{OH})_2$ . На поверхности частиц пробы после сверхтонкого измельчения появляется элементарная сера (таблицы 21, 22).

**Молибденит.** В результате механического активирования

Расшифровка электронограммы с фракции арсенопирита, полученной при сверхтонком мокром измельчении в течение 15 мин (аналитики В. К. Розловская и Н. М. Усатова)

2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957), Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
	d	I	d	I
24,0	2,92	Сл.	2,97	28
28,0	2,50	С.	2,58	100
33,8	2,07	Сл.	2,10	32
37,0	1,89	О. сл.	—	—
43,8	1,60	Сл.	1,61	64
47,5	1,48	Ср.	1,483	80
55,0	1,27	О. сл.	1,279	20
64,0	1,095	О. сл.	1,092	32

структура минерала разрушается, что подтверждается фиксированием на электронограмме (рис. 27, б) дифракционных колец, более широких, чем у исходного образца.

Галенит. Сопоставив электронограммы исходной пробы минерала (табл. 23) и пробы, полученной в результате сверхтонкого измельчения его в воде в течение 15 мин (табл. 24), видим, что на поверхности тонкодисперсной фракции присутствуют следовые количества магнетита, образование которого, возможно, объясняется окислением железа, входящего в состав мелющих тел.

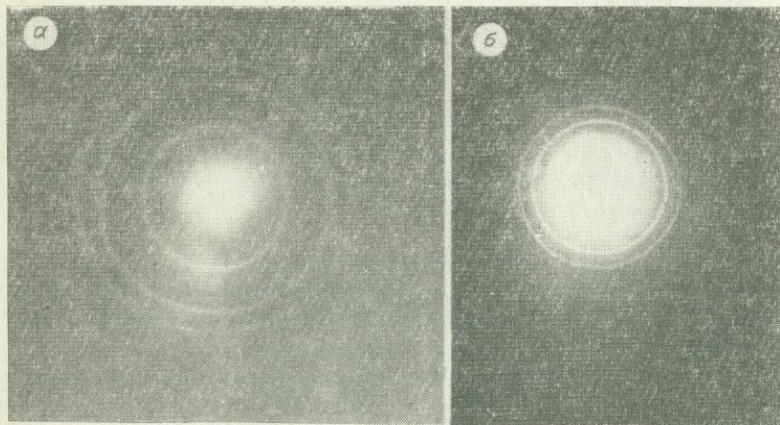


Рис. 26. Электронограммы галенита. Съемка выполнена В. К. Розловской и Н. М. Усатовой.

а — исходная; б — после 2-минутного измельчения. На электронограмме линии сульфата меди.

## Расшифровка электронограмм исходной и сверхтонких фракций халькопирита (аналитики В. К. Розловская и Н. М. Усатова)

2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
			Халькопирит		CuSO <sub>4</sub>	
	d	I	d	I	d	I
<i>Исходная фракция</i>						
22,8	3,07	С.	3,03	100	—	—
27,5	2,54	Сл.	2,62	7	—	—
37,0	1,89	С.	1,87	83	—	—
52,0	1,35	О. сл.	1,323	3	—	—
56,8	1,23	Сл.	1,206	7	—	—
63,8	1,10	»	1,077	3	—	—
<i>Сверхтонкая фракция (2-минутное измельчение)</i>						
22,9	3,08	С.	3,03	100	—	—
27,5	2,56	О. с.	2,62	7	—	—
37,2	1,88	Ср.	1,86	83	—	—
43,6	1,61	»	1,59	20	—	—
47,2	1,48	Сл.	1,51	6	—	—
52,5	1,33	О. сл.	1,320	3	—	—
57,0	1,23	Сл.	1,206	7	—	—
64,2	1,09	Ср.	1,077	3	—	—
<i>Сверхтонкая фракция (7-минутное измельчение)</i>						
16,5	4,25	Сл.	—	—	4,20	53
23,2	3,02	С.	3,03	100	—	—
28,0	2,50	С.	2,62	7	2,62	100
33,8	2,07	Сл.	—	—	2,08	5
37,2	1,88	Ср.	1,87	83	1,77	33
43,8	1,60	»	1,59	20	1,58	13
47,2	1,485	»	—	—	1,461	1
52,2	1,34	О. сл.	1,323	3	1,375	11
57,8	1,21	»	1,206	7	1,210	3
64,2	1,09	Сл.	1,077	3	1,096	4
68,5	1,02	О. сл.	—	—	1,074	4

Антимонит. В поверхностном слое исходной пробы флотационной крупности найдены только линии антимонита (рис. 28, а). На электронограмме фракции 15-минутного помола кроме линий основного минерала обнаружены линии окисленной его формы Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Очевидно, это свидетельствует об окислении антимонита в процессе механического активирования (рис. 28, б).

Киноварь. На поверхности исходной пробы кроме киновари отмечены следы серы (рис. 29, а). После 7 мин диспергирования в водной среде образовалось новое вещество — сульфат ртути (рис. 29, б), что связано с разрушением кристаллической структуры киновари.

Расшифровка электрограмм исходной и сверхтонкой фракций клейофана (аналитики В. К. Розловская и Н. М. Усатова)

2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)	
	d	I	d	I
<i>Исходная фракция</i>				
22,8	3,0	С.	3,116	10
37,0	1,89	Ср.	1,908	9
43,8	1,60	Сл.	1,630	8
52,0	1,35	О. сл.	1,350	2
57,2	1,23	»	1,226	1
64,0	1,095	Сл.	1,104	5
68,2	1,03	О. сл.	1,045	3
77,5	0,904	Сл.	0,916	1
<i>Сверхтонкая фракция (7-минутное измельчение)</i>				
22,8	3,07	С.	3,116	10
37,2	1,88	Ср.	1,908	9
43,8	1,60	»	1,630	8
52,0	1,35	О. сл.	1,350	2
57,0	1,23	Сл.	1,226	1
64,2	1,09	»	1,104	5
68,2	1,03	»	1,045	3
77,0	0,910	О. сл.	0,916	1

Приведенные данные позволяют говорить о широком диапазоне изменений поверхностного слоя сульфидов в процессе сверхтонкого диспергирования в водной среде. Если при измельчении антимонита происходит его окисление до  $Sb_2O_4$ , то на поверхности халькопирита, талнахита и киновари образуются их сульфаты, а на поверхности висмутина — сера. В то время как одна пара минералов близкого химического состава, но с разной кристаллической структурой проявляет себя одинаково (халькопирит и талнахит), другая пара (пирит и марказит) ведет себя иначе: при измельчении пирита образуется  $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$ , а марказита —  $Fe_3O_4$ . В случае халькозина образуется другой сульфид — халькопирит. Хотя при измельчении молибденита новообразования не зафиксированы, тем не менее отмечается разрушение структуры минерала по уширению дифракционных колец. У халькозина они исчезают при измельчении даже до флотационной крупности. При диспергировании же клейофана и марматита электронографические характеристики их остаются неизменными, а при измельчении арсенопирита, марказита, пирротина и галенита на поверхности последних образуется магнетит.

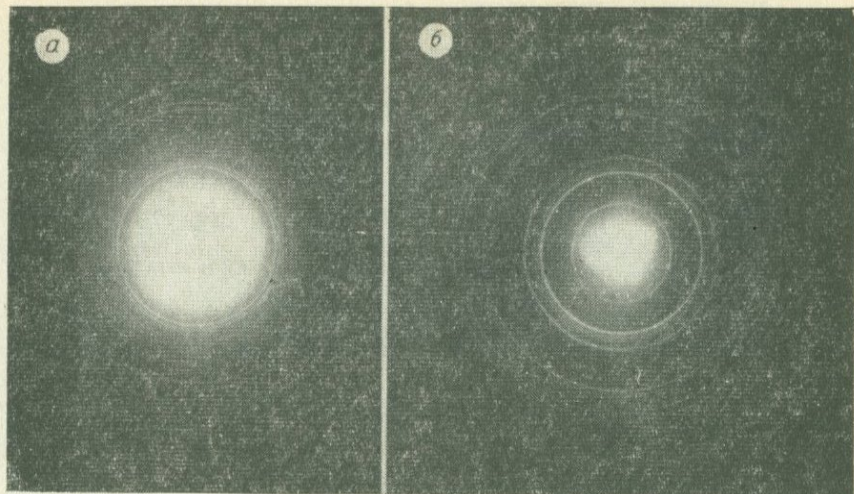


Рис. 27. Электронограммы молибденита. Съемка выполнена В. К. Розловской и Н. М. Усатовой.

а — исходная; б — после измельчения в течение 7 мин.

Таким образом, результаты электронографического фазового анализа согласуются с данными рентгенографического фазового анализа и в то же время дополняют их.

#### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СВЕРХТОНКИХ ФРАКЦИЙ СУЛЬФИДНЫХ ПРОДУКТОВ

Сверхтонкие фракции минералов и гравитационного оловянного концентрата, полученные в результате мокрого и сухого измельчения, были подвергнуты химическому анализу на содержание основных элементов (табл. 25). Результаты показали, что все диспергированные продукты заметно отличаются от исходных, причем проявляется общая закономерность — с увеличением длительности мокрого помола содержание всех элементов уменьшается, за исключением клейофана, при измельчении которого концентрация железа увеличивается от 0,85 до 3,45%. В данном случае это, очевидно, связано с натиранием железа мелющих тел.

Следует отметить, что халькопирит и талнахит с содержанием меди соответственно 25,60 и 25,34% уже через 2 мин помола резко отличаются по этому элементу — у халькопирита ее остается 23,81, а у талнахита — 17,92%. По-разному ведут себя минералы и в отношении содержания серы. Известно, что талнахит отличается от халькопирита не только сингонией (Будько, Кулагов, 1963; Генкин и др., 1966), но и дефицитом серы. И. А. Будько и Э. А. Кулагов (1968) полагают, что в силу сказанного форму-

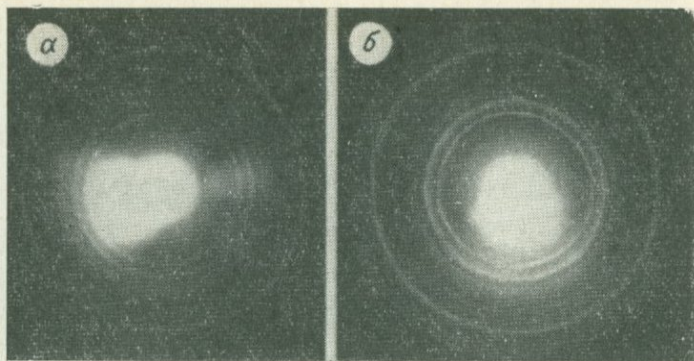


Рис. 28. Электронограмма антимонита. Съемка выполнена В. К. Розловской и Н. М. Усатовой.  
 а — исходная; б — после измельчения в течение 15 мин. На электронограмме линии  $Sb_2O_4$ .

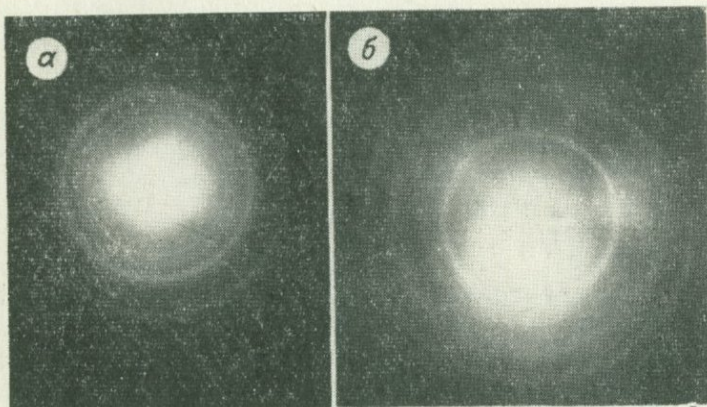


Рис. 29. Электронограммы киновари. Съемка выполнена В. К. Розловской и Н. М. Усатовой.  
 а — исходная; б — после измельчения в течение 7 мин. На электронограмме линии  $Hg_2SO_4$ .

ду талнахита вернее определять не как  $CuFeS_2$ , а как  $CuFeS_{1,8}$ . Результаты химического анализа исследованного нами талнахита подтверждают это: в исходной фракции содержалось 33,00% серы по сравнению с 38,81% в халькопирите. Следует отметить, что характер изменений минералов по сере совершенно другой, чем по меди и железу. Если разница содержаний меди во фракциях, измельчаемых в течение одинакового времени, достигает почти 6%, то разница содержаний серы, будучи значительной для исходных фракций, тоже составляет почти 6%, через 7 и 15 мин помола она сокращается примерно до 2%.

Расшифровка электрограмм исходной и сверхтонкой фракций марматита (аналитики В. К. Розловская и Н. М. Усатова)

2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)	
	d	I	d	I
<i>Исходная фракция</i>				
22,8	3,07	С.	3,099	10
37,0	1,89	»	1,909	10
43,5	1,61	»	1,628	9
45,5	1,54	Сл.	—	—
52,5	1,33	О. сл.	1,355	1
57,0	1,23	Ср.	1,237	6
64,0	1,095	Сл.	1,105	7
67,8	1,03	»	—	—
77,5	0,904	»	—	—
82,5	0,849	О. сл.	—	—
<i>Сверхтонкая фракция (7-минутное измельчение)</i>				
22,8	3,07	С.	3,099	10
37,2	1,88	Ср.	1,909	10
43,8	1,60	Сл.	1,628	9
56,6	1,24	О. сл.	1,237	6
63,5	1,10	»	1,105	7
68,0	1,03	»	—	—

Для других минералов близкого химического состава, но с разной кристаллической структурой — пирита и марказита — также характерны особенности поведения при механическом акти-

Таблица 16

Расшифровка электрограмм флотационной и сверхтонкой фракций халькозина-1 (аналитик В. К. Розловская)

2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
	d	I	Халькозин		Халькопирит	
			d	I	d	I
<i>Флотационная фракция</i>						
22,0	3,18	Сл.	3,14	8	—	—
24,5	2,80	«	2,73	4	—	—
<i>Сверхтонкая фракция</i>						
23,2	3,02	С.	—	—	3,03	100
37,6	1,86	Ср.	—	—	1,86	83
44,0	1,59	Сл.	—	—	1,59	20
57,0	1,23	О. сл.	—	—	1,206	7
64,5	1,09	»	—	—	1,077	3

## Расшифровка электронограмм флотационной и свертонкой фракций пирита (аналитик В. К. Розловская)

Номер линии	2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				Пирит		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
		d	l	d	l	d	l

## Флотационная фракция

1	19,0	3,69	О. сл.	—	—	—	—
2	21,0	3,34	Сл.	—	—	—	—
3	26,2	2,67	»	2,696	8	—	—
4	29,0	2,42	Ср.	2,417	8	—	—
5	32,0	2,19	С.	2,206	7	—	—
6	37,0	1,89	Сл.	1,908	6	—	—
7	43,2	1,62	С.	1,629	10	—	—
8	46,8	1,497	О. сл.	1,498	4	—	—
9	48,8	1,44	Ср.	1,444	6	—	—
10	63,2	1,109	О.сл.	1,103	5	—	—
11	67,8	1,03	Ср.	1,040	9	—	—
12	70,0	1,001	О. сл.	—	—	—	—
13	73,2	0,957	»	—	—	—	—

## Свертонкая фракция

1	16,8	4,17	Сл.	—	—	4,16	30
2	19,8	3,54	С.	—	—	3,53	100
3	26,5	2,64	Ср.	—	—	2,67	20
4	28,5	2,46	»	—	—	2,33	10
5	30,5	2,298	Сл.	—	—	2,28	10
6	35,6	1,969	»	—	—	1,94	10
7	39,8	1,76	»	—	—	1,77	20
8	41,2	1,70	О. сл.	—	—	1,68	10
9	45,0	1,56	Сл.	—	—	1,55	10
10	48,2	1,45	»	—	—	1,460	10
11	50,8	1,38	О. сл.	—	—	—	—
12	54,0	1,298	»	—	—	—	—

вировании. Если в исходном состоянии различие сульфидов по содержанию серы было очень небольшим — всего 0,35%, то после диспергирования в течение 7 мин оно возросло почти в 10 раз. По-разному ведут себя и сфалериты с различной степенью изоморфного замещения железом цинка — клейофан и марматит: для первого фиксируются гораздо большие изменения химического состава, чем для второго, особенно по цинку и железу. У слабомагнитного пирротина концентрации железа и серы изменяются примерно так же, как и у сильномагнитного.

Генетические различия сульфидов ведут себя индивидуально. Так, если при свертонке помола в водной среде в течение 7 мин в составе мелкокристаллического пирита серы становится меньше на 10%, то в составе крупнокристаллического — на 15%.

## Расшифровка электрограмм флотационной и сверхтонкой фракций марказита (аналитик В. К. Розловская)

Номер линии	2r, мм	Эксперименталь- ные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
		d	I	Марказит		Магнетит	
				d	I	d	I

## Флотационная фракция

1	23,8	2,94	Ср.	2,973	2	—	—
2	26,8	2,61	С.	2,69	10	—	—
3	34,0	2,06	»	2,051	2	—	—
4	38,0	1,84	Сл.	1,868	1	—	—
5	41,0	1,71	»	1,754	10	—	—
6	44,0	1,59	»	1,593	5	—	—
7	47,0	1,49	О. сл.	1,499	3	—	—
8	53,2	1,32	»	1,315	1	—	—
9	58,5	1,198	»	1,190	3	—	—
10	63,8	1,09	»	1,090	3	—	—
11	67,0	1,05	»	1,052	2	—	—

## Сверхтонкая фракция

1	19,8	3,54	О. сл.	3,428	2	—	—
2	24,0	2,92	Сл.	2,973	2	2,97	28
3	26,5	2,64	О. сл.	2,690	10	—	—
4	28,0	2,50	С.	2,552	2	2,53	100
5	33,8	2,07	Ср.	2,087	1	2,10	32
6	36,8	1,90	О. сл.	1,908	6	—	—
7	41,0	1,71	Сл.	1,720	2	1,71	16
8	43,8	1,60	Ср.	1,593	5	1,61	64
9	47,8	1,47	С.	1,499	3	1,483	80
10	54,0	1,298	О. сл.	1,275	1	1,279	20
11	58,5	1,198	»	1,190	3	1,210	10
12	64,5	1,09	»	1,090	3	1,092	32
13	66,5	1,05	»	1,052	2	1,049	10

Если содержание меди при 15-минутном измельчении халькозина-1 увеличилось на 4,6%, то в халькозине-2, наоборот, уменьшилось на 7,4%. В отношении серы оба они ведут себя одинаково. Аналогично в отношении цинка ведут себя марматиты-1 и 2. Если 7-минутное измельчение первого практически не изменяет концентрации железа, то в соответствующих условиях диспергирования второго она уменьшается почти в 2 раза. Содержание серы остается прежним.

Длительность механического активирования по-разному влияет на изменение химического состава сульфидов. Так, при измельчении халькопирита и талнахита содержание серы уменьшается непрерывно в диапазоне 0—15 мин, а меди у талнахита — 0—2, у халькопирита — 7—15 мин. Если концентрация меди при диспергировании халькозина-1 увеличивается в начальной

Расшифровка электрограмм флотационной и сверхтонкой фракций слабомагнитного пирротина,  $\mu=1,63$  (аналитик В. К. Розловская)

Номер линии	2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				Пирротин		Магнетит	
		d	l	d	l	d	l

*Флотационная фракция*

1	23,8	2,94	Ср.	2,97	6	—	—
2	26,8	2,61	»	2,63	8	—	—
3	34,2	2,05	С.	2,062	10	—	—
4	37,5	1,87	Сл.	1,88	1	—	—
5	40,8	1,72	»	1,718	7	—	—
6	44,0	1,59	»	1,612	4	—	—
7	48,0	1,46	О. сл.	1,428	5	—	—
8	64,0	1,095	»	1,10	9	—	—

*Сверхтонкая фракция*

1	23,5	2,98	Ср.	2,97	6	2,97	28
2	27,2	2,58	С.	2,63	8	2,53	100
3	34,5	2,03	Ср.	2,062	10	2,10	32
4	38,0	1,84	О. сл.	1,88	1	—	—
5	40,8	1,72	Сл.	1,718	7	1,71	16
6	44,0	1,59	О. сл.	1,612	4	1,61	64
7	48,0	1,46	Ср.	1,428	5	1,483	80

стадии, то для халькозина-2 во всем диапазоне помола она уменьшается. В то время как железа при измельчении кубанита становится меньше на 5,2%, количество серы увеличивается почти на 8%. Скорость изменения химического состава клейофана значительно больше, чем марматита-1. Содержание железа и серы в процессе измельчения мелкокристаллического пирита и пирротинов непрерывно уменьшается. Наименьшие же изменения хи-

Расшифровка электронограмм флотационной и свертонкой фракций сильномагнитного пирротина,  $\mu=1,79$  (аналитик В. К. Розловская)

Номер длин	$2r$ , мм	Эксперименталь- ные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				Пирротин		Магнетит	
		$d$	$l$	$d$	$l$	$d$	$l$
<i>Флотационная фракция</i>							
1	24,2	2,896	Ср.	—	—	—	—
2	25,5	2,75	С.	—	—	—	—
3	29,0	2,42	О. сл.	2,45	1	—	—
4	32,2	2,18	»	—	—	—	—
5	35,0	2,00	Ср.	2,062	10	—	—
6	39,5	1,77	О. сл.	1,718	7	—	—
7	43,0	1,63	Сл.	1,612	4	—	—
8	45,8	1,53	О. сл.	—	—	—	—
9	48,5	1,44	»	1,428	5	—	—
10	50,5	1,39	Ср.	—	—	—	—
11	55,2	1,27	Сл.	1,315	6	—	—
12	61,0	1,15	О. сл.	1,170	3	—	—
<i>Свертонкая фракция</i>							
1	24,0	2,92	О. сл.	2,97	6	2,97	28
2	26,0	2,69	Сл.	2,63	8	—	—
3	27,8	2,52	С.	2,45	1	2,53	100
4	32,0	2,19	Сл.	—	—	—	—
5	33,5	2,09	»	2,062	10	2,10	32
6	38,2	1,83	»	—	—	—	—
7	41,2	1,70	Ср.	1,718	7	1,71	16
8	43,6	1,61	Сл.	1,612	4	1,61	64
9	47,2	1,48	Ср.	—	—	1,483	80
10	48,2	1,45	»	1,428	5	—	—
11	53,6	1,31	Сл.	1,315	6	1,326	6
12	55,2	1,27	О. сл.	—	—	1,279	20
13	57,0	1,23	»	—	—	1,210	5
14	64,0	1,095	»	1,10	9	1,092	32
15	67,0	1,05	»	1,045	8	1,049	10
16	73,0	0,960	»	0,968	5	0,966	3

## Расшифровка электронограмм исходной пробы висмутина (аналитик В. К. Розловская)

Номер линии	2r, мм	Эксперименталь- ные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				Висмутин		Гидроокись вис- мута	
		d	I	d	I	d	I

*Первая электронограмма*

1	20,5	3,42	Ср.	3,50	10	—	—
2	24,8	2,83	С.	2,79	8	—	—
3	34,5	2,03	Ср.	2,06	5	—	—
4	42,5	1,65	Сл.	1,67	5	—	—
5	48,8	1,44	О. сл.	1,430	6	—	—
6	54,0	1,298	Сл.	1,302	6	—	—
7	59,5	1,18	О. сл.	1,184	6	—	—
8	70,5	0,994	»	0,990	3	—	—

*Вторая электронограмма*

1	18,5	3,79	Сл.	—	—	3,72	33
2	23,4	2,99	С.	—	—	2,96	100
3	28,8	2,43	»	—	—	2,54	3
4	31,2	2,25	Ср.	—	—	2,28	2
5	33,8	2,07	»	—	—	2,13	23
6	36,8	1,90	»	—	—	1,93	31
7	37,8	1,85	»	—	—	1,85	5
8	43,8	1,60	Сл.	—	—	1,61	44
9	44,2	1,59	»	—	—	—	—
10	46,6	1,50	»	—	—	1,470	5
11	49,5	1,42	»	—	—	1,412	5
12	54,2	1,29	О. сл.	—	—	1,295	5
13	56,8	1,23	»	—	—	1,235	8
14	59,5	1,18	»	—	—	1,170	3
15	61,6	1,14	Сл.	—	—	1,142	5
16	67,8	1,03	»	—	—	1,073	8

Расшифровка электрограмм пробы висмутита, полученной при 7-минутном сверхтонком измельчении в водной среде (аналитик В. К. Розловская)

Номер линии	2 $\sigma$ , мм	Эксперименталь- ные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
		d	I	Висмутит		Сера	
				d	I	d	I

*Первая электрограмма*

1	21,8	3,21	С.	3,118	100	—	—
2	25,5	2,75	Сл.	2,716	34	—	—
3	30,5	2,298	»	2,304	24	—	—
4	31,2	2,25	Ср.	2,256	34	—	—
5	34,0	2,06	Сл.	2,074	10	—	—
6	37,5	1,87	»	1,884	14	—	—
7	43,5	1,61	Ср.	1,604	4	—	—
8	48,8	1,44	О. сл.	1,444	10	—	—
9	53,8	1,30	»	1,310	17	—	—

*Вторая электрограмма*

1	9,0	7,79	Сл.	—	—	—	—
2	14,5	4,83	С.	—	—	—	—
3	15,8	4,43	»	—	—	—	—
4	18,2	3,85	»	—	—	3,85	100
5	20,8	3,37	»	—	—	3,45	31
6	24,0	2,92	»	—	—	3,10	33
7	26,2	2,67	»	—	—	2,63	20
8	27,8	2,52	»	—	—	2,50	18
9	30,8	2,28	О. сл.	—	—	2,30	15
10	33,0	2,12	»	—	—	2,12	25
11	35,8	1,96	»	—	—	1,90	25
12	38,2	1,88	Сл.	—	—	1,83	18
13	41,8	1,68	О. сл.	—	—	1,66	18
14	43,5	1,61	»	—	—	1,61	20
15	45,0	1,56	»	—	—	1,54	3
16	46,8	1,497	Сл.	—	—	1,480	3

Расшифровка электрограммы исходной пробы галенита  
(аналитик В. К. Розловская)

Номер линии	2 $\tau$ , мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)	
		d	I	d	I
1	20,8	3,37	Ср.	—	—
2	23,8	2,94	С.	2,965	10
3	33,8	2,07	»	2,093	10
4	39,8	1,76	Ср.	1,780	9
5	41,5	1,69	Сл.	1,707	8
6	47,8	1,47	О. сл.	1,480	5
7	52,0	1,35	»	1,359	6
8	53,5	1,31	Ср.	1,324	10
9	58,5	1,198	Сл.	1,209	8
10	61,8	1,13	О. сл.	1,141	7
11	71,2	0,987	»	—	—
12	75,2	0,932	»	—	—
13	79,5	0,882	»	—	—
14	85,8	0,817	»	—	—

мического состава имеют место при диспергировании галенита, особенно это относится к сере, концентрация которой остается постоянной.

Интересно отметить, что натирание железа мелющих тел в барабанах планетарной мельницы М-3 присуще только сульфидам, которые в естественном состоянии железа не содержат. Это относится в большей мере к клейофану и молибдениту, при измельчении которых в водной среде содержание железа соответственно увеличивается от 0,85 до 3,45 и от 0,15 до 3,24%, и в меньшей — к халькозину, галениту, антимониту и висмутину. При механическом активировании железосодержащих сульфидов, наоборот, наблюдается уменьшение концентрации железа в них. Особенно значительно натирание в сухом режиме помола. Так, если в сверхтонкой фракции 15-минутного диспергирования в водной среде антимонита обнаружено 0,92% Fe, то за такой же период измельчения в воздушной среде его содержание в минерале достигает 7,53%. Значительна эта величина и для хизлеудита — 7,87% после 7-минутного помола по сравнению с 1,45% во флотационной фракции.

Таким образом, сульфиды в процессе сверхтонкого измельчения претерпевают значительные изменения, степень которых определяется их физико-химическими особенностями и условиями диспергирования. Наряду с существенным увеличением удельной поверхности имеет место их частичная аморфизация, уменьшение термостойкости, натирание железа стальных мелющих тел, переход в жидкую фазу катионов и сульфат-иона.

## Расшифровка электронограмм галенита после измельчения в водной среде в течение 15 мин (аналитик В. К. Розловская)

Номер линии	2г, мм	Эксперименталь- ные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				Галенит		Магнетит	
		d	I	d	I	d	I

*Первая электронограмма*

1	20,6	3,40	Ср.	3,442	9	—	—
2	23,8	2,94	С.	2,965	10	—	—
3	33,6	2,09	»	2,093	10	—	—
4	39,4	1,78	Ср.	1,780	9	—	—
5	41,2	1,70	Сл.	1,707	8	—	—
6	47,6	1,47	»	1,480	5	—	—
7	51,6	1,36	О. сл.	1,359	6	—	—
8	53,2	1,32	Ср.	1,324	10	—	—
9	58,0	1,21	»	1,209	8	—	—
10	61,8	1,13	Сл.	1,141	7	—	—
11	67,2	1,04	О. сл.	1,048	3	—	—
12	71,0	0,987	»	—	—	—	—
13	75,2	0,932	Сл.	—	—	—	—
14	78,8	0,889	О. сл.	—	—	—	—
15	85,2	0,823	»	—	—	—	—
16	88,8	0,789	»	—	—	—	—

*Вторая электронограмма*

1	14,8	4,74	О. сл.	—	—	4,85	6
2	16,2	4,33	»	—	—	—	—
3	20,6	3,40	Ср.	3,442	9	—	—
4	23,8	2,94	С.	2,965	10	2,97	28
5	28,0	2,50	»	—	—	2,53	100
6	33,8	2,07	»	2,093	10	2,10	11
7	39,5	1,77	Сл.	1,780	9	—	—
8	41,2	1,70	»	1,707	8	1,71	16
9	43,8	1,60	Сл., ср.	—	—	1,61	64
10	47,8	1,47	О. сл.	1,480	5	1,483	80
11	51,8	1,35	Сл.	1,359	6	—	—
12	53,2	1,32	О. сл.	1,324	10	1,326	6
13	55,0	1,27	Сл.	1,253	1	1,279	20
14	58,5	1,198	»	1,209	8	—	—
15	62,0	1,13	О. сл.	1,141	7	1,121	10
16	64,8	1,08	»	—	—	1,092	32

Химический состав исходных и тонкодисперсных фракций сульфидных минералов, полученных в процессе сверхтонкого диспергирования в планетарной мельнице М-3 (анализ выполнен в химической лаборатории ЦНИИОЛова)

Минерал*	Фракция	Содержание элементов												
		Cu	Zn	As	Fe	S	Ni	Bi	Mo	Pb	Sb	Hg	Cd	Ge
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Халькопирит	И	25,60	—	—	33,72	38,81	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 2	23,81	—	—	31,42	34,05	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	23,04	—	—	30,80	30,63	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 15	21,12	—	—	30,95	28,49	—	—	—	—	—	—	—	—
Талнахит	И	25,34	—	—	33,42	33,00	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 2	17,92	—	—	31,26	29,70	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	19,46	—	—	31,11	28,72	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 15	19,07	—	—	31,11	26,30	—	—	—	—	—	—	—	—
Халькозин-1	И	58,50	—	—	2,92	20,46	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 2	62,98	—	—	3,60	20,07	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	63,61	—	—	4,02	19,63	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 15	63,10	—	—	4,19	19,60	—	—	—	—	—	—	—	—
Халькозин-2	И	67,33	—	—	1,50	20,32	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 2	66,05	—	—	1,84	19,22	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	62,98	—	—	2,34	19,22	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 15	59,90	—	—	He опр.	18,87	—	—	—	—	—	—	—	—
Кубанит	И	12,42	—	—	40,35	19,40	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	11,26	—	—	35,11	27,28	—	—	—	—	—	—	—	—
Борнит	И	54,40	—	—	11,70	22,80	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	45,31	—	—	14,78	22,00	—	—	—	—	—	—	—	—
Клейофан	И	—	62,75	—	0,85	31,17	—	—	—	—	—	—	0,25	0,074
	С, 7	—	55,50	—	3,45	28,36	—	—	—	—	—	—	0,26	0,052
Марматит-1	И	—	40,50	—	15,35	28,04	—	—	—	—	—	—	0,34	—
	С, 2	—	39,00	—	15,22	26,91	—	—	—	—	—	—	0,31	—
	С, 7	—	38,00	—	15,92	28,08	—	—	—	—	—	—	0,31	—
	С, 15	—	37,00	—	16,18	25,01	—	—	—	—	—	—	0,29	—
Марматит-2	И	—	43,25	—	12,44	28,22	—	—	—	—	—	—	0,16	—
	С, 7	—	50,00	—	7,34	28,68	—	—	—	—	—	—	0,11	—
Пентландит	И	—	—	—	36,94	32,13	25,14	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	—	—	—	35,80	30,44	25,54	—	—	—	—	—	—	—
Хизлеводит	И	—	—	—	1,45	24,55	69,69	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7**	—	—	—	7,87	21,32	59,48	—	—	—	—	—	—	—
Пирит мелкокристаллический	И	—	—	—	36,04	41,92	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 2	—	—	—	33,60	36,42	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	—	—	—	33,06	31,99	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 15	—	—	—	30,89	27,49	—	—	—	—	—	—	—	—
Пирит крупнокристаллический	И	—	—	—	37,40	49,30	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	—	—	—	37,13	34,20	—	—	—	—	—	—	—	—
Марказит	И	—	—	—	45,20	49,65	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	—	—	—	37,40	31,44	—	—	—	—	—	—	—	—
Пирротин слабомагнитный	И	—	—	—	53,66	34,44	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 2	—	—	—	39,57	25,32	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	—	—	—	38,07	22,53	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 15	—	—	—	35,77	21,65	—	—	—	—	—	—	—	—
Пирротин сильномагнитный	И	—	—	—	58,81	29,48	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 2	—	—	—	42,55	25,13	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	—	—	—	39,02	21,99	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 15	—	—	—	38,21	21,09	—	—	—	—	—	—	—	—
Висмутит	И	—	—	—	0,49	15,27	—	47,89	—	—	—	—	—	—
	С, 7	—	—	—	1,05	14,98	—	44,82	—	—	—	—	—	—
Молибденит	И	—	—	—	0,15	36,77	—	—	He опр.	—	—	—	—	—
	С, 7	—	—	—	3,24	33,82	—	—	»	—	—	—	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Арсенопирит	И	—	—	42,02	29,48	18,82	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 2	—	—	36,80	24,95	16,86	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 7	—	—	32,42	24,26	15,50	—	—	—	—	—	—	—	—
	С, 15	—	—	31,58	26,73	14,10	—	—	—	—	—	—	—	—
Галенит	И	—	—	—	0,30	13,51	—	—	—	82,54	—	—	—	—
	С, 2	—	—	—	1,24	13,08	—	—	—	81,31	—	—	—	—
	С, 7	—	—	—	2,54	12,93	—	—	—	79,93	—	—	—	—
	С, 15	—	—	—	1,45	13,25	—	—	—	80,08	—	—	—	—
Антимонит	И	—	—	—	Не обл.	29,62	—	—	—	—	68,68	—	—	—
	С, 2	—	—	—	0,30	29,66	—	—	—	—	72,46	—	—	—
	С, 7	—	—	—	0,45	33,16	—	—	—	—	71,71	—	—	—
	С, 15	—	—	—	0,92	28,48	—	—	—	—	70,09	—	—	—
	С, 2**	—	—	—	3,65	28,22	—	—	—	—	65,90	—	—	—
	С, 7**	—	—	—	2,28	29,98	—	—	—	—	66,97	—	—	—
	С, 15*	—	—	—	7,53	27,61	—	—	—	—	59,87	—	—	—
Бшоварь	И	—	—	—	0,80	14,82	—	—	—	—	—	82,25	—	—
	С, 7	—	—	—	2,56	13,86	—	—	—	—	—	79,24	—	—
	С, 7**	—	—	—	3,99	12,77	—	—	—	—	—	77,23	—	—

Примечание. И — исходные фракции; С — сверхтонкие фракции (цифры — время помола, мин.). Звездочка (\*) показывает, что химический состав сложных оловянно-мышьяковых сульфидных продуктов приведен в табл. 34; две звездочки (\*\*) обозначают, что фракции получены в сухом режиме измельчения.

БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ  
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ

Бактериальному выщелачиванию подвергались концентраты сульфидных минералов, наиболее типичных для золоторудных месторождений, а также руда. Их химические характеристики приведены в таблицах 26 и 27. Кроме того, была испытана искусственная смесь, состоящая из равных навесок галенитового, сфалеритового, пиритового и халькопиритового концентратов. По данным минералогического анализа, в руде содержалось, %: пирита — 20, арсенопирита — 20, галенита + сфалерита — 10, кварца — 50. Из примесей в ней присутствуют халькопирит, анкерит, хлорит и серицит, золото — от тонкодисперсного до видимого. В сульфидных концентратах величина золотин колеблется от 1 до 7 мкм.

Из руды, пиритового и галенитового концентратов были приготовлены фракции  $-0,5+0,25$  и  $-0,01$  мм. Остальные минеральные концентраты представлены только фракцией  $-0,01$  мм. Зависимость между количеством золота, переходящим в раствор в присутствии *Th. ferrooxidans*, и его содержанием в исходных продуктах исследовалась на пиритах 1 и 2 (табл. 26 и 27).

Бактерии *Th. ferrooxidans* поддерживались в активном состоянии на питательных средах следующих составов.

Среда № 1: 0,5 г  $K_2HPO_4$ , 0,1 г KCl, 0,01 г  $Ca(NO_3)_2$ , 0,5 г  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , 63 г соли Мора и 1,5 мл 10 н.  $H_2SO_4$ , растворенные в 1 л дистиллированной воды.

Среда № 2: та же, что и № 1, но без KCl. Ее использовали, чтобы исключить возможное влияние на растворимость золота ионов хлора, который в присутствии такого сильного окислителя, как железо, может активно взаимодействовать с ним, образуя устойчивые комплексы.

Бактериальные растворы на основе питательной среды № 2 использовались во всех опытах, а на основе питательной среды № 1 — только в опытах с пиритом, галенитом и рудой (фракции  $-0,01$  мм). Контрольные растворы, как и бактериальные, в дальнейшем тоже будем называть растворами № 1 и 2. Общим контролем служила дистиллированная вода.

Химический состав золотосодержащих сульфидов, вес. %

Концентрат	Элементы													
	Cu	Pb	Zn	Fe	S	As	Sb	Cd	Bi	Mo	Se	Te	Co	Ag, г/т
Пиритовый . . . . .	0,11	0,19	4,70	39,70	53,00	0,13	0,005	0,008	0,003	0,02	0,03	0,002	0,05	66,00
Марказитовый . . . . .	0,22	4,96	4,94	42,45	51,00	0,17	0,02	0,007	0,001	0,01	0,03	0,01	0,04	418,00
Сфалеритовый . . . . .	0,25	0,37	54,80	1,47	34,36	0,12	0,02	0,16	0,004	0,05	0,03	0,003	0,01	108,00
Галенитовый . . . . .	4,26	68,85	5,86	5,62	45,40	0,19	0,06	0,02	0,001	0,02	0,27	0,0003	0,002	3684,00
Халькопиритовый . . . . .	21,95	4,76	2,92	30,50	37,32	0,04	0,01	0,06	0,001	0,02	0,02	0,004	0,015	Не опр.
Халькозинный . . . . .	69,60	0,09	0,01	Не опр.	21,00	0,07	0,002	He	0,001	0,004	0,44	0,01	0,007	340,00
Ковелиновый . . . . .	42,99	0,94	0,18	»	34,50	0,18	0,027	0,012	0,007	0,025	0,90	0,02	0,005	Не опр.

Примечание. Во всех концентрациях спектральным анализом в виде примеси установлены Ba, Ga, Tl, Ni, Ti, V, In, Mn, Cr, Hg.

В бактериальных и контрольных опытах длительностью 14 сут растворы объемом 500 мл пропускались через исследуемые продукты, помещаемые в делительные воронки с фильтром «синяя лента». Растворы в воронки заливались с периодичностью, обеспечивающей непрерывное их просачивание через навеску проб в течение 15 ч. Остальное время суток пробы находились в воздушной среде. Такие условия в определенной степени имитировали процессы окисления сульфидных руд в месторождениях. Величина pH растворов, пропущенных через минеральное вещество, измерялась ежедневно (табл. 28). Данные указывают на тенденцию этого показателя к понижению. При фильтрации через сульфиды дистиллированной воды ее pH от взаимодействия с пиритом изменялся от 5,54 до 3,00, с галенитом — от 6,35 до 3,80, сфалеритом — от 6,53 до 3,66, с рудой — от 7,75 до 5,70. Сульфиды существенно влияют на кислотные свойства бактериальных растворов.

Скорость фильтрации выщелачивающих растворов в ходе опыта уменьшалась. В течение первых суток все растворы фильтровались одинаково (1 капля в секунду), а для дистиллированной воды скорость осталась такой до окончания эксперимента. Наиболее заметными оказались изменения скорости при пропускании через сульфиды бактериального раствора на основе питательной среды без KCl, что косвенно свидетельствует об их повышенной

## Химический состав золотосодержащей руды

Компонент	Вес. %	Компонент	Вес. %	Компонент	Вес. %	Компонент	Вес. %
SiO <sub>2</sub>	64,22	MgO	2,20	Cu	0,07	As	1,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,95	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,76	Pb	0,39	Ag*	8,84
CaO	4,50	FeO		Zn	0,17		
		S	9,57				

\* Содержание Ag в граммах на 1 т.

активности. Уже на вторые сутки значительно замедлилась их фильтрация через халькопирит, руду и равновесную минеральную смесь. На следующие сутки резко уменьшилась фильтрация через другие минералы меди — ковеллин и халькозин. К концу третьих суток стала меньшей скорость фильтрации через сфалерит, четвертых — через галенит (фракция —0,01 мм), шестых — через галенит (фракция —0,5 +0,25 мм). Изменения скорости фильтрации в опытах с пиритом и марказитом зафиксированы на девятые сутки. А на одиннадцатые сутки просачивание растворов во всех опытах с минералами, представленными фракцией —0,01 мм, прекратилось. В контрольных опытах с растворами без KCl уменьшение скорости фильтрации отмечено лишь для сфалерита и фракции руды —0,01 мм.

При действии на сульфиды *Th. ferrooxidans*, выращенных на среде без KCl, кроме замедления фильтрации наблюдалось изменение окраски минералов. Это обусловлено развитием лимонита. На третьи сутки интенсивная лимонитизация была обнаружена в крупных фракциях руды и галенита, в тонких фракциях руды, ковеллина и халькозина. К концу суток лимонит появился в тонкой фракции галенита. На четвертые сутки он был найден в халькопирите, равновесной минеральной смеси и в крупной фракции пирита, на пятые — в сфалерите. Появление лимонита в марказитовом концентрате зафиксировано на восьмые сутки, а на пиритовом — на одиннадцатые.

В контрольных опытах с применением растворов без KCl к концу эксперимента лимонит образовался сначала в концентратах сфалерита, затем галенита и пирита.

Таким образом, за 14 сут фильтрация бактериальных растворов на основе питательной среды без KCl через сульфиды прекратилась. Во всех исследуемых сульфидных растворах появился лимонит. С учетом времени возникновения и интенсивности развития лимонита и уменьшения скорости фильтрации растворов через сульфиды можно наметить следующий возрастающий ряд устойчивости их к воздействию *Th. ferrooxidans*: ковеллин — халькозин — галенит — халькопирит — сфалерит — марказит — пирит. Этот ряд сходен с рядом сульфидов, окисляющихся под действи-

рН выщелачивающих растворов в процессе обработки золотосодержащих сульфидов

Сульфидный продукт	Время, сутки													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Дистиллированная вода</i>														
Пирит-2 . . . . .	4,52	4,50	4,15	5,54	3,02	3,67	3,00	3,45	3,67	3,50	3,15	3,55	3,36	3,33
Галенит . . . . .	5,55	5,50	5,35	6,35	4,70	5,02	5,12	4,88	4,92	4,91	4,85	4,95	3,80	3,81
Сфалерит . . . . .	5,94	5,70	5,55	6,53	5,25	5,23	5,30	5,48	5,32	5,34	5,35	5,05	3,66	3,67
Руда . . . . .	5,92	5,70	6,40	7,75	5,85	6,76	6,70	6,55	6,28	6,30	6,88	6,53	5,78	5,70
<i>Контрольный раствор № 1</i>														
Пирит-2 . . . . .	3,83	3,75	3,80	3,50	3,04	3,24	3,20	3,45	3,39	3,35	2,55	2,89	2,61	2,59
Руда . . . . .	5,83	5,70	5,80	5,87	5,09	5,24	5,22	4,76	4,67	4,70	4,38	4,65	4,21	4,20
<i>Бактериальный раствор на основе питательной среды № 1</i>														
Пирит-2 . . . . .	2,50	2,20	2,23	2,57	1,20	1,45	1,23	1,04	1,80	1,70	0,76	0,88	0,56	0,60
Галенит . . . . .	2,75	2,70	2,45	2,32	1,34	1,60	1,31	1,25	1,45	1,38	0,92	1,03	0,83	0,85
Руда . . . . .	2,70	2,70	2,42	2,67	1,29	1,55	1,24	1,19	1,25	1,20	0,88	0,98	0,86	0,85
<i>Контрольный раствор № 2 (без KCl)</i>														
Пирит-1 . . . . .	2,27	2,40	2,10	2,46	1,02	1,24	1,25	1,40	1,27	1,07	0,93	0,96	1,02	1,00
Пирит-2 . . . . .	2,32	2,45	2,08	2,57	1,04	1,15	1,10	0,95	0,89	0,83	0,70	0,86	0,90	0,92
Галенит . . . . .	2,41	2,45	2,15	2,57	1,28	1,32	1,30	1,43	1,60	1,40	0,93	1,03	1,04	1,03
Сфалерит . . . . .	2,46	2,50	2,16	2,51	1,10	1,30	1,30	1,32	1,57	1,40	0,89	0,94	1,07	1,01
Халькопирит . . . . .	2,27	2,40	1,97	2,48	1,25	1,22	1,25	1,31	1,51	1,33	0,89	1,01	0,75	0,80
Марказит . . . . .	2,09	2,10	1,96	2,47	1,17	1,20	1,18	1,25	1,15	1,00	0,90	0,92	0,84	0,85
Ковеллин+халькозин . . . . .	2,50	2,50	2,30	2,58	1,15	1,12	1,30	1,45	1,67	1,43	1,05	1,02	1,05	1,10
Равновесная смесь халькопирита+сфалерита+галенита+пирита . . . . .	2,40	2,50	2,13	2,52	1,20	1,23	1,20	1,00	0,99	0,94	0,87	1,00	0,89	0,92
Руда . . . . .	2,58	3,60	2,50	2,63	1,36	1,38	1,33	1,10	1,15	1,05	0,98	1,12	1,13	1,15
<i>Бактериальный раствор на основе питательной среды № 2 (без KCl)</i>														
Пирит-1 . . . . .	2,49	2,50	2,38	2,54	1,29	1,39	1,32	1,00	1,31	1,17	0,74	0,94	0,82	0,90
Пирит-2 . . . . .	2,44	2,50	2,32	2,51	1,25	1,35	1,30	0,91	0,96	0,80	0,63	1,00	0,76	0,90
Галенит . . . . .	2,56	2,60	2,49	2,66	1,50	1,58	1,49	1,12	1,19	0,96	0,85	1,01	0,88	0,90
Сфалерит . . . . .	2,57	2,60	2,41	2,56	1,35	1,45	1,37	1,02	1,10	0,97	0,80	0,98	0,89	0,92
Халькопирит . . . . .	2,42	2,35	2,33	Не опр.	1,32	1,41	1,37	1,09	1,16	0,99	0,65	0,85	0,84	0,87
Марказит . . . . .	2,36	2,40	2,30	2,60	1,84	1,48	1,38	0,99	0,90	1,82	0,78	0,95	0,83	0,82
Ковеллин + халькозин . . . . .	2,52	2,60	2,43	2,87	1,68	1,70	1,60	1,30	1,27	1,13	0,95	1,04	0,96	0,91
Равновесная смесь халькопирита + сфалерита + галенита + пирита . . . . .	2,48	2,50	2,38	2,62	1,39	1,42	1,36	1,10	1,25	1,15	0,78	0,89	0,80	0,82

ем электрохимических процессов (Свешников, 1961). Как и при электрохимических реакциях, в смеси сульфидов бактериальное воздействие более интенсивно по сравнению с мономинеральными концентратами.

Из фильтратов бактериальных и соответствующих им контрольных растворов с течением времени выпадал осадок\*, прочно прикрепляющийся к стенкам приемных стеклянных стаканов.

Высокая чувствительность примененных видов анализов дала возможность обнаружить золото во всех продуктах эксперимента, включая дистиллированную воду (0,0004 мг/л). В фильтратах, полученных при пропускании через сульфиды дистиллированной воды, самые высокие концентрации его установлены в опытах с галенитом, самые низкие — со сфалеритом (табл. 29). При этом рН водной вытяжки, свободный  $O_2$  и органическое вещество не влияют на количество золота, извлеченного водой из сульфидов. Вместе с золотом в водный раствор переходят цветные металлы, а в опытах с галенитом — и сульфат-ион (14,45 мг/л). Из водных фильтратов твердый осадок не выпадал. Не обнаружено и продуктов окисления исследуемых сульфидов, на основании чего можно предположить, что золото в фильтрат поступало благодаря химическому растворению его минералов-носителей.

Бактериальный раствор на основе питательной среды № 1 (с KCl), как и соответствующий контрольный раствор, не способствует растворению золота сульфидов. Из сравнения данных таблиц 29 и 30 видно, что эти растворы после пропускания через минеральное вещество содержат золота даже меньше, чем дистил-

Таблица 29

Содержание золота (мкг/л) и других элементов (мг/л) в дистиллированной воде, профильтрованной через сульфиды

Выщелачиваемый продукт	Концентрация элементов в фильтрате				Свободный $O_2$	Окисляемость	рН
	Au	Cu	Pb	Zn			
Пирит-2 . . . . .	0,256	—	—	—	12,58	3,20	4,02
Галенит . . . . .	0,502	—	10,96	—	10,88	5,68	5,70
Сфалерит . . . . .	0,065	—	—	8,58	15,82	8,80	5,70
Руда . . . . .	0,093	Не обн.	Не обн.	0,18	9,70	5,60	7,30
Контроль (дистиллированная вода) .	0,0004	0,005	»	0,10	9,51	0,80	5,30

Примечание. Чувствительность определения меди и цинка 0,03, свинца — 0,07 мг/л.

\* Анализ осадка на золото нейтронно-активационным методом, чувствительность которого  $10^{-10}$  г и воспроизводимость  $\pm 15\%$ , выполнен Р. Д. Мельниковой; золото в жидкой фазе проанализировано В. Г. Цимбалист спектрохимическим методом (чувствительность 0,001 мкг/л и воспроизводимость  $\pm 25\%$ ). Анализ в жидкой фазе выщелоченных металлов, кроме золота, свободного  $O_2$  и окисляемости, выполнен Л. А. Непеиной.

лированная вода. В опытах с галенитом и рудой золото поглощается минеральным веществом из исходных бактериальных растворов, в то время как цветные металлы, особенно цинк, наоборот, выщелачиваются ими.

Бактериальный раствор на основе питательной среды № 2 (без KCl) также не благоприятствует переходу золота в подвижное состояние. Из всех опытов лишь в четырех (со сфалеритом, марказитом, халькопиритом и пиритом-1) установлено, что содержание золота в бактериальных растворах выше, чем в контрольных (табл. 31). Во всех остальных случаях наблюдается обратное количественное соотношение растворенного золота. В отличие от последнего медь, свинец и цинк весьма активно переходят в жидкую фазу.

Результаты анализов на золото бактериальных и контрольных растворов с учетом его содержания в исходных растворах (см. таблицы 29—31) отражены на рис. 30. Из рисунка видно, что бактериальные растворы на основе сред № 1 и 2, пропущенные через пирит, руду и галенит, содержат золота меньше, чем соответствующие им контрольные растворы, а те, в свою очередь, меньше, чем вода.

Анализ осадков, выпавших из фильтратов, показал наличие в них золота. При этом концентрация его в осадках, выпавших из контрольных растворов, в несколько раз выше по сравнению с таковой из осадков соответствующих бактериальных растворов (табл. 32, рис. 31).

Таблица 30

Химическая характеристика растворов № 1 после пропускания через сульфиды

Показатель	Единица измерения	Выщелачиваемый продукт						Исходный раствор	
		Пирит-2		Галенит		Руда			
		К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
Содержание золота	мкг/л	0,075	0,193	0,184	0,089	0,103	0,062	0,034	0,184
» меди	мг/л	—	—	—	—	0,005	0,50	0,005	0,005
» свинца	»	—	—	0,09	0,21	0,11	0,33	Не обн.	Не обн.
» цинка	»	—	—	2,17	48,87	0,26	270,70	0,05	0,10
Свободный O <sub>2</sub>	мкл	12,06	Не опр.	9,91	Не опр.	7,75	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Окисляемость	»	3,20	7,20	3,40	7,00	4,60	8,80	Не обн.	2,40
pH	»	4,10	2,35	4,40	2,75	6,15	2,60	4,83	2,40

Примечание. Вариант опыта: К — контрольный, Б — бактериальный.

Химическая характеристика растворов № 2 (без KCl) после пропускания через сульфиды

Выщелачиваемый продукт	Содержание золота в исходном продукте, г/т	Содержание элементов (золото, мкг/л, остальные, мг/л)								Окисляемость		рН	
		Au		Cu		Pb		Zn		К	В	К	В
		К	В	К	В	К	В	К	В				
Пирит-1 . . . . .	7,50	0,314	0,401	—	3,56	—	—	—	—	3,20	10,40	2,50	2,35
Пирит-2 . . . . .	2,10	0,279	0,080	—	3,30	—	—	—	—	5,60	26,40	2,45	2,40
То же, крупная фракция	2,10	0,800	0,796	—	—	—	—	—	—	Не опр.	8,80	2,50	2,35
Галенит . . . . .	4,50	0,139	0,157	—	—	1,17	1,73	—	7,36	5,60	8,80	2,59	2,45
То же, крупная фракция	4,50	0,650	0,633	—	—	Не опр.	0,30	—	—	Не опр.	13,60	2,65	2,60
Сфалерит . . . . .	17,00	0,045	0,985	—	—	—	—	21,95	198,8	4,00	13,60	2,22	2,41
Халькопирит . . . . .	5,30	0,106	0,373	120,0	180,0	Не определяли							
Марказит . . . . .	32,00	0,049	0,653	—	—	—	—	—	—	2,40	12,00	2,40	2,68
Ковеллин+халькозин	5,00	0,324	0,251	486,0	561,0	—	—	—	—	8,00	Не опр.	2,50	Не опр.
Равновесная смесь сфалерита+галенита+ + халькопирита + + пирита-2 . . . . .	7,20	0,097	0,040	—	—	—	—	—	—	Не определяли			
Руда . . . . .	7,08	0,049	0,040	0,35	0,83	0,65	0,33	47,00	255,3	Не опр.	4,00	2,68	2,65
То же, крупная фракция	7,08	0,185	0,178	Не опр.	0,50	Не опр.	0,33	Не опр.	209,0	Не опр.	8,80	2,68	2,55
Исходный раствор . .	0	0,088	0,102	0,30	0,25	0,50	0,20	0,82	0,60	4,80	11,20	2,42	2,50

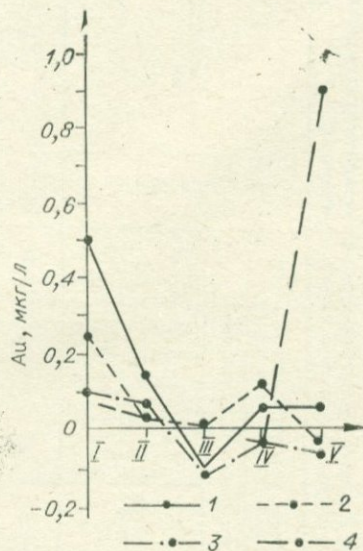


Рис. 30. Содержание золота в растворах, пропущенных через галенит (I), пирит (2), руду (3) и сфалерит (4). Рисунок выполнен Н. А. Росляковым.

Фильтраты: I — дистиллированной воды; II — контрольного раствора № 1 (с KCl); III — бактериального раствора на основе питательной среды № 1; IV — контрольного раствора № 2 (без KCl); V — бактериального раствора на основе питательной среды № 2 (Кулебакин и др., 1977).

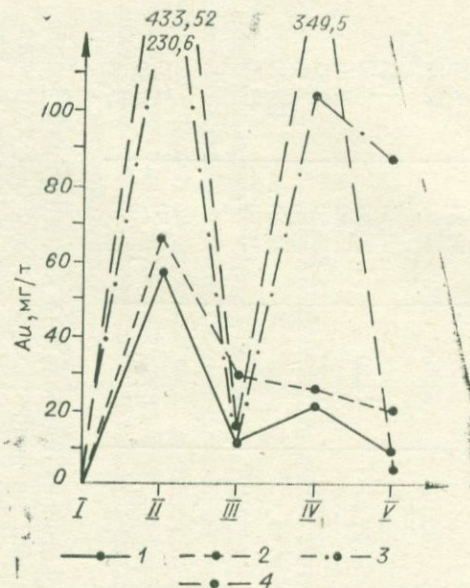


Рис. 31. Содержание золота в осадках, выпавших из фильтров после выщелачивания галенита (I), пирита (2), руды (3) и сфалерита (4). Рисунок выполнен Н. А. Росляковым.

I — фильтрат дистиллированной воды (осадка нет); II — осадок из фильтрата после контрольной обработки с KCl; III — осадок из фильтрата после бактериальной обработки с KCl; IV — осадок из фильтрата после контрольной обработки без KCl; V — осадок из фильтрата после бактериальной обработки без KCl (Кулебакин и др., 1977).

Содержание золота в твердой фазе выщелатов, мг/т

Выщелачиваемый продукт	Твердая фаза, выпавшая из			
	контрольного раствора № 1 (с KCl)	бактериального раствора № 1 (с KCl)	контрольного раствора № 2 (без KCl)	бактериального раствора № 2 (без KCl)
Пирит-1 . . . . .	—	—	39,20	8,70
Пирит-2 . . . . .	65,10	29,40	25,10	19,70
Пирит, крупная фракция . . . . .	—	—	2,75	1,45
Галенит . . . . .	57,10	12,20	20,30	9,80
То же, крупная фракция	—	—	15,82	6,10
Сфалерит . . . . .	433,52	15,32	349,50	3,85
Халькопирит . . . . .	—	—	95,20	5,10
Марказит . . . . .	—	—	86,50	123,70
Ковелин + халькозин	—	—	27,30	12,90
Равновесная смесь халькопирита + сфалерита + галенита + пирита . . . . .	—	—	12,30	7,50
Руда . . . . .	230,60	11,60	103,75	87,30
То же, крупная фракция	—	—	65,10	27,44

Таким образом, в растворах наибольшие концентрации золота установлены при действии на золотосодержащие сульфиды дистиллированной воды, а в осадках выщелатов — при действии на них контрольных растворов № 1. На основании проведенных экспериментов можно сделать вывод, что *Th. ferrooxidans* существенно не влияют на перераспределение золота в процессе окисления сульфидов. Подвижность халькофильных элементов при этом повышается. Золото же накапливается в остаточных продуктах окисления.

## БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ АРСЕНОПИРИТА И ОЛОВЯННО-МЫШЬЯКОВЫХ ПРОДУКТОВ

### ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫЩЕЛАЧИВАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

Бактериальному выщелачиванию подвергались арсенопирит, медно-мышьяково-оловянный флотационный концентрат, гравитационный оловянно-мышьяковый концентрат, касситеритовая и станинсодержащая руды, шламовые и отвальные продукты. Ниже приводим минералогические характеристики некоторых из указанных материалов.

**Арсенопирит.** Исследуемая проба содержала 89% арсенопирита, остальные компоненты представлены сфалеритом, пирротинном, окисленными минералами железа, мышьяка и редкими зернами кварца. Крупность материала — 0,074 мм.

**Медно-мышьяково-оловянный флотационный концентрат.** Основная масса зерен минералов в нем находится в свободном состоянии. Касситерит сростается с лимонитом,

Таблица 33

Ситовая характеристика касситеритовой руды, % (анализ выполнен в лаборатории флотации и флотореагентов ЦНИИОлова)

Крупность класса, мм	Содержание касситерита	Выход класса		Удельное количество касситерита		Среднее содержание касситерита в составе сростков минералов, отн. %			Распределение касситерита по крупности от общего содержания				
		в свободном виде	в сростках	в свободном виде	в сростках	Пирит, сфалерит, халькопирит, арсенопирит	Станин	нерудные	— 0,2	— 0,2—0,16	— 0,16—0,1	— 0,1—0,06	— 0,06—0,01
—2+1	0,85	37,82	—	100	84	—	16	10	10	10	20	50	
—1+0,5	0,89	25,80	—	100	78	Р. з.	22	2	8	10	20	60	
—0,5+0,2	0,90	13,99	52	48	63	—	37	—	10	10	15	65	
—0,2+0,1	1,00	4,37	60	40	53	—	47	—	—	10	20	70	
—0,1+0,074	0,95	1,97	80	20	16	—	84	—	—	—	25	75	
—0,074	0,77	16,05	100	—	—	—	—	—	—	—	—	100	

Примечание. Р. з.— редкие зерна.

Химический состав оловосодержащих продуктов, использованных для опытов, % (анализы выполнены в химической лаборатории ЦНИИОлова)

Элемент, соединение	Руда		Шламовый продукт	Хвосты обогащения	Отвальный продукт	Флотационный концентрат	Гравитационный оловяно-мышьяковый концентрат, м <sup>2</sup> /г			
	Касситеритовая	Станнинсодержащая					исходный, 0,82	фракции сверхтонкого измельчения		
								1,93	5,93	8,63
Олово общее . . . . .	0,71	17,90	0,52	0,48	0,40	0,84	24,71	19,75	19,48	18,15
» касситерита . . . . .	0,71	0	0,52	0,48	0,40	0,45	24,67	19,70	18,98	17,35
» станнина . . . . .	0	17,90	0	0	0	0,39	0,04	0,05	0,52	0,80
Мышьяк . . . . .	1,72	10,50	0,88	0,52	16,27	10,50	7,07	5,10	5,73	5,21
Сера . . . . .	14,28	7,57	11,12	9,79	25,70	31,62	18,31	15,32	14,79	11,87
Окись железа . . . . .	25,68	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.	50,9	Не опр	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Железо . . . . .	17,96	10,95	15,55	16,83	»	35,52	16,25	15,08	19,37	25,87
Медь . . . . .	0,36	0	1,78	2,15	0	14,10	0,41	0	0,35	0,32
Цинк . . . . .	1,96	0	0,53	0,72	0	2,0	0	0	0	0
Свинец . . . . .	0,65	0	1,31	0,90	0	0,59	0	0	0	0
Висмут . . . . .	0,06	0	0	0	0,054	0,047	0	0	0	0
Трехокись вольфрама . . . . .	0,02	0	0	0	0	0	0,13	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Окись натрия . . . . .	0,59	0	0	0	0	0	0,35	»	»	»
Окись калия . . . . .	0,48					0	0	0	0	0
Двуокись кремния . . . . .	37,63					2,90	6,0	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Окись алюминия . . . . .	12,23					0,89	6,2	»	»	»
Окись кальция . . . . .	1,01	Не определяли	Не определяли	Не определяли	Не определяли	1,58	0,91	»	»	»
Двуокись титана . . . . .	0,72					0,03	0,50	Не опр.	Не опр.	Не опр.
Окись магния . . . . .	2,76					0,43	1,29	»	»	»
Закись марганца . . . . .	0,09					0,04	0	0	0	0
Окись марганца . . . . .	0					0	0	0	0	0
Окись бора . . . . .	3,02					0	0	0	0	0
Вода . . . . .	0,55	Не определяли	Не определяли	Не определяли	Не определяли	0,50	Не опр.	Не опр.	Не опр.	Не опр.
П. ч. п. . . . .	12,17					25,21	»	»	»	»

станнином и нерудными минералами, халькопирит — с пирротином, сфалеритом и пиритом, сфалерит — с халькопиритом, арсенопирит свободен. Станнина в нем содержится 1,3%, касситерита — 0,4, арсенопирита — 25—30, халькопирита — 45, сфалерита — 3, вторичных медных минералов — от 5 до 10%.

Касситеритовая руда. Представлена касситеритом — 1,5%, станнином — 0,27, пиритом — 21,0, арсенопиритом — 3,7, халькопиритом — 1,0, сфалеритом — 5,5, галенитом — 0,7, лимонитом — 3,4, карбонатами — 1,1, турмалином — 30,0 и породой — 29,0%. Ситовая характеристика ее приведена в табл. 33.

Станнинсодержащая руда. Исследуемая проба содержала станнина 65%, арсенопирита — 30, пирита — 3, марказита — 2%. Минералогический анализ других продуктов не проводился.

Оловосодержащие продукты, подвергающиеся бактериальному выщелачиванию, очень сильно различаются по своему химическому составу (табл. 34). Содержание олова в них колеблется от 0,40 до 24,71%, мышьяка — от 0,52 до 16,27, серы — от 7,57 до 31,62, железа — от 10,95 до 35,52, меди — от 0 до 14,10%. Количество цинка, свинца и висмута в них также различное. Из 10 приведенных в табл. 34 сульфидных продуктов касситеритовая руда, флотационный медно-мышьяково-оловянный концентрат и гравитационный оловянно-мышьяковый концентрат (флотационная фракция) были подвергнуты полному химическому анализу.

#### **БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЫШЬЯКА И МЕДИ ИЗ МЫШЬЯК-МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ОЛОВЯННЫХ ПРОДУКТОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА**

При выполнении исследований с данной группой продуктов ставилась задача выяснить зависимость скорости выщелачивания мышьяка и меди от их исходных содержаний. Результаты опытов показали (табл. 35), что бактерии существенно ускоряют извлечение мышьяка из всех оловянных продуктов. По истечении 7 сут из шламового продукта в бактериальном варианте было выщелочено мышьяка в 12,2 раза, из хвостов обогащения — в 4,6, из оловянной руды — в 5,1, из медно-оловянно-мышьякового флотационного концентрата — в 4, из отвального продукта — в 7 раз больше, чем в контрольном. Скорость бактериального выщелачивания мышьяка из сложных оловянных продуктов зависит от особенностей минералогического состава и структуры выщелачиваемых материалов. Так, из шламового продукта (0,88% As) через 7 сут мышьяк был извлечен практически полностью (из хвостов обогащения тоже — 0,52% As), из касситеритовой руды (1,72%) — на 75,6%, а из медно-мышьяково-оловянного флотационного концентрата и отвального продукта с исходным содержанием соответственно 10,5 и 16,3% As было выщелочено 21,4 и 20,8%. Одной из причин различия скоростей бактериального вы-

## Бактериальное выщелачивание мышьяка и меди из сложных оловянно-мышьяково-медных продуктов, %

Продукт	Вариант опыта	Время, сут		
		2	4	7
<i>Извлечение мышьяка</i>				
Шламовый	К	7,4	9,5	8,2
	Б	11,3	72,5	100,0
Хвосты обогащения	К	12,4	11,5	21,7
	Б	18,5	55,5	100,0
Касситеритовая руда	К	7,5	10,7	14,7
	Б	28,0	60,0	75,6
Медно-мышьяково-оловянный флотационный концентрат	К	3,4	4,8	5,5
	Б	10,6	12,1	21,4
Отвальный	К	0,27	1,4	2,9
	Б	4,20	13,2	20,8
<i>Извлечение меди</i>				
Хвосты обогащения	К	3,7	3,5	3,1
	Б	8,0	9,8	14,9
Медно-мышьяково-оловянный флотационный концентрат	К	10,6	12,9	15,0
То же, неадаптированный штамм:				
$C_{исх} = 10^6$ кл/мл	Б	12,2	14,8	16,4
$C_{исх} = 10^7$ кл/мл	Б	15,4	22,5	22,1
То же, адаптированный штамм:				
$C_{исх} = 10^6$ кл/мл	Б	12,5	11,8	15,9
$C_{исх} = 10^7$ кл/мл	Б	20,7	22,7	22,6

щелачивания этого элемента из содержащих его сульфидных продуктов является, по-видимому, токсический характер его воздействия на *Th. ferrooxidans*. С целью проверки подобного предположения проведено экспериментальное изучение влияния частичной периодической замены выщелачивающих растворов свежими на полноту извлечения мышьяка из медно-оловянного флотационного концентрата. Сравнивали два режима выщелачивания. Первый характеризовался применением несменяемых растворов, а второй тем, что через сутки после начала опытов из колб отбирали с интервалом в 4 ч по 10 мл выщелачивающего раствора, после чего в них вливали такое же количество свежего. Дифференциация скоростей бактериального выщелачивания при различных режимах начинается через 2 сут (рис. 32). Через 5 сут скорость извлечения мышьяка из медно-мышьяково-оловянного флотационного концентрата в опыте с несменяемыми выщелачивающими растворами достигает 22% и сохраняется на этом уровне. При замене выщелачивающего раствора свежим через 7 сут выщелочено 53%

мышьяка, что в 2,4 раза больше, чем за это же время в опытах с несменяемыми выщелачивающими растворами. Возрастание интенсивности процесса бактериального выщелачивания мышьяка при частичной замене содержимого колб объясняется, вероятно, тем, что часть мышьяка в этих вариантах опытов выводится из раствора, вследствие чего бактерии не испытывают его токсического действия. Периодической сменой растворов, возможно, предотвращается образование и выпадение в осадок арсенатов железа.

Таким образом, полнота бактериального выщелачивания мышьяка из сложных оловосодержащих продуктов зависит от исходного содержания в них этого элемента. Выведение мышьяка из пульпы посредством периодических операций отлива — долива создает более благоприятные условия для жизнедеятельности бактерий и, следовательно, увеличивает полноту его извлечения из сложных оловосодержащих продуктов. Оптимизация процесса бактериального выщелачивания по основным факторам, включая периодическое удаление токсических для бактерий элементов из пульпы, позволила бы осуществлять его по принципу непрерывного культивирования, все шире применяемого в различных отраслях микробиологической промышленности. Опыты в данном направлении целесообразно продолжить.

Из всех исследованных нами оловянных сульфидных продуктов наибольшее количество меди содержали флотационный медно-мышьяково-оловянный концентрат и хвосты обогащения (соответственно 14,10 и 2,15%). Поэтому представлялось интересным определить степень перехода в раствор указанного элемента и сравнить данный показатель с таковым по мышьяку. При бактериальном выщелачивании сульфидных продуктов, богатых этими элементами, в раствор вначале интенсивно переходит мышьяк и в очень незначительном количестве медь. После полного извлечения мышьяка последняя выщелачивается более активно. Сказанное свидетельствует о принципиальной возможности селективного извлечения этих элементов (Полькин и др., 1969).

Особенность исследований по извлечению меди заключалась в том, что сопоставлялись два продукта, резко отличающиеся друг от друга по содержанию ее. По отношению к флотационно-

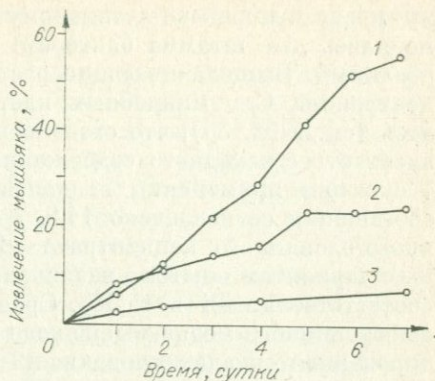


Рис. 32. Сравнение различных режимов выщелачивания мышьяка из медно-мышьяково-оловянного концентрата.

1 — бактериальный раствор (частичная замена выщелачивающего раствора через каждые 4 ч свежим — 10% по объему); 2 — бактериальный раствор (несменяемый); 3 — контрольный раствор.

му медно-мышьяково-оловянному концентрату, кроме того, применялось два штамма бактерий: неадаптированный и — адаптированный. Выщелачивающие растворы отличались исходной концентрацией  $C_{исх}$  микробных клеток —  $10^6$  и  $10^7$  в 1 мл. Выяснилось (см. табл. 35), что степень извлечения меди очень мало зависит от ее исходного содержания в этих продуктах. Так, через 7 сут при применении неадаптированных штаммов из хвостов обогащения ее извлечено 14,9, а из флотационного медно-мышьяково-оловянного концентрата — 16,4%. Показатели в контрольных вариантах опытов различались гораздо в большей мере — соответственно 3,1 и 15,0%. Сравнив результаты выщелачивания флотационного медно-мышьяково-оловянного концентрата неадаптированным и адаптированным к нему штаммами *Th. ferrooxidans*, видим, что при равных концентрациях бактериальных клеток и в том и другом случае степень извлечения меди практически одинакова, а при различных разная. Так, если при  $C_{исх} = 10^6$  кл/мл через 7 сут концентрация меди в растворах составила 15,9—16,4%, то при  $C_{исх} = 10^7$  кл/мл — 22,1—22,6%, т. е. в 1,4 раза больше. Рассматривая приведенные в табл. 35 результаты в динамике, следует отметить, что в присутствии бактерий извлечение меди в растворы в конце опыта мало отличалось от такового через 2 и 4 сут, что согласуется с данными С. И. Полькина и др. (1969).

На основании проведенных опытов можно сделать вывод, что исходное содержание меди в выщелачиваемых продуктах очень незначительно влияет на полноту ее извлечения. В то время как адаптация бактерий резко интенсифицирует переход в раствор мышьяка, она практически не сказывается на выщелачивании меди. Напротив, концентрация бактериальных клеток делает этот процесс более активным: через 7 сут при  $C_{исх} = 10^7$  кл/мл содержание ее в растворах было в 1,4 раза больше, чем при  $C_{исх} = 10^6$  кл/мл.

## ПОВЕДЕНИЕ ОЛОВА

### В ПРОЦЕССЕ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОЛОВЯННЫХ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ И СТАННИНА

Олово часто встречается в виде вкраплений в сульфидах (Ясюкевич, Пантелеева, Перешивкина, 1958). В доступной нам литературе сведений о его поведении в процессе бактериального выщелачивания содержится очень мало. По одним данным, извлечение этого элемента из станнина с помощью тионовых бактерий принципиально возможно (Duncan, Trussell, Walden, 1966), по другим — после обработки культурой *Th. ferrooxidans* оловянно-медно-мышьяковых концентратов в растворах его не обнаружено (Таужнянская, 1970). В то же время известно, что сверхтонкое измельчение касситеритовых руд, сопровождающееся аморфизацией минералов, приводит к высокой растворимости олова при соот-

ветствующей обработке минералов в щелочных и кислых средах (Юсупов и др., 1971).

Поскольку нами изучалось бактериальное выщелачивание целого ряда оловянных продуктов, различающихся как по количеству в них олова (0,48% в хвостах обогащения и 24,71% в гравитационном оловянно-мышьяковом концентрате), так и по размеру удельной поверхности (от 0,82 до 8,63 м<sup>2</sup>/г), представлялось целесообразным жидкую фазу пульпы по окончании опытов проанализировать на содержание этого элемента.

По данным химического (табл. 36) и спектрального анализов, значительного перехода олова в раствор не наблюдалось. Даже из станинсодержащей руды и гравитационного оловянно-мышьякового концентрата, наиболее богатых оловом, выщелачивается не более 0,01% этого элемента. Цементация олова на цинке из растворов после бактериального выщелачивания флотационного медно-мышьякового концентрата показала также незначительную степень выщелачивания олова — 0,17%. Интенсивность выщелачивания сверхтонко измельченных фракций гравитационного оловянно-мышьякового концентрата несколько выше интенсивности выщелачивания флотационной фракции этого продукта, однако процесс имеет ясно выраженный химический характер. Концентрация бактериальных клеток при выщелачивании описанных оловосодержащих продуктов колебалась от 10<sup>4</sup> до 10<sup>6</sup> в 1 мл, что свидетельствует о значительной активности бактериального разрушения арсенопирита, пирита и других сульфидных минералов — компонентов этих продуктов.

Таким образом, олово в процессе бактериального выщелачивания сложных оловосодержащих продуктов при рН, равном 2,5, практически полностью остается в твердой фазе. Из фракций сверхтонкого измельчения гравитационного оловянно-мышьякового концентрата олово выщелачивается в несколько большей степени, чем из флотационной фракции. При этом воздействие бактерий на скорость перехода олова в раствор не обнаруживается. Отсутствие перехода олова в раствор в процессе бактериального выщелачивания имеет большое положительное значение, так как продукты обогащаются оловом вследствие выщелачивания из них сульфидных примесей: арсенопирита, пирита и других минералов.

#### ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АДАПТАЦИИ БАКТЕРИЙ К МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИМ ПРОДУКТАМ И ИХ ИСХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НА СКОРОСТЬ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЫШЬЯКА

Природные формы бактерий *Th. ferrooxidans*, выделенные из различных месторождений, могут быть устойчивыми к значительным концентрациям цинка (5 г/л), меди (5 г/л), урана (1 г/л),



мышьяка (до 1 г/л). В лабораторных условиях уровень адаптации тионовых бактерий к токсическим элементам может достигать гораздо больших значений и составлять для меди 20, цинка — 50 г/л (Каравайко, Мошнякова, 1972). Установлено, что предварительное выращивание их на сульфидных продуктах способствует более эффективному окислению последних. *Th. ferrooxidans* в состоянии активно развиваться в растворе, содержащем более 2 г/л мышьяка (Полькин, Таужнянская, 1968).

В связи с изложенным представлялось интересным проследить за влиянием предварительной адаптации *Th. ferrooxidans* к мышьяку в составе арсенопирита и флотационного медно-мышьякового оловянного концентрата на скорость извлечения из них этого элемента. В отношении последнего ставилась задача определить степень влияния исходной концентрации бактериальных клеток на полноту выщелачивания из него мышьяка при использовании как адаптированного, так и неадаптированного к мышьяку штамма. Кроме того, целесообразно было выяснить характер воздействия широко применяемых флотореагентов бутилового ксантогената калия и Т-66 на активность бактерий.

Выщелачивание арсенопирита проводили в течение 12 сут.

В контрольном варианте по истечении этого периода содержание мышьяка в растворе составило 0,165 г/л (5%), в бактериальном варианте при применении неадаптированного штамма — 0,76 (22,8%), адаптированного — 1,88 г/л (56,8%), что в 11,4 раза больше, чем в контроле (рис. 33). При помощи адаптированного штамма *Th. ferrooxidans* можно извлечь мышьяка в 2,5 раза боль-

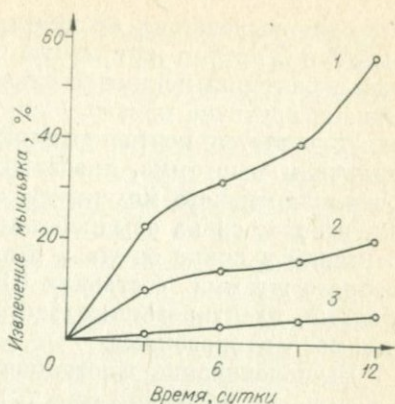


Рис. 33. Влияние адаптации *Th. ferrooxidans* к арсенопириту на скорость извлечения из него мышьяка. 1, 2 — бактериальные опыты (1 — адаптированный, 2 — неадаптированный к мышьяку штамм); 3 — контрольный опыт (без бактерий).

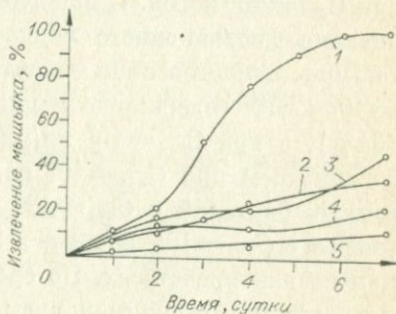


Рис. 34. Влияние адаптации *Th. ferrooxidans* к флотационному медно-мышьяково-оловянному концентрату и исходной концентрации бактериальных клеток на скорость извлечения из него мышьяка.

1—4 — бактериальные опыты (1 — адаптированный штамм,  $10^7$  клеток/мл; 2 — то же,  $10^9$  клеток/мл; 3 — неадаптированный штамм,  $10^7$  клеток/мл; 4 — то же,  $10^9$  клеток/мл); 5 — контрольный опыт (без бактерий).

ше, чем посредством неадаптированного. Пологий характер кривых 1 и 2 после 3 сут опыта, очевидно, свидетельствует об угнетении бактерий ионами мышьяка, присутствующими в растворах. Однако крутизна кривой 1 на 10-е сутки резко возрастает, а кривая 2 остается почти неизменной. Это, по-видимому, объясняется наличием у штамма, предварительно выращенного на арсениопирите, адаптивного механизма, отсутствующего у штамма, культивировавшегося на обычной питательной среде 9К. Концентрация бактерий в конце опыта в растворах с применением неадаптированного штамма составила  $10^3$ , а адаптированного —  $10^5$  в 1 мл. Видимо, адаптированные бактерии более устойчивы к мышьяку, чем неадаптированные.

Выщелачивание флотационного медно-мышьяково-оловянного концентрата продолжалось 7 сут. По истечении этого времени (рис. 34) содержание мышьяка в контрольном растворе составило 0,062 г/л (7%), при применении неадаптированных бактерий с исходной концентрацией  $C_{исх} = 10^6$  кл/мл — 0,19 г/л (21,4%), а с  $C_{исх} = 10^7$  кл/мл — 0,38 г/л (43%), или в 2 раза больше, чем при  $C_{исх} = 10^6$  кл/мл. С наибольшей скоростью протекало выщелачивание флотационного медно-мышьяково-оловянного концентрата при использовании адаптированного штамма. При  $C_{исх} = 10^6$  кл/мл содержание мышьяка в растворе составило 0,3 г/л (34%), а при  $C_{исх} = 10^7$  кл/мл — 0,89 г/л (100%), или в 3 раза больше, чем при  $C_{исх} = 10^6$  кл/мл. При использовании адаптированных бактерий с  $C_{исх} = 10^6$  кл/мл мышьяка выщелочено в 1,6 раза, а с  $C_{исх} = 10^7$  кл/мл — в 2,4 раза больше, чем при применении неадаптированных. По сравнению с контролем в бактериальных опытах с применением неадаптированного штамма при  $C_{исх} = 10^6$  кл/мл мышьяка выщелочено в 3,1 раза, при  $C_{исх} = 10^7$  кл/мл — в 6,1 больше, при использовании адаптированного штамма с  $C_{исх} = 10^6$  кл/мл — в 4,8, а с  $C_{исх} = 10^7$  кл/мл — в 14,3 раза больше, чем в контроле. По окончании опытов концентрация в растворе бактерий, неадаптированных к флотационному медно-мышьяково-оловянному концентрату, составила  $10^4$  кл/мл, а адаптированных —  $10^7$  кл/мл.

Следовательно, предварительная адаптация культуры *Th. ferrooxidans* к арсениопириту и флотационному медно-мышьяково-оловянному концентрату позволяет значительно интенсифицировать извлечение из них мышьяка: из арсениопирита — в 2,5 раза, из флотационного медно-мышьяково-оловянного концентрата — в 1,6 раза при  $C_{исх} = 10^6$  клеток/мл и в 2,4 раза при  $C_{исх} = 10^7$  клеток/мл.

БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЫШЬЯКА  
ИЗ ОЛОВЯННЫХ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ  
РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Известно, что скорость и полнота бактериального выщелачивания мышьяка из арсенопирита и содержащих его руд и концентратов зависит от крупности материала (Полькин, Таужнянская, 1968; Полькин и др., 1969). Так, при изменении класса крупности арсенопирита от  $-0,7+0,18$  до  $-0,044+0$  мм извлечение мышьяка в раствор за 30 сут увеличивается с 43 до 99%. Значительно возрастает величина извлечения и скорость перехода в раствор этого элемента из сульфидно-окисленного оловянного продукта вследствие доизмельчения продукта класса  $-0,074+0$  мм.

Поскольку исследования по бактериальному выщелачиванию мышьяка из более тонких продуктов до сих пор не проводились, нам представлялось целесообразным выяснить возможность интенсификации этого процесса применительно к оловянно-мышьяковистым концентратам, предварительно подвергнутым сверхтонкому измельчению. Интерес к проведению данного исследования был вызван еще и тем, что основное содержание мышьяка в сульфидных рудах, поступающих на металлургический передел, связано с арсенопиритом, характеризующимся, как известно, хорошей флотирuemостью и в значительном количестве переходящим в концентрат.

Опыты по бактериальному выщелачиванию флотационной и сверхтонких фракций гравитационного оловянно-мышьякового концентрата проводили в течение 4 сут. С целью изучения влияния на скорость процесса только одного фактора — крупности помола — использовали неадаптированный к выщелачиваемым продуктам штамм *Th. ferrooxidans*.

Результаты химического анализа жидкой фазы, представленной фильтратами сернокислотной и солянокислотной пульпы (табл. 37), свидетельствуют о низкой выщелачиваемости мышьяка из концентрата флотационной крупности. Даже при использовании бактериального выщелачивания за 4 сут растворимость мышьяка была лишь 14,1%.

Химическое выщелачивание мышьяка из тонкодисперсных продуктов в 11,6—13,6 раза больше, чем из продуктов флотационной крупности. Однако выбранные условия обеспечили извлечение его из концентрата всего на 48,9%. Режим помола приводит лишь к незначительным колебаниям концентраций мышьяка в растворе.

При применении бактерий извлечение мышьяка составило 78,5%. Продукты сухого помола выщелачиваются активнее, чем измельченные в водной среде: между 2-ми и 4-ми сутками извлечение мышьяка возрастает от 60,5 до 78,5%, тогда как у продуктов, измельченных в воде, этого не отмечается.

Бактериальное выщелачивание мышьяка из гравитационного оловянно-мышьякового концентрата, % (анализ выполнен в химической лаборатории ЦНИОлово)

Фракция, м <sup>2</sup> /г	К	Б	
	4 сут	2 сут	4 сут
Исходная, 0,82 . . . . .	3,6	9,2	14,1
Сухого измельчения, 1,93 . . . . .	42,0	60,5	78,5
Измельчения в воде, 5,93 . . . . .	43,0	46,2	44,2
То же, 8,63 . . . . .	48,9	74,8	74,0

Следует сказать, что результаты химического выщелачивания мышьяка из концентрата, полученного измельчением в водной среде в течение 5 мин ( $S=5,93$  м<sup>2</sup>/г), незначительно отличаются от данных бактериального выщелачивания, но применительно к продуктам более длительного помола (15 мин) с  $S=8,63$  м<sup>2</sup>/г воздействие бактерий становится значительно эффективнее.

Особенность приведенных результатов можно понять, если иметь в виду, что дисперсность измельченных продуктов, оцениваемая по их удельной поверхности, не единственный фактор выщелачиваемости мышьяка. При сухом измельчении наряду с диспергированием имеет место и агрегация частиц, в результате которой удельная поверхность оказывается существенно ниже таковой при диспергировании в водной среде. Вероятно, интенсификация извлечения мышьяка в большей мере связана с деструкцией минералов при их сверхтонком измельчении. Несмотря на сравнительно высокие результаты, достигнутые при использовании предварительного сверхтонкого измельчения выщелачиваемых продуктов, полностью удалить мышьяк из исследованных концентратов не удалось. Возможно, быстро оседающие в результате химического и бактериального выщелачивания сверхтонких продуктов арсенаты железа затрудняют доступ выщелачивающих агентов (серной кислоты и бактерий) к поверхности частиц обрабатываемых концентратов, в результате чего процесс протекает не до предела. Можно предположить, что быстрый переход в раствор ионов мышьяка при бактериальном выщелачивании концентратов, подвергнутых сверхтонкому измельчению, угнетает бактерии. Поэтому в дальнейшем следует предусмотреть меры по адаптации *Th. ferrooxidans* к продуктам сверхтонкой крупности.

Таким образом, проведенные опыты показали, что предварительное сверхтонкое измельчение (особенно сухое), которое, вероятно, связано с более глубокой деструкцией сульфидов, способствует повышению скорости и полноты химического и бактериального извлечения мышьяка из оловянно-мышьяковистых концентратов.

## ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ БАКТЕРИЙ

Применение бактерий *Th. ferrooxidans* для выщелачивания флотационных и флотогравитационных продуктов делает необходимым изучение влияния флотореагентов на их жизнедеятельность. В оловянной промышленности в качестве флотореагентов широко используют бутиловый ксантогенат калия (собираетелъ сульфидов), Т-66 (вспениватель сложного состава, применяемый для флотации этих минералов)\*, оксидат, керосин, олеиновую кислоту и т. п. Литературные данные об отсутствии существенного влияния на бактерии флотореагентов (Torma, Walden, Branion, 1970) нельзя, вероятно, считать в равной мере относящимися к различным штаммам *Th. ferrooxidans*, тем более что флотационные продукты, поступающие на бактериальную переработку, далеко не всегда могут содержать следовые количества их.

Основанием для проведения настоящего исследования послужили отрицательные результаты по извлечению мышьяка из шламового оловянного флотационного концентрата, содержащего 11,7% Sn, 0,55% As, 1,45% S и 13,2% Fe. Этот продукт подвергался воздействию *Th. ferrooxidans* с целью полного извлечения мышьяка и серы, обычно удаляемых обжигом. Отрицательные результаты, полученные после 7-суточного опыта в режиме непрерывного встряхивания при благоприятных для жизнедеятельности бактерий условиях (соотношение Т:Ж=1:50, температура 27°C, рН=2,5, крупность материала —0,074 мм), вероятно нельзя объяснить только особенностью химического состава концентрата. Ранее проведенные эксперименты на флотационном медно-оловянно-мышьяковом концентрате (0,7% Sn, 14,1% Cu, 10,5% As, 31,5% S, 35,5% Fe) показали, что за 4 сут в аналогичных условиях выщелачивалось 76% As и 22,7% Cu (Кулебакин, Лаптев, 1971). В отличие от шламового оловянного флотационного концентрата флотационный медно-мышьяково-оловянный концентрат перед поступлением на бактериальное выщелачивание отмывался от флотореагентов, после чего хранился несколько месяцев. Так как шламовый оловянный флотационный концентрат непосредственно перед бактериальным выщелачиванием был обработан олеиновой кислотой, керосином, бутиловым ксантогенатом калия и оксидатом, представлялось целесообразным провести опыты по определению степени влияния каждого из указанных флотореагентов на активность *Th. ferrooxidans*.

В колбы заливалось по 450 мл питательной среды 9К и добавлялось до 1 г/л бутилового ксантогената калия, оксидата, керосина и олеиновой кислоты и по 50 мл бактериального раствора с концентрацией  $10^6$  кл/мл. Опыты проводились в термостате при

\* Более подробно о флотореагентах см.: В. А. Глембоцкий, В. И. Класен, И. Н. Плаксин, 1961.

температуре 28°C. Через содержимое колб пропусклся воздух со скоростью 0,5 л/мин.

Активность бактерий оценивалась косвенно по содержанию в культуральной жидкости  $Fe^{3+}$ , образующегося при окислении  $Fe^{2+}$ , входящего в состав соли Мора. Опыт длился 9 сут. Через каждые 3 сут и в конце опыта в культуральной жидкости определялась концентрация  $Fe^{3+}$ . Контролем служил бактериальный раствор без добавления флотореагентов. Для изучения совместного воздействия последних на *Th. ferrooxidans* в культуральной жидкости постепенно увеличивалось содержание (до 8—10 г/л) шламового оловянного флотационного концентрата.

Через 3 сут концентрация  $Fe^{3+}$  в контрольном бактериальном растворе составляла 8,5 г/л, т. е. почти все закисное железо, входящее как компонент в 9К, окислилось *Th. ferrooxidans*. При добавлении 0,01—0,25 г/л бутилового ксантогената калия в растворе в конце опыта обнаружено 7 г/л  $Fe^{3+}$ , а при большем содержании этого флотореагента концентрация  $Fe^{3+}$  была значительно меньше, что свидетельствует о подавлении культуры бактерий. В присутствии 0,01—0,1 г/л оксидата через 9 сут раствор содержал 6,8 г/л  $Fe^{3+}$ . При увеличении дозы этого флотореагента концентрация окисленного железа в растворе уменьшалась и при 0,8—1,0 г/л не превышала 1 г/л. К керосину бактерии оказались менее чувствительны, чем к бутиловому ксантогенату калия и оксидату. При содержании керосина 0,01—1 г/л концентрация  $Fe^{3+}$  в конце эксперимента была 7—8 г/л. Наиболее токсична по отношению к *Th. ferrooxidans* олеиновая кислота: ее доза 0,01 г/л уменьшала активность бактерий, а при содержании 0,1 г/л концентрация  $Fe^{3+}$  в культуральной жидкости не превышала 1,6 г/л, что говорит о резком угнетении *Th. ferrooxidans*.

При совместном присутствии бутилового ксантогената калия, оксидата, керосина и олеиновой кислоты в шламовом оловянном флотационном концентрате, добавляемом в культуральную жидкость, вначале бактерии не могли окислять  $Fe^{2+}$ , и только после серии периодических пересевов (в течение 3 мес) они начали проявлять активность, т. е., вероятно, адаптировались к указанному сочетанию флотореагентов. По окончании этого периода через 3 сут после посева бактерий в питательную среду 9К, в которую добавлялось 10 г/л шламового оловянного флотационного концентрата, в культуральной жидкости обнаружено до 7 г/л  $Fe^{3+}$ , т. е. *Th. ferrooxidans* окислили большую часть закисного железа, входящего в состав соли Мора (по стехиометрическому расчету в свежеприготовленной среде 9К содержится 9 г/л  $Fe^{2+}$ ).

Для изучения влияния флотореагентов на потребление кислорода бактериями при окислении  $Fe^{2+}$  в манометрических опытах (постановка которых описана в главе II) были применены бутиловый ксантогенат калия и Т-66 как наиболее употребительные в процессе флотации. Эти исследования выполнены со штаммом Института микробиологии и вирусологии АН КазССР совместно

Расход  $O_2$  при окислении бактериями  $Fe^{2+}$  в присутствии бутилового ксантогената калия, мкл

Возраст культуры, ч	Концентрация бутилового ксантогената калия, г/л							
	0	0,005	0,05	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
0,5	16,0	17,3	15,8	17,0	12,0	12,6	7,0	3,1
1,0	33,2	36,0	33,3	32,5	24,0	23,5	14,0	4,6
1,5	48,7	51,9	47,4	45,0	39,5	34,5	22,7	4,6
2,0	64,8	67,5	64,9	59,0	53,0	45,5	29,8	5,6
2,5	80,1	83,0	82,3	70,5	65,0	53,3	36,7	6,2
3,0	93,5	97,0	96,2	83,0	75,2	62,9	43,9	6,2
3,5	105,8	109,0	112,0	95,0	85,8	70,6	50,8	6,2
4,0	120,1	124,0	126,0	107,0	97,8	78,5	56,0	6,2
4,5	133,2	130,0	130,0	116,1	108,0	84,8	63,0	6,2
5,0	144,8	142,0	142,0	124,0	116,0	92,0	68,2	7,7
5,5	159,7	156,4	154,0	136,0	126,2	98,8	75,2	7,7
6,0	170,6	168,0	166,0	145,8	136,2	106,2	80,8	7,7
6,5	183,0	179,0	178,0	160,0	145,0	112,6	87,5	7,7
7,0	195,5	192,0	191,0	167,8	154,0	120,3	93,0	9,2
7,5	208,0	200,5	200,5	176,0	164,0	127,0	100,0	9,2
8,0	219,0	214,0	214,0	188,0	170,5	135,0	105,0	9,2

с М. Р. Камаловым (Кулебакин, Камалов, 1977). Концентрации бутилового ксантогената калия варьировали от 0,005 до 8,0 г/л. При содержании этого флотореагента в культуральной жидкости от 0,005 до 1—2 г/л бактерии весьма активно окисляют  $Fe^{2+}$ , что видно по потреблению ими  $O_2$  (табл. 38), а при более высоких концентрациях отмечается существенное уменьшение расхода кислорода. Снижение почасового потребления *Th. ferrooxidans* при окислении  $Fe^{2+}$  становится заметным уже вначале опыта при концентрации бутилового ксантогената калия 1 г/л. Практическая инактивация культуральной жидкости имеет место при содержании флотореагента 8,0 г/л (табл. 39). Бутиловый ксантогенат калия, таким образом, мало влияет на дыхательную активность *Th. ferrooxidans*.

Таблица 39

Почасовой расход  $O_2$  при бактериальном окислении  $Fe^{2+}$  в присутствии бутилового ксантогената калия, мкл

Время культивирования, ч	Концентрация бутилового ксантогената калия, г/л							
	0	0,005	0,05	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0
0—1	33,2	36,0	33,3	32,5	24,0	23,5	14,0	4,6
1—2	31,6	31,5	31,6	26,5	29,0	18,8	15,8	0
2—3	28,7	29,5	29,7	24,0	22,2	17,3	14,1	1,6
3—4	26,6	27,0	18,0	24,0	22,6	15,6	12,1	0
4—5	24,7	18,0	24,0	17,0	18,2	13,5	12,2	1,5
5—6	25,8	26,0	24,0	22,0	20,2	14,2	12,6	0
6—7	24,9	24,0	25,0	22,0	17,8	14,1	12,2	1,5
7—8	23,5	22,0	23,0	20,2	16,5	14,7	12,0	0

Расход  $O_2$  при окислении бактериями  $Fe^{2+}$  в присутствии флотореагента Т-66, мкл

Возраст культуры, ч	Концентрация Т-66, г/л						
	0	0,005	0,05	0,2	0,3	0,4	0,5
0,5	16,0	17,9	13,8	1,6	1,5	2,0	0
1,0	33,2	34,2	25,9	4,8	1,5	2,0	0
1,5	48,7	49,2	38,0	8,3	4,4	4,0	0
2,0	64,8	64,0	49,8	9,9	6,0	6,0	1,7
2,5	80,1	79,0	61,7	11,5	7,4	6,0	3,4
3,0	93,5	91,0	71,5	14,8	7,4	8,0	3,4
3,5	105,8	102,4	83,5	14,8	8,9	8,0	3,4
4,0	120,1	114,3	87,5	18,1	8,9	10,0	3,4
4,5	133,2	123,8	95,5	18,1	10,4	10,0	3,4
5,0	144,2	135,0	103,8	19,8	10,4	12,0	3,4
5,5	159,7	148,5	113,8	19,8	10,4	12,0	5,1
6,0	170,6	158,6	115,8	21,5	12,0	12,0	5,1
6,5	183,0	171,0	127,0	21,5	12,0	12,0	5,1
7,0	195,5	183,0	127,0	23,2	13,3	14,0	5,1
7,5	208,0	194,0	133,0	24,8	13,4	14,0	5,1
8,0	219,0	204,0	133,0	26,5	14,8	14,0	5,1

Флотореагент Т-66, напротив, очень токсичен. Значительное воздействие его на культуральную жидкость обнаруживается уже при содержании 0,05 г/л (табл. 40). Интересно отметить, что если вначале почасовой расход кислорода при концентрации Т-66 = 0,05 г/л отличается незначительно от такового в исходной культуре, то уже через 3 ч разница становится существенной (табл. 41). Культура почти инактивируется при содержании этого флотореагента 0,2 г/л.

Таким образом, наиболее токсичны для бактерий *Th. ferrooxidans* флотореагенты Т-66 и олеиновая кислота.

Таблица 41

Почасовой расход  $O_2$  при бактериальном окислении  $Fe^{2+}$  в присутствии флотореагента Т-66, мкл

Время культивирования, ч	Концентрация Т-66, г/л				Время культивирования, ч	Концентрация Т-66, г/л			
	0	0,05	0,2	0,5		0	0,05	0,2	0,5
0—1	33,2	25,9	4,8	0	4—5	24,7	16,8	1,7	0
1—2	31,6	23,9	5,1	1,7	5—6	25,8	12,0	1,7	0
2—3	28,7	21,7	4,9	1,7	6—7	24,9	11,2	1,7	0
3—4	26,6	16,0	3,3	0	7—8	23,5	6,0	3,3	0

## ИЗМЕНЕНИЕ pH ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩИХ РАСТВОРОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ БАКТЕРИЙ НА СУЛЬФИДЫ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

При окислении сульфидов подземные воды обогащаются серосодержащими соединениями и металлами первичных руд и, по существу, становятся разбавленными растворами с кислой реакцией среды (Смирнов, 1955). Значения pH растворов колеблются от 2 до 9. Сера находится в них в форме сульфат-иона (Баас-Беккинг, Каплан, Мур, 1963). Установлено, что pH уменьшается при окислении галенита и арсенопирита. Пирротин, сфалерит, халькопирит создают промежуточную реакцию. Степень окисления сульфидов зависит от их растворимости и ионного состава растворителя (Росляков, 1970). Присутствие в воде сернокислого окисного железа увеличивает растворимость галенита и сфалерита и практически не влияет на халькопирит (Цефт, Ливинская, Выгода, 1959; Цефт, Татаринова, 1958). Известно, что скорость окислительных процессов значительно больше при залегании пород и руд выше уровня грунтовых вод или в зоне просачивания коры выветривания, основным окислителем в которой является кислород. Кроме того, в окислительных процессах участвует сера (Смирнов, 1955). Тионовые бактерии *Th. ferrooxidans* окисляют сульфиды, входящие в состав отвалов и терриконов угольных разработок и остатков переработки минерального сырья, обессеривают их, в результате чего цветные металлы выщелачиваются и в растворенном состоянии теряются с грунтовыми водами. Серная кислота, образующаяся при этом, сдвигает их pH в кислую сторону (Зайцев, 1970б; Кондрашина, Бабусенко, Энкер, 1970; Кондрашина, Боготопова, 1970). Складируемые во все возрастающих объемах отходы гидрометаллургического производства в результате их разрушения под влиянием физико-химических факторов внешней среды, а также деятельности микроорганизмов, в частности *Th. ferrooxidans*, неизбежно действуют на биогеохимические характеристики техногенных ландшафтов и в значительной степени осложняют их восстановление для вторичного народнохозяйственного использования.

Диапазон дисперсности минералов при изучении изменений pH растворов в процессе бактериального выщелачивания выби-

рается так, что он более всего приближает нас к колебаниям этого показателя в природных условиях. Полученные результаты могут оказаться полезными для раскрытия биогеоценотической роли тионовых бактерий в стабилизации микробоценозов техногенных неоландшафтов, для выяснения их значения в изменении состава и рН грунтовых вод в зоне складированных сульфидных отходов, а также для гидрометаллургии цветных металлов, в частности для бактериального выщелачивания сульфидов.

## ЗНАЧЕНИЕ рН РАСТВОРОВ ПОСЛЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДОВ

### Крупные фракции

Фракция  $-0,63+0,4$  мм. При обработке выщелачивающим раствором сульфидов данной крупности в течение 4 сут большинство из них ведет себя в первых трех режимах\* одинаково, и только халькозин и борнит подщелачивают раствор. В четвертом режиме (исходный рН=1,3, концентрация  $Fe^{3+}=0,9$  г/л)

Таблица 42

рН при различных режимах бактериального выщелачивания сульфидов крупностью  $-0,63+0,4$  мм после 4 сут

Минерал	Исходные рН и концентрация $Fe^{3+}$ , г/л							
	рН=2,5				рН=1,3			
	$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$		$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
Пирит . . . . .	1,78	1,74	1,87	2,00	1,58	1,68	1,36	1,72
Марказит . . . . .	1,76	1,72	1,85	1,97	1,61	1,66	1,32	1,89
Пирротин . . . . .	1,82	2,25	2,04	2,38	1,73	1,82	1,39	2,12
Арсенопирит . . . . .	1,78	1,82	2,04	2,10	1,58	1,64	1,36	2,14
Халькопирит . . . . .	1,78	1,75	1,98	2,10	1,62	1,68	1,37	1,90
Талнахит . . . . .	1,83	1,72	2,45	2,20	1,71	1,73	1,38	2,10
Клейофан . . . . .	1,88	1,82	2,33	2,17	1,74	1,73	1,42	2,21
Марматит . . . . .	1,83	1,98	2,18	2,21	1,70	1,83	1,38	2,30
Висмутин . . . . .	1,67	1,76	2,00	2,24	1,62	1,60	1,26	1,91
Молибденит . . . . .	1,65	1,72	1,91	2,26	1,59	1,62	1,22	1,75
Халькозин . . . . .	3,23	3,13	3,07	3,43	2,42	2,22	2,04	2,78
Кубанит . . . . .	1,89	2,18	2,56	2,59	1,61	1,65	1,36	2,20
Галенит . . . . .	1,69	1,67	1,97	2,05	1,60	1,61	1,24	1,87
Борнит . . . . .	2,40	3,32	—	—	2,17	1,95	—	—
Антимонит . . . . .	1,64	1,73	1,77	1,96	1,58	1,54	1,22	1,76

\* Номер режима выщелачивания соответствует номеру варианта питательной среды (см. табл. 2).

pH при различных режимах бактериального выщелачивания сульфидов  
крупностью  $-0,1 + 0,063$  мм после 2 сут

Минерал	Исходные pH и концентрация $Fe^{3+}$ , г/л							
	pH=2,5				pH=1,3			
	$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$		$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
Пирит . . . . .	2,05	1,88	2,06	2,02	1,60	1,62	1,33	1,30
Марказит . . . . .	2,04	1,92	2,09	2,00	1,58	1,61	1,38	1,34
Пирротит . . . . .	2,40	2,97	2,41	3,56	1,80	1,91	1,44	1,44
Арсенопирит . . . . .	1,92	2,05	2,05	2,32	1,53	1,55	1,42	1,36
Халькопирит . . . . .	1,99	1,90	2,11	2,20	1,61	1,66	1,38	1,34
Талнахит . . . . .	2,14	2,05	2,54	2,71	1,62	1,79	1,43	1,39
Марматит . . . . .	2,33	2,78	2,61	2,97	1,79	2,34	1,82	1,58
Висмутит . . . . .	2,11	2,08	2,14	2,45	1,62	1,83	1,39	1,38
Молибденит . . . . .	2,10	2,15	1,96	2,15	1,63	1,63	1,32	1,40
Халькозин . . . . .	3,50	3,35	2,67	3,50	2,50	2,55	2,34	2,48
Кубанит . . . . .	2,33	2,26	2,60	3,25	1,73	1,93	1,45	1,53
Пентландит . . . . .	2,15	2,05	2,10	2,80	1,65	1,76	1,35	1,43
Галенит . . . . .	2,00	1,96	2,16	2,20	1,66	1,75	1,35	1,38
Борнит . . . . .	3,26	2,80	3,00	3,65	2,12	2,25	2,32	2,54
Антимонит . . . . .	2,11	2,30	2,08	2,32	1,66	1,65	1,35	1,40

отмечен наибольший размах колебаний pH между контрольными бактериальными вариантами опытов (иногда почти единица). Разница значений pH для разных минералов в первом и втором режимах составляет примерно 1,5 единицы (табл. 42).

Фракция  $-0,1 + 0,063$  мм. После 2 сут выщелачивания отмечаются некоторые особенности поведения пирротитов во втором режиме — pH растворов при воздействии на эти минералы бактерий достигает 3,56 по сравнению с 2,41 в контрольном варианте (табл. 43). В четвертом режиме выщелачивания диапазон колебаний pH между контрольным и бактериальным вариантами опытов по сравнению с таковыми для фракции  $-0,63 + 0,4$  мм и сверхтонких мал (таблицы 43 и 44).

### Сверхтонкие фракции

Следует отметить, что направление сдвига реакции среды во многом определяется физико-химическими особенностями сульфидов. Так, если в первом режиме выщелачивания поведение пирита не зависит от дисперсности, то для марказита зависимость выражена четко — бактериальный раствор при обработке сверхтонкой фрак-

pH при различных режимах бактериального выщелачивания сульфидов, механически активированных в водной среде в течение 7 мин (после 2 сут)

Минерал	Исходные pH и концентрация $Fe^{3+}$ , г/л							
	pH=2,5				pH=1,3			
	$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$		$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
Пирит . . . . .	2,08	2,05	2,30	2,24	1,65	1,60	1,35	1,50
Марказит . . . . .	2,40	3,82	2,25	2,18	1,85	1,85	1,42	1,90
Пирротин . . . . .	3,10	3,00	2,46	3,10	2,46	2,55	2,62	2,80
Арсенопирит . . . . .	1,95	2,40	2,10	2,40	1,60	1,65	1,33	1,60
Халькопирит . . . . .	2,35	2,12	2,50	3,50	1,98	2,12	1,42	2,45
Талнахит . . . . .	2,68	3,10	2,85	3,55	2,25	2,35	1,65	2,45
Марматит . . . . .	3,60	2,60	2,77	3,83	2,43	2,30	1,94	2,60
Висмутин . . . . .	2,30	3,50	2,40	3,42	1,64	1,72	1,28	1,42
Молибденит . . . . .	1,80	2,20	2,10	2,15	1,55	1,50	1,20	1,30
Халькозин . . . . .	3,55	3,60	4,10	3,90	2,80	2,80	2,50	2,90
Кубанит . . . . .	3,00	3,10	3,45	3,70	2,30	2,30	1,90	2,60
Пентландит . . . . .	3,10	3,20	3,83	3,55	2,73	2,65	2,65	2,67
Галенит . . . . .	3,90	3,90	4,00	5,00	2,10	2,15	1,55	2,45
Борнит . . . . .	3,32	3,15	3,68	3,65	2,50	2,55	1,60	2,50
Антимонит . . . . .	1,74	2,00	2,00	2,24	1,00	1,50	1,50	1,15

ции значительно подщелачивается, что свидетельствует о разрушении данного минерала. Подобное явление связано с различием кристаллической структуры пирита и марказита. По-разному ведут себя и полиморфные модификации сульфидов меди — халькопирит и талнахит. Величина pH в одних и тех же условиях выщелачивания как крупных, так и сверхтонких фракций изменяется неодинаково. Процесс при этом протекает в более щелочной среде. Исходное содержание  $Fe^{3+}$  в бактериальных растворах при одном и том же исходном pH (2,5) по-разному влияет на изменение этого показателя, что зависит от того, какой минерал обрабатывается. Так, если с уменьшением содержания  $Fe^{3+}$  от 9,0 до 0,9 г/л pH бактериального раствора при выщелачивании марказита уменьшается от 3,82 до 2,18, а при выщелачивании халькопирита увеличивается от 2,12 до 3,50, марматита от 2,60 до 3,83 и галенита от 3,90 до 5,00, то для арсенопирита, висмутина и молибденита эти показатели практически одинаковы. Халькозин и борнит в аморфизованном состоянии ведут себя примерно так же, как в кристаллическом. Наименее подвижным оказался pH при выщелачивании сверхтонких фракций пирита, арсенопирита, молибденита и антимонита. Максимальный сдвиг реакции среды в щелочную сторону характерен для галенита: pH равен 4 в контрольном и 5 в бактериальном опыте во втором режиме выщелачивания. Таким образом, индивидуальные особенности поведения

минералов, связанные с их кристаллическим строением, удельной поверхностью, химическим составом и переходом от кристаллического состояния к аморфизованному, выражены очень сильно.

Описанные результаты дали картину изменения рН выщелачивающих растворов только по окончании опытов. Так как величина рН является одним из важнейших факторов, определяющих жизнедеятельность тионовых бактерий, представлялось целесообразным изучить динамику этого показателя при выщелачивании флотационных и сверхтонких фракций в интервале времени от 1 мин до 4 сут.

## ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ рН

### Флотационные фракции

Анализ изменений рН в динамике при выщелачивании флотационных фракций сульфидов в первом режиме показал, что если для халькопирита характерен сдвиг реакции среды в щелочную сторону, то для большинства других — в кислую. Следует отметить, что размах колебаний рН между 12 и 96 ч опыта наибольший. Определенной зависимости между содержанием железа, изоморфно входящего в состав клейофанов (табл. 45, образцы 1—5), и изменением рН выщелачивающих растворов не обнаружено.

Таблица 45

рН при бактериальном выщелачивании сульфидов флотационной крупности (исходные рН=2,5 и концентрация  $Fe^{3+}=9$  г/л)

Минерал	Время выщелачивания, ч					
	12		48		96	
	Б	К	Б	К	Б	
Халькопирит . . . . .	—	1,95	2,70	2,10	2,32	2,30
Талнахит . . . . .	—	2,50	2,55	2,45	2,44	2,20
Клейофан-1 . . . . .	2,45	2,70	2,70	2,40	2,56	2,35
Клейофан-2 . . . . .	—	—	2,90	2,47	2,60	2,61
Клейофан-3 . . . . .	—	—	2,60	2,45	2,66	2,38
Клейофан-4 . . . . .	—	—	2,50	2,85	2,90	2,32
Клейофан-5 . . . . .	—	—	3,20	2,60	2,95	2,55
Марматит-1 . . . . .	2,50	—	—	3,10	2,45	2,65
Марматит-2 . . . . .	2,55	2,80	2,45	2,74	2,70	2,80
Висмутит . . . . .	2,70	2,45	2,40	2,50	2,62	2,30
Халькозин . . . . .	3,70	3,70	3,30	3,80	3,69	3,70
Кубанит . . . . .	2,65	2,75	2,40	2,80	2,80	2,53
Пентландит . . . . .	2,65	2,65	2,30	2,80	2,82	2,50
Галенит . . . . .	2,63	2,70	2,35	2,50	2,60	2,50
Борнит . . . . .	3,45	3,20	3,30	3,30	3,30	2,95
Антимонит . . . . .	2,70	2,80	2,55	2,40	2,25	2,65

Примечание. Для 12- и 24-часовых опытов контроль отсутствовал.

## Сверхтонкие фракции

При обработке сверхтонких фракций сульфидов в первом режиме перепады рН во времени становятся существенными (табл. 46). Для некоторых минералов наиболее заметен сдвиг реакции среды в интервале между 48 и 96 ч опыта (талнахит, висмутин, галенит), а для марматита-1 — между 24 и 96 ч. Наиболее интересно ведут себя висмутин и галенит. Если при выщелачивании первого с начала опыта до 48 ч рН раствора изменяется с 2,95 до 3,50, то к концу четвертых суток он уменьшается до 2,10. Для галенита резкий скачок этого показателя отмечается в интервале между 12 и 24 ч (3,75 и 2,80). Через 48 ч рН становится равным 3,90, а через 96—2,41. Для большинства минералов наблюдается такая же закономерность — вначале бактериальный раствор подщелачивается, затем становится более кислым. Очевидно, это объясняется тем, что бактериям *Th. ferroxidans* необходимо некоторое время для адаптации к условиям выщелачивания, после чего они начинают активно окислять сульфиды. При этом образуется значительное количество серной кислоты, что и приводит к подкислению растворов.

В случае выщелачивания фракций марматита-2 с интервалом величин удельной поверхности  $S$  от 0,4 до 11,9 м<sup>2</sup>/г в контрольных растворах после выщелачивания минерала с  $S=7,58$  м<sup>2</sup>/г заметные сдвиги реакции среды отмечаются уже в течение первого часа — от 2,5 через 1 мин до 3,45 через 1 ч, в то время как в бактериальных растворах рН остается практически неизменным в

Таблица 46

рН при бактериальном выщелачивании сульфидов, механически активированных в водной среде в течение 7 мин (исходные рН=2,5 и концентрация  $Fe^{3+}=9$  г/л)

Минерал	Время выщелачивания, ч					
	12		48		96	
	Б	К	Б	К	Б	
Халькопирит . . . . .	—	—	2,35	2,12	2,67	2,00
Талнахит . . . . .	—	—	2,68	3,10	2,92	1,90
Клейофан-1 . . . . .	3,02	2,78	—	2,63	3,50	2,33
Марматит-1 . . . . .	3,20	3,12	3,60	2,60	3,55	2,49
Марматит-2 . . . . .	3,46	3,45	4,00	3,46	3,80	3,83
Висмутин . . . . .	2,95	2,76	2,30	3,50	3,50	2,10
Молибденит . . . . .	—	—	1,80	2,20	2,33	1,60
Халькозин . . . . .	3,53	3,35	3,55	3,60	3,55	3,00
Кубанит . . . . .	2,84	2,86	3,00	3,10	2,87	2,30
Пентлаудит . . . . .	2,71	2,85	3,10	3,20	3,16	3,10
Галенит . . . . .	3,75	2,80	3,90	3,90	3,86	2,41
Борнит . . . . .	3,12	3,35	3,32	3,15	3,33	3,25
Антимонит . . . . .	2,24	2,25	1,74	2,00	2,16	2,15

Примечание. Для 12 и 24-часовых опытов контроль отсутствовал.

pH при бактериальном выщелачивании марматита-1 с различной удельной поверхностью (исходные pH=2,5 и концентрация Fe<sup>3+</sup>=9 г/л)

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г									
	0,40		4,73		7,58		11,90		16,00*	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
0,017	—	—	—	—	2,65	3,00	—	—	—	—
0,25	—	—	—	—	2,85	2,98	—	—	—	—
0,5	—	3,00	—	2,97	3,34	3,02	—	—	—	2,98
1	—	—	—	—	3,45	3,02	—	—	—	—
3	—	2,90	—	2,90	3,76	3,10	—	—	—	2,95
6	2,60	2,85	2,50	2,82	4,05	2,70	—	—	3,10	3,11
12	—	2,50	—	—	—	3,20	—	—	—	2,62
24	—	—	—	2,55	—	3,12	—	2,80	—	2,53
48	—	3,10	2,90	2,47	3,60	2,60	3,50	2,62	2,80	2,45
96	2,45	2,65	2,83	2,46	3,55	2,49	3,60	2,50	3,45	2,10

\* Фракция получена при сухом измельчении в течение 15 мин.

течение первых трех часов. Контрольные растворы подщелачиваются в наибольшей степени при обработке фракции с  $S=7,58$  и  $11,90$  м<sup>2</sup>/г — соответственно 4,05 через 6 ч и 3,60 через 4 сут; pH бактериальных растворов изменяется лишь в интервале от 2,5 до 3,2. Это свидетельствует о поддержании pH в сравнительно узком диапазоне самими бактериями (табл. 47).

Сравнение pH при выщелачивании флотационных и сверхтонких фракций клейофана и марматита-1 с очень близкими значениями удельной поверхности (соответственно 0,49 и 0,45; 9,68 и 9,23 м<sup>2</sup>/г) показывает, что независимо от времени обработки

Таблица 48

pH при бактериальном выщелачивании клейофана и марматита с близкими значениями удельной поверхности (исходные pH = 2,5 и концентрация Fe<sup>3+</sup>=9 г/л)

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г							
	флотационная				сверхтонкая			
	Клейофан, 0,49		Марматит, 0,45		Клейофан, 9,68		Марматит, 9,23	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
0,5	2,92	2,92	—	2,86	—	3,18	—	3,67
3	—	2,90	—	2,90	—	3,30	—	3,99
6	2,30	2,60	2,68	2,85	3,20	3,30	4,27	4,20
12	—	2,45	—	2,55	—	3,02	—	3,46
24	—	2,70	—	2,80	—	2,78	—	3,45
48	2,70	2,40	2,45	2,74	3,50	2,63	4,00	3,46
96	2,56	2,38	2,70	2,80	3,95	2,33	3,80	3,83

рН при различных режимах бактериального выщелачивания халькопирита и талнахита

Фракция, м <sup>2</sup> /г	Время выщелачивания, сут	Исходные рН и концентрация Fe <sup>3+</sup> , г/л							
		рН=2,5				рН=1,3			
		Fe <sup>3+</sup> =9		Fe <sup>3+</sup> =0,9		Fe <sup>3+</sup> =9		Fe <sup>3+</sup> =0,9	
		К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
<i>Халькопирит</i>									
4,20	1	1,97	1,95	3,24	2,91	1,74	1,81	1,72	1,68
4,20	2	2,04	1,85	3,02	2,93	1,72	1,79	1,85	1,85
5,62	2	2,35	2,12	2,50	3,50	1,93	2,12	1,42	2,45
5,62	4	2,67	2,00	—	—	—	—	—	—
7,73	1	2,64	2,18	3,03	3,23	2,10	2,10	2,72	2,76
7,73	2	2,66	2,78	2,74	2,69	2,06	2,12	2,61	2,15
<i>Талнахит</i>									
2,48	1	2,56	2,34	2,94	3,08	2,08	2,18	1,98	1,96
2,48	2	2,89	2,27	3,20	3,18	2,16	2,19	2,64	2,36
3,56	2	2,68	3,10	2,85	3,55	2,25	2,33	1,65	2,45
3,56	4	2,92	1,90	—	—	—	—	—	—
4,58	1	3,06	3,02	3,28	3,38	2,41	2,47	2,82	2,45
4,58	2	2,89	2,41	2,93	3,24	2,32	2,51	2,64	2,28

(от 30 мин до 96 ч) изменения этого показателя для крупных фракций минералов незначительны. Величина рН растворов после выщелачивания сверхтонких фракций, как контрольных, так и бактериальных, значительно отличается от исходной (2,5). Следует отметить, что направление изменения реакции среды после воздействия на клейофан и марматит неодинаково — для клейофана к концу опыта отмечается некоторое подкисление бактериального раствора (табл. 48), при обработке марматита-1 этого не наблюдается. Таким образом, величины рН при бактериальном выщелачивании сфалеритов изменяются неодинаково и зависят от вида минерала, удельной поверхности фракций и длительности воздействия на них растворов.

Диапазон значений рН при выщелачивании сверхтонких фракций халькопирита и талнахита значительно больше, чем для крупных фракций (табл. 49). Следует отметить, что если для первого режима при обработке халькопирита отмечено незначительное изменение этого показателя, то в отношении талнахита оно становится существенным. Особенно это относится к фракциям минералов с близкими значениями удельной поверхности — 4,20 м<sup>2</sup>/г для халькопирита и 4,58 м<sup>2</sup>/г для талнахита, перепады рН между ними составляют более единицы. Таким образом реакция среды при бактериальном выщелачивании халькопирита и тална-

Характеристики сульфидов по сдвигу рН в щелочную сторону при воздействии на них бактерий в зависимости от крупности фракций и режима выщелачивания

Ряд	Исходные рН и концентрация $Fe^{3+}$ , г/л				
	рН=2,5			рН=1,3	
	$Fe^{3+}=9$	$Fe^{3+}=0,9$	$Fe^{3+}=9$	$Fe^{3+}=0,9$	
	Фракция сульфидов				
	-0,1+0,063 мм	Сверхтонкая			
1	Пирит	Антимонит	Молибденит	Антимонит	Антимонит
2	Халькопирит	Пирит	Марказит	Молибденит	Молибденит
3	Марказит	Халькопирит	Пирит	Пирит	Висмутин
4	Галенит	Молибденит	Антимонит	Арсенопирит	Пирит
5	Арсенопирит	Арсенопирит	Арсенопирит	Висмутин	Арсенопирит
6	Талнахит	Марматит	Пирротин	Марказит	Марказит
7	Пентландит	Пирротин	Висмутин	Халькопирит	Халькопирит
8	Висмутин	Талнахит	Халькопирит	Галенит	Талнахит
9	Молибденит	Кубанит	Талнахит	Кубанит	Галенит
10	Кубанит	Борнит	Пентландит	Марматит	Борнит
11	Антимонит	Пентландит	Борнит	Талнахит	Марматит
12	Марматит	Висмутин	Кубанит	Борнит	Кубанит
13	Борнит	Халькозин	Марматит	Пирротин	Пентландит
14	Пирротин	Марказит	Халькозин	Пентландит	Пирротин
15	Халькозин	Галенит	Галенит	Халькозин	Халькозин

хита заметно различается при обработке крупных фракций, особенно сверхтонких, что связано с особенностями кристаллического строения этих минералов.

Сравнивая между собой ряды сульфидов по сдвигу рН в щелочную сторону в процессе воздействия на них бактерий в зависимости от крупности фракций (-0,1+0,063 мм и сверхтонкие), следует отметить, что аморфизация некоторых минералов не является причиной заметного отклонения их поведения в бактериальном растворе с рН=2,5 и концентрацией  $Fe^{3+}=9$  г/л (табл. 50). Пирит, халькопирит, арсенопирит, талнахит, кубанит

и халькозин ведут себя примерно одинаково. Что касается марказита и галенита, то для них отмечается существенное смещение в ряде рН, что свидетельствует о значительном увеличении их растворимости в выщелачивающей среде. Большое количество вариаций наблюдается при изменении режима выщелачивания. В то время как пирит, арсенопирит, халькозин и борнит занимают практически одинаковые места в исследуемых рядах, поведение других минералов более динамично, причем если положение галенита и пирротина определяется исходным рН среды, то положение висмутита, марказита, халькопирита и марматита — как исходным рН, так и концентрацией  $Fe^{3+}$  в бактериальных растворах, а основным фактором, влияющим на поведение кубанита, является концентрация  $Fe^{3+}$ . Интересно отметить, что если реакция растворов при выщелачивании висмутита и марказита при исходном  $pH=2,5$  и содержании  $Fe^{3+}=9$  г/л приближается к слабокислоте пределу, то в случае  $Fe^{3+}=0,9$  г/л она протекает в более кислой области, а при обработке халькопирита и марматита, наоборот, в щелочной. Таким образом, диапазон изменений рН бактериальных растворов при выщелачивании сульфидов определяется физико-химическими особенностями их, крупностью материала, исходной реакцией среды и содержанием в ней  $Fe^{3+}$ .

## БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДИ, ЦИНКА И НИКЕЛЯ ИЗ СУЛЬФИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Фильтраты после бактериального выщелачивания ряда минералов были проанализированы на содержание выщелоченных металлов: медь определялась после обработки халькопирита, талнахита, халькозина, борнита и кубанита; цинк — после извлечения из клейофана и марматита и никель — после опытов с пентландитом. Контролем для сверхтонких фракций этих минералов служили фракции с размером частиц от  $-0,63$  до  $-0,063$  мм. Нижний предел этого диапазона ( $-0,063$  мм) относится к флотационному классу крупности, до которого измельчаются многие продукты, поступающие на предприятия цветной металлургии. Наряду с выяснением принципиальной возможности бактериального выщелачивания впервые изучаемых нами талнахита и кубанита ставилась задача оценить течение данного процесса в динамике. С учетом повышенной реакционной способности минералов, предварительно подвергнутых механическому активированию в планетарных мельницах, длительность отдельных опытов не превышала 1 ч и составляла 1, 15 и 30 мин. Кроме того, обращалось внимание на выяснение зависимости между скоростью перехода в раствор тех или иных элементов и исходными характеристиками выщелачивающих жидких сред (по рН и концентрации  $Fe^{3+}$ ).

### ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХАЛЬКОПИРИТА И ТАЛНАХИТА

Бактериальное выщелачивание халькопирита и талнахита, так же как и сфалеритов, проводилось в широком диапазоне размеров фракций (от  $-0,63+0,4$  мм до сверхтонких, имеющих удельную поверхность более  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в различных режимах. Независимо от исходного положения рН и концентрации  $Fe^{3+}$  в выщелачивающих растворах при обработке крупных фракций меди извлекается из талнахита значительно больше, чем из халькопирита (табл. 51). Наибольший разрыв по этому показателю между минера-

## Извлечение меди при различных режимах бактериального выщелачивания из халькопирита и талнахита, % (аналитик В. С. Мешкова)

Фракция, мм	Вариант опыта	Время выщелачивания, сут	Исходные рН и концентрация $Fe^{3+}$ , г/л							
			рН=2,5				рН=1,3			
			$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$		$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$	
			халькопирит	талнахит	халькопирит	талнахит	халькопирит	талнахит	халькопирит	талнахит
-0,63+0,4	К	4	0,43	3,48	0,66	3,91	0,31	3,48	0,43	3,64
-0,63+0,4	Б	4	0,86	3,91	0,86	4,73	0,79	2,95	1,29	3,91
-0,1+0,063	К	1	0,43	3,48	0,66	3,91	0,86	3,48	1,29	2,59
-0,1+0,063	Б	1	0,66	3,48	2,58	3,91	0,86	3,48	1,43	2,95
-0,1+0,063	К	2	0,43	3,48	0,66	3,91	0,86	3,48	1,38	3,48
-0,1+0,063	Б	2	0,66	4,16	1,72	5,12	0,86	3,48	1,52	3,91
-0,063	К	1	—	—	—	—	—	—	—	—
-0,063	Б	1	1,64	9,86	—	—	—	—	—	—
-0,063	К	2	1,37	9,47	—	—	—	—	—	—
-0,063	Б	2	1,64	9,86	—	—	—	—	—	—
-0,063	К	4	1,64	10,41	—	—	—	—	—	—
-0,063	Б	4	1,64	11,44	—	—	—	—	—	—

ми отмечается для первого режима выщелачивания, наименьший — для четвертого. Обращает на себя внимание тот факт, что эффект воздействия бактерий по отношению к халькопириту выражен значительно сильнее, чем по отношению к талнахиту.

Таблица 52

## Извлечение меди из халькопирита и талнахита при двухсуточном бактериальном выщелачивании, % (аналитик В. С. Мешкова)

Удельная поверхность, $m^2/g$	Исходные рН и концентрация $Fe^{3+}$ , г/л							
	рН=2,5				рН=1,3			
	$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$		$Fe^{3+}=9$		$Fe^{3+}=0,9$	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
	<i>Халькопирит</i>							
4,20	14,28	20,58	13,60	14,28	13,86	16,38	26,03	26,46
5,62	27,84	40,89	18,27	26,53	37,84	38,28	26,53	53,07
7,73	41,92	51,81	18,84	18,37	48,51	56,52	47,10	49,45
	<i>Талнахит</i>							
2,48	22,42	26,64	23,31	28,30	22,75	26,08	31,63	31,08
3,56	39,76	61,80	24,82	34,61	41,20	50,06	33,48	61,28
4,58	51,55	58,91	32,61	33,66	52,60	62,07	59,96	59,96

По мере уменьшения линейного размера крупных фракций от  $-0,63+0,4$  до  $-0,063$  мм содержание извлеченной меди в растворах повышается, особенно для талнахита, достигая 11,44%; в аналогичных растворах после выщелачивания халькопирита оно не превышает 2,58%.

Резкое увеличение перехода меди в растворы наблюдается при выщелачивании сверхтонких фракций в течение 2 сут. Процесс протекает намного динамичнее при увеличении удельной поверхности минералов и переходе от химического (контрольного) варианта опытов к бактериальному (табл. 52). Заметное воздействие на скорость извлечения меди оказывают исходные характеристики выщелачивающих растворов — pH и концентрации  $Fe^{3+}$ . Абсолютное извлечение меди за 2 сут при выщелачивании как халькопирита, так и талнахита уравнивается и достигает соответственно 56,52 и 62,07% в третьем режиме. Значительным становится содержание этого элемента в растворах после контрольной обработки сверхтонких фракций минералов, причем при некоторых режимах выщелачивания присутствие бактерий не приводит к интенсификации процесса (халькопирита с  $S=4,20$  м<sup>2</sup>/г — второй режим, с  $S=5,62$  м<sup>2</sup>/г — третий режим, с  $S=7,73$  м<sup>2</sup>/г — второй режим; талнахита с  $S=2,48$  м<sup>2</sup>/г — четвертый режим, с  $S=4,58$  м<sup>2</sup>/г — второй и четвертый режимы). С увеличением удельной поверхности фракций обоих минералов скорость выщелачивания меди большей частью возрастает в 2—3 раза и в контрольном и в бактериальном варианте опытов. Как для халькопирита, так и для талнахита отмечается общая тенденция в отношении скорости перехода меди в раствор: чем мельче фракция, тем меньше различия между результатами контрольных и бактериальных опытов. Сопоставление данных о фракциях минералов с близкими значениями удельной поверхности (халькопирит — 4,20 м<sup>2</sup>/г; талнахит — 4,58 м<sup>2</sup>/г) показывает, что выщелачивание талнахита протекает значительно активнее.

На основании приведенных материалов можно сделать вывод о том, что халькопирит и талнахит, очень близкие по своему химическому составу, резко отличаются по степени воздействия на них выщелачивающих растворов, как контрольных, так и бактериальных. Совершенно очевидно, что причина этого кроется в различии их кристаллического строения. Талнахит подвержен значительно большим изменениям, чем халькопирит.

#### ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕДИ В ПРОЦЕССЕ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ХАЛЬКОЗИНА, БОРНИТА И КУБАНИТА

Скорость извлечения меди из халькозина (табл. 53) значительно варьирует в зависимости от режима выщелачивания. Максимальное значение ее отмечается при обработке раствором с исходны-

Извлечение меди при различных режимах бактериального выщелачивания из халькозина, борнита и кубанита, %  
(аналитик В. С. Мешкова)

Фракция, м <sup>2</sup> /г	Время выщелачивания, ч	Исходные рН и концентрация Fe <sup>3+</sup> , г/л							
		рН=2,5				рН=1,3			
		Fe <sup>3+</sup> =9		Fe <sup>3+</sup> =0,9		Fe <sup>3+</sup> =9		Fe <sup>3+</sup> =0,9	
		К	В	К	В	К	В	К	В
<i>Халькозин</i>									
-0,064 (-0,63+0,4 мм)	96	34,71	48,22	6,50	7,18	50,27	60,88	23,94	23,94
0,094 (-0,1+0,063 мм)	24	—	30,44	—	6,50	—	41,72	—	24,11
0,094	48	29,24	36,42	7,01	8,04	48,22	60,36	28,56	28,04
1,98	0,017	—	18,21	—	—	—	—	—	—
1,98	12	—	21,04	—	—	—	—	—	—
1,98	24	—	20,26	—	—	—	—	—	—
1,98	48	32,97	36,27	9,42	10,52	48,20	47,41	46,32	50,40
1,98	96	34,85	30,77	—	—	—	—	—	—
<i>Борнит</i>									
0,081 (-0,63+0,4 мм)	96	28,51	48,62	—	—	39,12	65,64	—	—
0,240 (-0,1+0,063 мм)	24	—	34,03	—	8,84	—	46,19	—	38,54
0,240	48	30,06	55,25	6,41	8,39	49,06	65,42	33,15	38,45
3,68	0,017	—	10,30	—	—	—	—	—	—



состоянии выражены так же, как и для случая крупных фракций, только в более ранний период времени. Отмечается и еще одна особенность поведения данного минерала в условиях наших опытов: непосредственное воздействие *Th. ferrooxidans* в большой мере обнаруживается по отношению к крупным фракциям и в очень малой степени — по отношению к сверхтонкой. Возможно, это объясняется тем, что мощная пленка гидроокислов железа, которая, как было показано, образуется на поверхности частиц халькозина (Кулебакин, Рябов, 1976), появляется уже в первые минуты выщелачивания, что препятствует доступу бактерий к невыщелоченным частицам минерала, в результате чего процесс имеет химическую направленность.

Крупные фракции борнита ведут себя сходно с таковыми халькозина с тем отличием, что данные бактериального варианта опытов значительно превосходят контрольные. Более динамичным является переход в раствор меди при выщелачивании сверхтонкой фракции борнита. Через 48 ч извлечение меди в присутствии *Th. ferrooxidans* было в 2 раза больше, чем в контроле с исходным рН выщелачивающего раствора 2,5 и  $Fe^{3+} = 9$  г/л.

Кубанит резко отличается по своему поведению от халькозина и борнита. Из крупных фракций (от  $-0,63 \pm 0,4$  до  $-0,063$  мм) за 4 сут извлекается от 0,8 до 2,37% меди, в то время как из халькозина — от 6,50 до 60,88%, а из борнита — от 6,41 до 65,64%. Из сверхтонкой фракции кубанита в раствор переходит меди в 20 раз больше, чем из крупных. Соотношение полноты извлечения меди между бактериальным и контрольным вариантами опытов изменяется в зависимости от режима выщелачивания и в любом случае значительное. В интервале от 1 мин до 12 ч содержание меди в растворе составило не более 13,38%, но до конца опыта оно все время увеличивалось.

Таким образом, сопоставление извлечения меди из крупных и тонкодисперсных фракций халькозина, борнита и кубанита в процессе бактериального выщелачивания свидетельствует о ярко выраженной индивидуальности в поведении этих минералов и, следовательно, о том, что сверхтонкое измельчение необходимо проводить выборочно: в нашем случае оно целесообразно по отношению к кубаниту. Измельчение халькозина способствует заметному изменению его химических свойств — из него можно извлечь до половины меди при содержании в растворе всего 0,9 г/л  $Fe^{3+}$ .

#### ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЦИНКА ИЗ КЛЕЙОФАНА И МАРМАТИТОВ В ПРОЦЕССЕ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ

При выщелачивании цинка из минералов ряда сфалеритов, кроме задач, уже указанных, решались некоторые частные вопросы, а именно: влияние примесей на скорость процесса при обработке

Бактериальное выщелачивание цинка из флотационных фракций сфалеритов с различной степенью изоморфного замещения железа, % (аналитик В. А. Резепина)

Время выщелачивания, сут	Пробы сфалеритов							
	1		2		3		4	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
2	9,85	14,31	6,50	7,52	17,44	18,56	12,51	13,89
4	12,40	16,85	7,52	8,72	20,41	25,98	24,07	32,41

Примечание. Элементарный состав проб (фракций), %: 1 — Zn — 62,75, Fe — 0,85, S — 31,18, Cd — 0,25; 2 — Zn — 58,50, Fe — 0,45, S — 29,61, Cd — 0,14; 3 — Zn — 54,00, Fe — 1,89, S — 27,09, Cd — 0,26; 4 — Zn — 43,25, Fe — 12,44, S — 28,22, Cd — 0,16.

контрольными и бактериальными растворами клейофанов, близких по содержанию основных компонентов и по величине удельной поверхности, и определение зависимости между полнотой извлечения цинка из клейофана и марматитов и концентрацией серной кислоты и окисного железа в выщелачивающих растворах. Интересно было также сравнить эффективность воздействия бактерий на крайние члены ряда сфалерита по содержанию железа, имеющие практически одинаковые значения удельной поверхности.

Рассмотрим результаты выщелачивания флотационных фракций сфалеритов с различным содержанием цинка и железа. Существует определенная закономерность между этим показателем и переходом цинка в раствор (табл. 54). Чем меньше цинка в исходном продукте, тем большее относительное количество его извлекается. Так, если из клейофана (62,75% Zn; 0,85% Fe) за 4 сут в контрольном и бактериальном опытах извлечено 12,40 и 16,85% цинка, то соответствующие данные для марматита (43,25% Zn; 12,44% Fe) составили 24,07 и 32,41%. Результаты выщелачивания второй пробы сфалерита не поддаются указанной закономерности. Возможно, это связано с тем, что в ней в качестве примеси присутствует заметное количество бария, который в местах непосредственного контакта бактерий с минеральными частицами в какой-то мере изменяет реакцию среды.

Исследовалось влияние pH выщелачивающих растворов и исходной концентрации в них  $Fe^{3+}$  на самую крупную фракцию сфалеритов ( $-0,63+0,4$  мм). Количество цинка, извлекаемого из клейофана, невелико (не более 8,15%) и мало зависит от режима выщелачивания. Показатели бактериальных вариантов опытов лишь немного превышают таковые контрольных вариантов (табл. 55). По-другому протекает процесс выщелачивания марматита. Наиболее эффективен он в третьем режиме (pH=1,3;  $Fe^{3+}=9$  г/л): содержание его в растворе достигает в присутствии бактерий 31,02%, в контрольном варианте — всего 4,63%. Во

Извлечение цинка (за 4 сут) из клейофана и марматита (фракция — 0,63+0,4 мм) при различных режимах бактериального выщелачивания, % (аналитик В. А. Резепина)

Вариант опыта	рН=2,5				рН=1,3			
	Fe <sup>3+</sup> =9		Fe <sup>3+</sup> =0,9		Fe <sup>3+</sup> =9		Fe <sup>3+</sup> =0,9	
	клейофан	марматит	клейофан	марматит	клейофан	марматит	клейофан	марматит
К	4,77	2,31	3,50	4,17	5,56	4,63	4,13	4,17
Б	6,83	18,52	5,56	6,21	8,15	31,02	5,88	12,96

Примечание. Концентрация Fe<sup>3+</sup>, г/л.

Извлечение цинка (за 2 сут) из марматита-2 при различных режимах бактериального выщелачивания, % (аналитики В. А. Резепина и Л. А. Койнова)

Вариант опыта	рН=2,5				рН=1,3			
	Fe <sup>3+</sup> =9		Fe <sup>3+</sup> =0,9		Fe <sup>3+</sup> =9		Fe <sup>3+</sup> =0,9	
	Фракция, м <sup>2</sup> /г							
	0,4	7,6	0,4	7,6	0,4	7,6	0,4	7,6
К	5,69	31,39	7,54	20,08	9,40	36,61	4,95	32,63
Б	42,07	84,22	12,37	18,52	45,79	69,24	7,92	34,00

Примечание. Концентрация Fe<sup>3+</sup>, г/л.

втором режиме из марматита извлекается значительно меньше цинка — 4,17% в контроле и 6,21% в опыте.

Извлечение цинка из сверхтонкой фракции марматита (табл. 56) независимо от режима выщелачивания намного эффективнее, чем из флотационной. Особенно много цинка извлекается в бактериальном варианте опыта при исходном рН выщелачивающего раствора 2,5 и концентрации Fe<sup>3+</sup> в нем 9 г/л — 84,22% за 2 сут. Следует отметить, что химическое выщелачивание цинка из сверхтонкой фракции марматита с S=7,58 м<sup>2</sup>/г протекает также интенсивнее, чем из флотационной фракции, — 36,61% в третьем режиме выщелачивания. Фактором, от которого скорость процесса зависит более всего, является исходная концентрация Fe<sup>3+</sup> в выщелачивающем растворе. Максимального значения она достигает при содержании 9 г/л Fe<sup>3+</sup>.

Изучение характера протекания процесса бактериального и химического выщелачивания цинка из клейофана показало, что уже через 30 мин в фильтрате после обработки сверхтонкой фрак-

Таблица 57

Извлечение цинка из клейофана ( $pH=2,5$ ;  $Fe^{3+}=9$  г/л), %  
(аналитик Л. А. Койнова)

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г			
	0,49		9,68	
	К	Б	К	Б
0,5	—	1,19	—	11,27
3	—	2,38	—	18,77
6	3,85	3,98	15,52	23,00
12	—	9,54	—	35,62
24	—	9,85	—	41,91
48	9,85	14,31	27,80	71,30
96	12,40	16,85	21,50	81,20

ции обнаружено его 11,27%; для флотационной фракции этот показатель составил всего 1,19%. По мере продолжения процесса отмечается непрерывное нарастание концентрации цинка в выщелачивающих растворах бактериального варианта опытов: через 6 ч она составила 23%; через 12 — 35,62; через 48 — 71,30 и через 96 ч — 81,2%. В контрольных растворах содержание цинка значительно меньше и на протяжении всего эксперимента не достигает 30% (табл. 57).

Извлечение цинка при выщелачивании сверхтонких фракций марматита в диапазоне удельной поверхности от 4,73 до 11,9 м<sup>2</sup>/г через 4 сут составило 70,36 — 85,80%. Прямой пропорциональной зависимости между величиной удельной поверхности и количеством перешедшего в раствор цинка не обнаруживается ни в отдельные отрезки времени, ни за весь период выщелачивания. Скорость процесса в присутствии бактерий в 2—3 раза выше, чем в контрольном опыте (табл. 58).

Таблица 58

Извлечение цинка из марматита-2 с различной удельной поверхностью ( $pH=2,5$ ;  $Fe^{3+}=9$  г/л), % (аналитик Л. А. Койнова)

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г					
	4,73		7,58		11,90	
	К	Б	К	Б	К	Б
0,017	—	—	9,90	10,50	—	—
0,25	—	—	12,61	12,61	—	—
0,5	—	10,88	14,60	13,12	—	—
1	—	—	—	14,60	—	—
3	—	12,65	15,18	15,18	—	—
6	12,65	12,65	15,70	17,75	—	—
12	—	11,65	—	20,93	—	34,08
24	—	15,70	—	20,93	—	47,51
48	20,24	26,31	31,39	84,22	—	—
96	20,04	70,36	31,70	85,80	33,72	75,21

Извлечение никеля при бактериальном выщелачивании пентландита, %

Фракция, м <sup>2</sup> /г	Время выщелачивания, ч	Исходные рН и концентрации Fe <sup>3+</sup> , г/л											
		рН=2,5						рН=1,3					
		Fe <sup>3+</sup> =9			Fe <sup>3+</sup> =0,9			Fe <sup>3+</sup> =9			Fe <sup>3+</sup> =0,9		
		К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
0,048(-0,1+0,063 мм)	24	—	4,82	1,85	—	3,34	0,59	—	—	—	—	—	—
0,048	48	2,85	7,04	5,55	0,74	4,82	0,82	2,43	5,55	4,82	0,81	0,82	0,82
3,70	48	54,90	59,30	40,20	38,20	59,60	61,50	59,60	40,20	59,60	59,60	61,50	61,50

Как видим, бактериальное выщелачивание цинка из сфалеритов зависит от ряда факторов: степени изоморфного замещения цинка железом в кристаллической решетке минерала, от наличия в продукте примесей, например бария, удельной поверхности фракций, рН и концентрации железа в выщелачивающем растворе, а также от длительности процесса. Дифференциация скоростей химического и бактериального выщелачивания начинается между 3 и 6 ч. Вероятно, это время необходимо бактериям для адаптации к минералу.

#### ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ПЕНТЛАНДИТА

Бактериальное выщелачивание тонкодисперсной фракции пентландита протекает примерно с такой же скоростью, как и химическое. Степень дисперсности является определяющим фактором активного протекания процесса. Так, если из фракции  $-0,1 + +0,063$  мм за 2 сут никеля было выщелочено не более 7,04%, то из сверхтонкой — от 38,2 до 61,5% (табл. 59). Интересно отметить, что если при выщелачивании крупного материала непосредственное воздействие бактерий весьма заметно, то при обработке сверхтонкой фракции оно незначительно, что свидетельствует об особенностях поведения пентландита в процессе микробиологического выщелачивания. Механическое активирование данного минерала в планетарной мельнице позволяет значительно повысить извлечение из него никеля.

БАКТЕРИАЛЬНОЕ И ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ  
МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ СУЛЬФИДОВ

Значение гидрометаллургических процессов в производстве цветных, благородных и редких металлов непрерывно возрастает. Поэтому изучение кинетики и повышение скорости реакций между сульфидами и выщелачивающими агентами, в том числе *Th. ferrooxidans*, представляет значительный интерес. Предыдущие исследования показали, что в условиях сверхтонкого измельчения наряду с изменениями удельной поверхности нарушается кристаллическая структура минералов, что приводит к изменению физико-химических свойств (Ходаков, 1963; Гусев и др., 1969). При этом если размеры частиц диспергированного вещества соизмеримы с размерами элементарной ячейки, то наблюдается аморфизация и увеличение химической активности, а также реакционной способности твердых веществ (Болдырев, Молчанов, Аввакумов, 1971).

Прежние манометрические исследования с тионовыми бактериями касались расхода  $O_2$  при окислении ими  $Fe^{2+}$  и сульфидов с неразрушенной кристаллической структурой (Silverman, Lundgren, 1959; Silverman, 1967; Stumm-Zollinger, 1972; Гайдаржиев, Грудев, 1973; Imai Kazutami e. a., 1973). Определенное значение поэтому имело изучение потребления  $O_2$  тионовыми бактериями при выщелачивании ими наряду с флотационными и тонкодисперсных фракций сульфидов, так как его результаты могут дать более полное представление о зависимости между скоростью микробиологического окисления их и степенью дисперсности и аморфизации, а также особенностями кристаллической структуры. Ранее это было показано на примере талнахита и халькопирита (Кулебакин, 1975д).

Немаловажное значение имело и установление тех граничных пределов удельной поверхности минералов, за которыми бактериальное выщелачивание уже неэффективно. Это поможет, с одной стороны, выяснить особенности поведения различных сульфидов в тонкодисперсном состоянии, в котором кристаллические решетки могут быть дефектными в результате механического активирования, а с другой — найти наиболее экономичные режимы

Расход  $O_2$  при бактериальном окислении  $Fe^{2+}$  в присутствии тимола, мкл

Возраст культуры, ч	Концентрация тимола, г/л			
	0	0,005	0,05	0,5
0,5	16,0	15,0	12,2	3,3
1,0	33,2	30,0	22,4	6,6
1,5	48,7	43,5	32,5	8,3
2,0	64,8	60,2	42,6	9,9
2,5	80,1	73,5	55,0	11,6
3,0	93,5	85,0	65,0	13,2
3,5	105,8	97,0	73,0	13,2
4,0	120,1	110,0	96,0	14,8
4,5	133,2	122,0	96,0	14,8
5,0	144,8	128,2	102,0	14,8
5,5	159,7	140,0	114,0	16,5
6,0	170,6	152,0	120,0	16,5
6,5	183,0	162,0	128,0	16,5
7,0	195,5	172,0	132,0	16,5
7,5	208,0	182,0	140,0	18,0
8,0	219,0	194,0	151,0	18,1

диспергирования их в планетарных мельницах перед поступлением на бактериальное выщелачивание.

Перед проведением экспериментов по микробиологическому окислению различных сульфидов с целью обеспечения гарантированного контрольного варианта опытов выполнены исследования по установлению дозы тимола, достаточной для полного инактивирования *Th. ferrooxidans*. Необходимость была вызвана тем, что сведений о дозировке этого относительно эффективного антисептика, широко применяемого в лабораторной практике,

Таблица 61

Почасовой расход  $O_2$  при бактериальном окислении  $Fe^{2+}$  в зависимости от количества тимола, мкл

Время культивирования, ч	Концентрация тимола, г/л			
	0	0,005	0,05	0,5
0—1	33,2	30,0	22,4	6,6
1—2	31,6	30,2	20,2	3,3
2—3	28,7	24,8	22,4	3,3
3—4	26,6	25,0	31,0	1,6
4—5	24,7	18,2	6,0	0
5—6	25,8	23,8	18,0	1,7
6—7	24,9	20,0	12,0	0
7—8	23,5	22,0	19,0	2,6

в доступной литературе нет, в связи с чем он используется не-нормированно.

Полученные данные о влиянии тимола на окислительную активность бактерий свидетельствуют о том, что сравнительно малые концентрации его (0,005 г/л) начинают подавлять их развитие (табл. 60). Однако существенное уменьшение активности *Th. ferrooxidans* вызывается содержанием тимола в культуральной жидкости, равным 0,5 г/л (Кулебакин, Камалов, 1977). Расход  $O_2$  на окисление  $Fe^{2+}$  за 8 ч составил всего 18,1 мкл. Снижение почасового потребления кислорода бактериями становится заметным при внесении в питательную среду 0,05 г/л тимола (табл. 61).

### БАКТЕРИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ФЛОТАЦИОННОЙ КРУПНОСТИ

Манометрические исследования показали, что в процессе бактериального выщелачивания железосодержащих сульфидов, представленных мономинералами одинакового химического состава (пириты и марказит), суммарный расход кислорода на окисление в расчете на 1 г практически не зависит от крупности кристаллов пиритов в исходном состоянии, но имеет большую величину при обработке марказита — ромбической диморфной разновидности  $FeS_2$ : 1336 мкл за 8 ч опыта по сравнению с 1036 мкл для пирита (рис. 35, а, 1, 2). В расчете на 1 м<sup>2</sup> этот показатель соответственно составил 3340 и 2650 мкл  $O_2$  (табл. 62).

Пирротин окисляется менее интенсивно. Если для пиритов и марказита по сравнению с контрольным вариантом характерно значительное ускорение бактериального выщелачивания, то для пирротина это различие минимально.

Почасовой расход кислорода при обработке крупнокристаллического пирита и марказита изменяется неодинаково. Если через

Таблица 62

Суммарный расход  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности железосодержащих сульфидов в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Пирит-1		Пирит-2		Марказит		Пирротин	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	235	625	470	390	90	610	880	880
2	390	1020	700	750	175	1230	1580	1400
3	550	1325	940	1025	440	1665	2100	1020
4	630	1640	1020	1330	530	2020	2460	2280
5	705	1875	1100	1725	610	2370	2980	2630
6	780	2185	1175	2050	700	2710	3140	2980
7	780	2425	1175	2275	700	3060	3320	3330
8	855	2650	1175	2590	790	3340	3500	3680

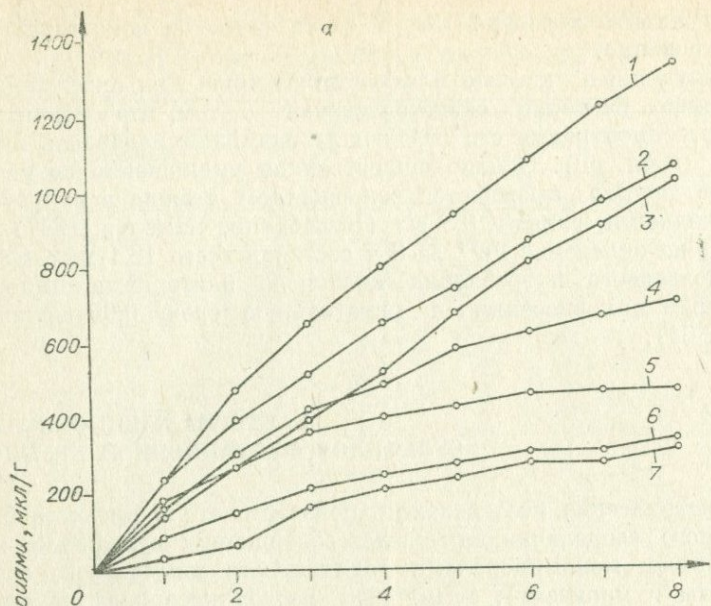


Рис. 35. Суммарный расход  $O_2$  при бактериальном выщелачивании флотационных фракций сульфидов.

а — железосодержащие: 1, 7 — марказит (соответственно бактериальный и контрольный варианты опытов), 2, 6 — пирит-1, 3, 5 — пирит-2, 4 — пирротин; б — медьсодержащие сульфиды: 1, 6 — борнит, 2, 8 — талнахит, 3, 4 — кубанит, 5, 7 — халькозин.

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания железосодержащих сульфидов, мкл

Время выщелачивания, ч	Вариант опыта	Пирит-1		Пирит-2		Марказит		Пирротин	
		на 1 г	на 1 м <sup>2</sup>	на 1 г	на 1 м <sup>2</sup>	на 1 г	на 1 м <sup>2</sup>	на 1 г	на 1 м <sup>2</sup>
0—1	К	94	235	188	470	36	90	176	880
	Б	250	625	156	390	244	610	176	880
1—2	К	62	155	92	230	34	85	140	700
	Б	158	395	126	315	248	620	104	520
2—3	К	64	160	96	240	106	265	104	520
	Б	122	305	128	320	174	435	104	520
3—4	К	32	80	32	80	36	90	72	360
	Б	126	315	122	305	142	355	72	360
4—5	К	30	75	32	80	32	80	104	520
	Б	94	235	158	395	140	350	70	350
5—6	К	30	75	30	75	36	90	32	160
	Б	124	310	130	235	136	340	70	350
6—7	К	0	0	0	0	0	0	36	180
	Б	96	240	90	225	140	350	70	350
7—8	К	30	75	0	0	36	90	36	180
	Б	90	225	126	315	112	280	70	350

2 ч выщелачивания он примерно в 2 раза выше, чем у марказита, то затем потребление кислорода на окисление этих минералов выравнивается (табл. 63). Это связано с особенностями кристаллического строения указанных минералов. Для пирротина характерно то, что вначале почасовой расход кислорода в контрольном варианте опытов был несколько больше, чем в бактериальном, и только по окончании их *Th. ferrooxidans* стали проявлять некоторую активность.

Из группы медных минералов сильнее всего окисляется борнит: суммарный расход  $O_2$  на 1 г минерала через 8 ч по сравнению с талнахитом, халькозином и кубанитом увеличился соответственно в 1,7; 2,5 и 1,9 раза (рис. 35, б). В расчете на 1 м<sup>2</sup> наибольшее суммарное количество  $O_2$  также приходится на борнит — оно больше чем в 2,5 раза по сравнению с талнахитом, в 1,7 раза по сравнению с халькозином и в 4,4 раза по сравнению с кубанитом. Иначе говоря, в расчете на единицу поверхности соотношение между этими минералами по данному показателю становится другим, что объясняется значительным различием их удельной поверхности при примерно равных линейных размерах частиц флотационной крупности (табл. 64). Ускоряющее воздействие *Th. ferrooxidans* более всего проявляется по отношению к талнахиту и борниту. Максимальный почасовой расход  $O_2$  в начале опыта отмечен для кубанита, для него характерно также наибольшее колебание этого показателя между началом

Суммарный расход  $O_2$  на  $1\text{ м}^2$  поверхности медных сульфидов в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Талнахит		Халькозин		Кубанит		Борнит	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	250	85	510	460	143	423	227	680
2	250	250	680	610	237	554	567	1027
3	250	500	860	1070	377	594	800	1827
4	250	750	860	1220	471	680	1027	2400
5	250	1085	860	1680	520	726	1133	2840
6	250	1340	1020	1840	566	768	1247	3300
7	250	1590	1200	2300	614	851	1367	3753
8	250	1830	1370	2460	708	937	1480	4100

и окончанием выщелачивания — соответственно 296 и 60 мкл, что может свидетельствовать о более быстром разрушении минерала. По-другому ведет себя талнахит. Его окисление возрастает до 5-го часа, после чего постепенно замедляется (табл. 65).

Степень изоморфного замещения цинка в кристаллической решетке сфалеритов влияет на окисление крайних членов данного ряда минералов. Так, для клейофана, содержащего в исходном состоянии всего 0,85% железа, количество  $O_2$ , израсходованного на окисление 1 г, через 8 ч составило 696 мкл, в то время

Таблица 65

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания медных сульфидов, мкл

Время выщелачивания, ч	Вариант опыта	Талнахит		Халькозин		Кубанит		Борнит	
		на 1 г	на $1\text{ м}^2$	на 1 г	на $1\text{ м}^2$	на 1 г	на $1\text{ м}^2$	на 1 г	на $1\text{ м}^2$
0—1	К	100	250	102	510	100	143	68	227
	Б	34	85	92	460	296	423	204	680
1—2	К	0	0	34	170	66	94	102	340
	Б	66	165	30	150	92	131	104	347
2—3	К	0	0	36	180	98	140	70	233
	Б	100	250	92	460	28	40	240	800
3—4	К	0	0	0	0	66	94	68	227
	Б	100	250	30	150	60	86	172	573
4—5	К	0	0	0	0	34	48	32	107
	Б	134	335	92	460	32	46	132	440
5—6	К	0	0	32	160	32	46	34	113
	Б	102	255	32	160	28	40	138	460
6—7	К	0	0	36	180	34	48	36	120
	Б	100	250	92	460	60	86	136	453
7—8	К	0	0	34	170	66	94	34	113
	Б	96	240	32	160	60	86	104	347

динений цинка. Таким образом, физико-химические характеристики минералов ряда сфалерита весьма значительно изменяются в процессе их сверхтонкого мокрого измельчения.

Эффективным в отношении величины удельной поверхности оказалось сухое измельчение. Для фракции клейофана (7 мин) она составила  $11,80 \text{ м}^2/\text{г}$ . При водном помоле арсенопирита в течение 2; 7 и 15 мин величины удельной поверхности полученных фракций были соответственно 2,90; 5,06 и  $5,20 \text{ м}^2/\text{г}$ . Изменения рН происходили в щелочном диапазоне — 8,9; 9,5 и 9,1.

Сравнение удельной поверхности сверхтонких фракций двух различных проб халькозина показывает, что величина эта по сравнению с халькопиритом и талнахитом гораздо ниже. Увеличение длительности измельчения приводит к незначительному повышению удельной поверхности халькозина; рН среды в случае обеих проб этого минерала изменяется в кислую сторону (с 7,9 до 6,0 для первой и с 7,8 до 5,1 для второй пробы). Сульфат-ион обнаружен только в водном растворе после 15-минутного измельчения второй пробы. Содержание меди в водной фазе составило для первой пробы 1,4—0,81—0,63, для второй — 0,65—2,72—0,92 мг/л. Характерно, что чем длительнее процесс измельчения, тем меньше меди фиксируется в растворе. Поскольку подкисление среды и отсутствие в большей части растворов сульфат-иона не согласуются между собой, можно предположить, что в данных условиях измельчения при разрушении кристаллической структуры халькозина в водную фазу начинает переходить медь, сера же еще остается в составе минерала.

После измельчения кубанит имел удельную поверхность  $3,37 \text{ м}^2/\text{г}$ , по этому показателю из описанных минералов он более всего приближается к талнахиту. Следует отметить, что как кубанит, так и талнахит относятся к кубической сингонии и весьма близки по химическому составу (формулы их соответственно  $\text{CuFeS}_3$  и  $\text{CuFeS}_{1,8}$ ). Подобно кубаниту ведут себя пентландит и борнит, имеющие также кубическую сингонию.

Величины удельной поверхности продуктов сверхтонкого помола минералов группы пирита зависят от крупности кристаллов и их структуры. Наибольший размер удельной поверхности отмечен в результате диспергирования мелкокристаллического пирита:  $4,38 \text{ м}^2/\text{г}$  после 2 мин, после 7 мин — 7,73 и 15 мин —  $7,80 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для пирита среднекристаллического эти данные соответственно 3,70; 4,87 и  $5,43 \text{ м}^2/\text{г}$ , а для крупнокристаллического после 7-минутного измельчения —  $4,43 \text{ м}^2/\text{г}$ . Удельная поверхность аналогичной по длительности помола фракции марказита, выделенной вместе с крупнокристаллическим пиритом из одного монолитного образца, оказалась меньше —  $3,73 \text{ м}^2/\text{г}$ . Возможно, это объясняется тем, что при одинаковом химическом составе пирит и марказит отличаются сингонией (у пирита кубическая, у марказита ромбическая). Анализ растворов после сверхтонкого мокрого измельчения минералов этой группы позволил установить, что

Суммарный расход  $O_2$  на  $1\text{ м}^2$  поверхности цинковых и никелевых сульфидов в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Клейофан		Марматит		Пентландит		Хизлевудит	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	332	200	415	310	240	300	57	467
2	528	332	515	620	356	536	57	933
3	660	528	620	925	592	1072	57	1527
4	728	660	720	1235	656	1552	57	2267
5	860	924	720	1550	832	2040	113	2927
6	860	1060	820	1750	1012	2560	170	3643
7	860	1256	820	1960	1060	3092	170	4493
8	860	1392	925	2270	1132	3640	283	5300

как для марматита, в составе которого определено 15% железа, — 908 мкл (рис. 36, 3, 4).

Наиболее активно окисляются никелевые сульфиды, особенно хизлевудит. Суммарный расход кислорода за 8 ч выщелачивания для него был 3180, а для пентландита — 1820 мкл (см. рис. 36, 1, 2). Следует отметить, что в расчете на 1 г на окисление хизлевудита кислорода пошло более чем в 1,8 раза по сравнению с пентландитом, а на окисление марматита — в 1,3 раза по сравнению с клейофаном; в расчете на единицу поверхности

Таблица 67

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания цинковых и никелевых сульфидов, мкл

Время выщелачивания, ч	Вариант опыта	Клейофан		Марматит		Пентландит		Хизлевудит	
		на 1 г	на $1\text{ м}^2$	на 1 г	на $1\text{ м}^2$	на 1 г	на $1\text{ м}^2$	на 1 г	на $1\text{ м}^2$
0—1	К	166	332	166	415	120	240	34	57
	Б	100	200	124	310	150	300	280	467
1—2	К	98	196	40	100	58	116	0	0
	Б	66	132	124	310	118	236	280	467
2—3	К	66	132	42	105	118	236	0	0
	Б	98	196	122	305	268	536	356	593
3—4	К	34	68	40	100	32	64	0	0
	Б	66	132	124	310	240	480	444	740
4—5	К	66	132	0	0	88	176	34	57
	Б	132	264	126	315	244	488	396	660
5—6	К	0	0	40	100	90	180	34	57
	Б	68	136	80	200	260	520	430	717
6—7	К	0	0	0	0	26	52	0	0
	Б	98	196	84	210	266	532	510	850
7—8	К	0	0	42	105	34	68	68	113
	Б	68	136	124	310	273	548	484	807

это соотношение соответственно равно 1,5 и 1,6 (табл. 66). Длительность активного выщелачивания никелевых сульфидов свидетельствует о том, что эти минералы еще далеко не полностью разрушены, и хотя энергия их кристаллических решеток высвобождается со значительными скоростями, к концу 8-го часа выщелачивания она еще сравнительно велика. Если у ранее рассмотренных сульфидов по мере выщелачивания почасовой расход кислорода к окончанию 8-го часа опыта уменьшается, то у никельсодержащих он, наоборот, нарастает. Особенно значителен расход кислорода для хизлевудита — 484 мкл  $O_2$  через 8 ч по сравнению с 280 мкл через 1—2 ч (табл. 67).

Примерно с равной скоростью окисляются бактериями висмутин и арсенопирит. Более восприимчив к воздействию *Th. ferrooxidans* галенит (рис. 37, 1). Суммарный расход  $O_2$  на окисление 1 г у него 1738 мкл за 8 ч. Интересно отметить, что на окисление единицы поверхности арсенопирита кислорода расходуется в 1,6 раза больше, чем на окисление единицы поверхности галенита (табл. 68), в то время как в расчете на 1 г (см. рис. 37) это соотношение составляет всего 0,8. Самый большой перепад почасового расхода кислорода от начала до конца выщелачивания отмечен для галенита — от 372 до 128 мкл на 1 г. (табл. 69).

Оценивая результаты манометрических исследований флотационных фракций всех сульфидов, можно отметить резко выраженную зависимость между физико-химическими особенностями их и окислительной активностью тионовых бактерий в процессе выщелачивания. Действительно, это видно по окончании 1-го часа опыта. Если для талнахита расход кислорода в бактериальном варианте был 34 мкл, то для галенита — 372 мкл, а для пирита и марказита, имеющих соответственно кубическую и ромбическую структуры, — 156 и 244 мкл.

По окончании опытов самое малое значение расхода  $O_2$  в расчете на 1 г минерала имеют медные и цинковые минералы (492—1230 мкл), наибольшие — никельсодержащие (1820—3180 мкл). Почасовой расход кислорода колеблется от 32 до 434 мкл соответственно для халькозина и хизлевудита. Окисление сульфидов

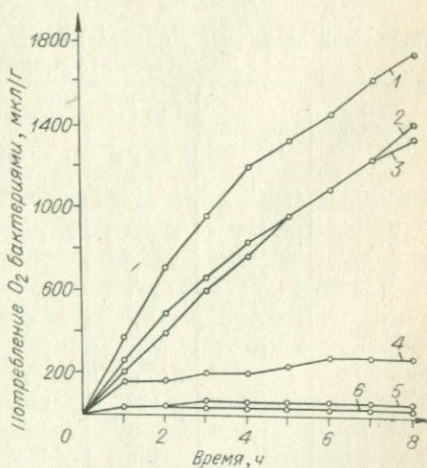


Рис. 37. Суммарный расход  $O_2$  при бактериальном выщелачивании флотационных фракций висмутина, галенита и арсенопирита.

1, 5 — галенит; 2, 4 — арсенопирит, 3, 6 — висмутин.

Таблица 68

Суммарный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности висмутита, галенита и арсенопирита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Висмутин		Галенит		Арсенопирит	
	К	Б	К	Б	К	Б
1	42	327	50	620	533	667
2	42	620	50	1170	533	1320
3	42	825	100	1583	667	2000
4	42	1035	100	2000	667	2520
5	42	1200	100	2200	800	3187
6	42	1357	100	2470	933	3593
7	42	1527	100	2683	933	4113
8	42	1650	100	2897	933	4667

дов контрольным раствором протекает также с различной интенсивностью — для талнахита и висмутита оно практически не изменяется во времени и равно соответственно 100 и 34 мкл, а при обработке марказита увеличивается от 36 до 316 мкл, пенгландита — от 120 до 566, борнита — от 68 до 444 мкл. Непосредственное воздействие бактерий на разрушение сульфидов проявляется в наибольшей степени при выщелачивании хизле-вудита (170 мкл в контрольном и 3180 мкл кислорода в бактери-

Таблица 69

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания висмутита, галенита и арсенопирита, мкл

Время выщелачивания, ч	Вариант опыта	Висмутин		Галенит		Арсенопирит	
		на 1 г	на $1 \text{ м}^2$	на 1 г	на $1 \text{ м}^2$	на 1 г	на $1 \text{ м}^2$
0—1	К	34	42	30	50	160	533
	Б	262	327	372	620	200	667
1—2	К	0	0	0	0	0	0
	Б	234	292	330	550	196	653
2—3	К	0	0	30	50	40	133
	Б	164	205	248	413	204	680
3—4	К	0	0	0	0	0	0
	Б	168	210	250	417	156	520
4—5	К	0	0	0	0	40	133
	Б	132	165	120	200	200	667
5—6	К	0	0	0	0	40	133
	Б	126	157	162	270	122	407
6—7	К	0	0	0	0	0	0
	Б	136	170	128	213	156	520
7—8	К	0	0	0	0	0	0
	Б	98	122	128	213	166	553

альном варианте опыта через 8 ч), галенита (соответственно 60 и 1738), висмутина (34 и 1320) и в наименьшей — при выщелачивании пирротина (700 и 736). В расчете на 1 м<sup>2</sup> поверхности максимальная окислительная активность установлена в процессе бактериального выщелачивания хизлевудита, арсенопирита и борнита (соответственно 5300, 4667 и 4100 мкл при удельной поверхности, равной соответственно 0,6; 0,3 и 0,3 м<sup>2</sup>/г), минимальная — при выщелачивании кубанита — всего 937 мкл кислорода. Ряд минералов по этому показателю с учетом почасового расхода O<sub>2</sub> выглядит несколько иначе: хизлевудит — арсенопирит — пентландит. Борнит перемещается на 5-е место.

Таким образом, окислительная активность тионовых бактерий *Th. ferrooxidans* при выщелачивании зависит от особенностей кристаллической структуры, химического состава и удельной поверхности сульфидов, а также длительности их взаимодействия. По суммарному расходу O<sub>2</sub> на 1 г и 1 м<sup>2</sup> поверхности минералы можно расположить в порядке убывания в следующие ряды:

На 1 г	На 1 м <sup>2</sup>
1. Хизлевудит	Хизлевудит
2. Пентландит	Арсенопирит
3. Галенит	Борнит
4. Висмутин	Пирротин
5. Арсенопирит	Пентландит
6. Марказит	Марказит
7. Борнит	Галенит
8. Пирит	Пирит
9. Марматит	Халькозин
10. Пирротин	Марматит
11. Талнахит	Талнахит
12. Клейофан	Висмутин
13. Кубанит	Клейофан
14. Халькозин	Кубанит

При анализе рядов следует иметь в виду, что интерпретировать их можно лишь с учетом того, что величины удельной поверхности флотационных фракций сульфидов значительно отличаются друг от друга. Действительно, если для халькозина она равна 0,2, то для висмутина — 0,8 м<sup>2</sup>/г. Так как воздействие *Th. ferrooxidans* на сульфиды возможно при непосредственном контакте с минеральными частицами, а концентрация бактериальных клеток в исходных выщелачивающих растворах была 10<sup>6</sup> в 1 мл, то абсолютное количество микроорганизмов на единицу поверхности для различных минералов будет существенно различаться. На примере висмутина видно, что если при окисляемости на 1 г он входит в число активных сульфидов (вместе с хизлевудитом, пентландитом и галенитом), то по окисляемости на 1 м<sup>2</sup> является, напротив, одним из наименее активных. Поэтому для сульфидов с большой удельной поверхностью ряды окисляемости в расчете на 1 г и на единицу поверхности, очевидно, следует читать в противоположных направлениях. Исключение представ-

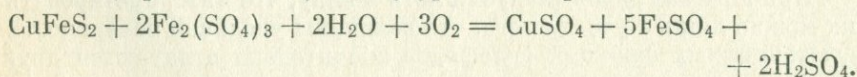
ляет хизлевудит, который, несмотря на сравнительно большую удельную поверхность ( $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ ), в обоих рядах является самым активно окисляющимся сульфидом. Это, вероятно, объясняется очень большим превосходством абсолютных значений расхода  $\text{O}_2$  на его окисление по сравнению с другими минералами.

Сопоставление сульфидов по почасовому расходу  $\text{O}_2$  на окисление 1 г указывает на значительные вариации в их химическом поведении. Если галенит, кубанит, висмутин, пирит и марказит, арсенопирит и пирротин наиболее активно окисляются в самом начале выщелачивания и минимум их активности приходится на окончание процесса, то для других сульфидов отмечается другая тенденция, а хизлевудит и пентландит ведут себя противоположным образом. Для борнита, талнахита и клейофана характерно то, что в первые часы выщелачивания они окисляются слабо, в период между 2- и 5-м часами — значительно энергичнее, затем опять по убывающей. Для марматита и халькозина ни один из указанных видов периодичности не подходит. В течение всего опыта они окисляются более или менее равномерно.

## БАКТЕРИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ СУЛЬФИДОВ

### Медные сульфиды

При выщелачивании в перколяторах или посредством перемешивания пульпы крупные фракции халькопирита практически нерастворимы. В то же время при кучном выщелачивании, длительность которого может достигать нескольких лет, под воздействием  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  происходит медленное растворение этого минерала по следующему уравнению реакции:



По-другому ведут себя тонкие фракции халькопирита и некоторых других сульфидов. Уже измельчение в водной среде сопровождается более или менее быстрым окислением сульфидов при этом pH изменяется от 5,5 до 6,5. Если халькозин, борнит и сфалерит окисляются значительно медленнее пирита, то халькопирит — быстрее (Бочаров, Голиков, 1967; Копылов, Орлов, 1963; Матыскин, 1967). Исследования кинетики растворения названных минералов показали, что в кислых растворах солей  $\text{Fe}^{3+}$  величины констант равновесия с повышением температуры увеличиваются. Установлена также зависимость окислительно-восстановительного потенциала  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}$  и других окислителей, а также эффективных потенциалов борнита в них от температуры и концентрации окислителя. Большое растворение борнита

и халькозина наблюдается при эффективном потенциале 0,25 В, причем наибольшая скорость выщелачивания отмечается в диффузионной области (Орлов, 1974).

Халькопирит и таллахит. Особенностью опытов, проведенных с халькопиритом, было то, что кроме обычного режима, выщелачивания (соотношение Т:Ж = 1:50) исследовалось потребление кислорода *Th. ferrooxidans* при Т:Ж = 1:250; 1:100; 1:25 и 1:5.

Скорость окисления сверхтонких фракций халькопирита (рис. 38) в присутствии бактерий при соотношении Т:Ж = 1:50 зависит от величины удельной поверхности минерала и от способа его диспергирования. Так, если за 8 ч на окисление фракции с  $S = 4,2 \text{ м}^2/\text{г}$  израсходовано 2246 мкл  $\text{O}_2$  (см. рис. 38, 4), то для фракции с  $S = 5,6 \text{ м}^2/\text{г}$  — 7475 мкл, или в 3,3 раза больше (см. рис. 38, 2). Дальнейшее увеличение удельной поверхности не приводит к столь значительному росту потребления кислорода — для фракции с  $S = 7,7 \text{ м}^2/\text{г}$  израсходовано всего 8223 мкл  $\text{O}_2$  за тот же период (см. рис. 38, 1). Результаты манометрических исследований со сверхтонкими фракциями, полученными различными способами помола, но с близкими значениями удельной поверхности (5,2 м<sup>2</sup>/г — фракция сухого измельчения и 5,6 м<sup>2</sup>/г — фракция мокрого помола), значительно различаются: если в конце опыта при выщелачивании фракции сухого помола на окисление 1 г минерала

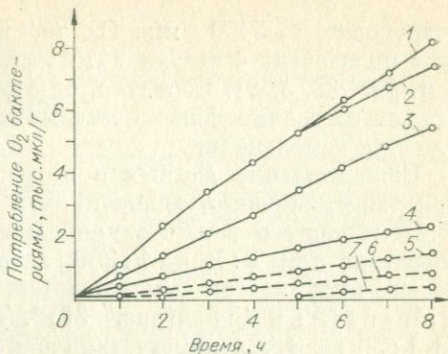


Рис. 38. Суммарный расход  $\text{O}_2$  при выщелачивании активированного халькопирита в зависимости от удельной поверхности.

Удельная поверхность  $S$ , м<sup>2</sup>/г: 1, 6 — 7,7; 2, 7 — 5,6; 3, 5 — 5,2 (сухое измельчение); 4 — 4,2. Здесь и далее пунктирная линия — контрольный вариант опыта; сплошная линия — бактериальный вариант.

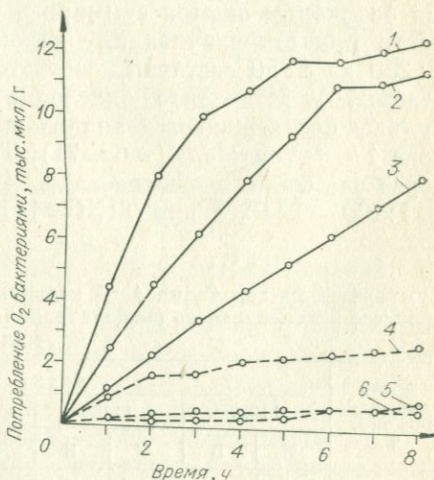


Рис. 39. Суммарный расход  $\text{O}_2$  при выщелачивании активированной фракции халькопирита ( $S=7,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ) в зависимости от соотношения твердого к жидкому (Т:Ж).

1, 4 — 1:250; 2, 6 — 1:100; 3, 5 — 1:50.

значительно различаются: если в конце опыта при выщелачивании фракции сухого помола на окисление 1 г минерала

израсходовано 5490 мкл  $O_2$ , то для фракции мокрого помола этот показатель составил 7475 мкл, или почти в 1,4 раза больше (см. рис. 38, 3, 2). Вероятно, определенную роль в данном случае играют состояние поверхности минерала и степень его аморфизации при измельчении.

Сопоставление данных о потреблении кислорода бактериями при выщелачивании халькопирита при различных соотношениях Т:Ж говорит о том, что наибольшего значения этот показатель достигает при Т:Ж = 1:250; затем, по мере повышения плотности пульпы, он уменьшается, особенно значительно при Т:Ж = 1:25 и 1:5 (рис. 39)\*. Так, если при Т:Ж от 1:250 до 1:50 за 8 ч в присутствии бактерий на окисление 1 г минерала расходуется от 12510 до 8223 мкл  $O_2$  (см. рис. 39, 1—3), то для плотных пульп (1:25 и 1:5) — только 770 и 424 мкл. В последнем случае результаты химического и бактериального вариантов опытов очень близки, что свидетельствует о подавлении активности бактерий.

Другой причиной такого контраста может быть недостаточная амплитуда и сила встряхивания содержимого сосудиков Варбурга, вследствие чего при Т:Ж = 1:25 и 1:5 трудно достичь необходимой степени гомогенности пульпы и ее аэрации. По окончании опытов суммарный расход  $O_2$  на единицу поверхности при выщелачивании халькопирита в режимах Т:Ж от 1:250 до 1:50 составил соответственно от 1625 до 1068 мкл (табл. 70). Медленное окисление минерала по мере уплотнения пульпы подтверждается анализом почасового потребления кислорода *Th. ferrooxidans* (табл. 71). Так, если при Т:Ж = 1:250 уже через час было израсходовано 4450 мкл  $O_2$ , то при Т:Ж = 1:100 — 2440, а при Т:Ж = 1:50 — только 1084 мкл. В то же

Таблица 70

Суммарный расход  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности халькопирита с  $S=7,7$  м<sup>2</sup>/г в процессе бактериального выщелачивания при различном соотношении Т:Ж, мкл

Время выщелачивания, ч	Т:Ж									
	1:250		1:100		1:50		1:25		1:5	
	К	В	К	В	К	В	К	В	К	В
1	121	578	20	317	11	141	17	29	8	8
2	202	1041	40	589	19	296	32	47	14	17
3	222	1286	51	811	30	442	41	55	19	24
4	265	1402	62	1039	46	569	49	63	24	31
5	286	1535	73	1231	61	689	58	74	29	38
6	305	1535	83	1356	80	814	64	79	32	42
7	326	1580	83	1439	81	943	71	87	37	48
8	347	1625	83	1499	107	1068	76	100	41	55

\* Кривые расхода  $O_2$  при выщелачивании халькопирита при Т:Ж = 1:25 и 1:5 на рис. 39 не приведены.

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания халькопирита с удельной поверхностью 7,73 м<sup>2</sup>/г при различном соотношении Т:Ж, мкл

Время выщелачивания, ч	Т:Ж									
	1:250		1:100		1:50		1:25		1:5	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
0—1	930	4450	156	2240	89	1084	132	223	60	66
	124	578	20	317	11	141	17	29	8	8
1—2	630	3570	156	2096	57	1196	116	142	50	66
	82	464	20	272	7	155	15	18	6	8
2—3	150	1880	80	1712	89	1126	65	61	40	54
	19	244	10	222	11	146	8	8	5	7
3—4	330	900	88	1752	117	972	67	59	37	50
	43	117	11	227	15	126	9	8	5	6
4—5	160	1020	80	1480	117	926	65	85	41	56
	21	132	10	192	15	120	8	11	5	7
5—6	150	0	80	960	148	961	51	40	22	29
	19	0	10	124	19	125	7	5	3	4
6—7	160	350	0	640	87	997	50	60	34	51
	21	45	0	83	11	129	6	8	4	7
7—8	160	340	0	460	117	961	39	100	33	52
	21	44	0	60	15	125	5	13	4	7

Примечание. Здесь и в аналогичных последующих таблицах числитель — расход  $O_2$  в расчете на 1 г минерала, знаменатель — то же, на 1 м<sup>2</sup> поверхности.

время следует отметить, что к концу опыта эти соотношения меняются противоположным образом: потребление кислорода становится соответственно равным 340, 460 и 961 мкл/ч. Это может быть признаком того, что в жидких пульпах процесс выщелачивания халькопирита протекает значительно быстрее, чем в плотных, так что самого материала, подвергаемого окислению, остается все меньше и меньше. Увеличение удельной поверхности халькопирита от 4,2 до 5,6 м<sup>2</sup>/г в мокром режиме измельчения существенно повышает окисляемость минерала. Количество израсходованного  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> фракции сухого помола заметно меньше такового для близкой к ней по удельной поверхности фракции водного помола (табл. 72).

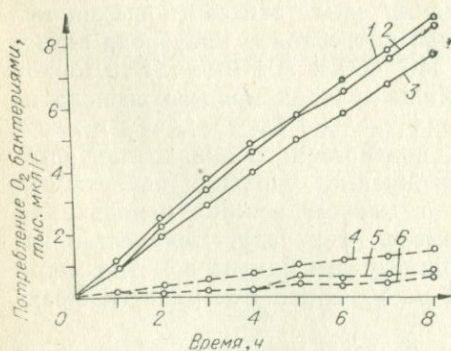
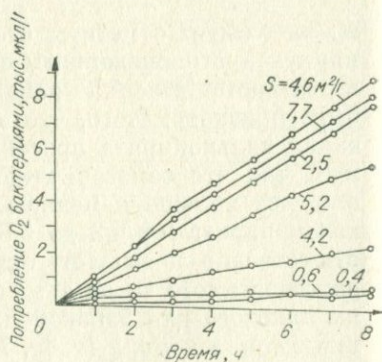
Результаты манометрических исследований при бактериальном выщелачивании галнахита приведены на рис. 40. С увеличением удельной поверхности сверхтонких фракций на 1 м<sup>2</sup>/г рост количества потребляемого *Th. ferrooxidans* кислорода незначителен — через 8 ч для фракции с  $S = 2,5$  м<sup>2</sup>/г — 7778 мкл, с  $S = 3,6$  м<sup>2</sup>/г — 8775 и с  $S = 4,6$  м<sup>2</sup>/г — 8971 мкл. Сравнив дыха-

Суммарный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности халькопирита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$									
	0,6		4,2		5,6		7,7		5,2*	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	883	270	13	95	11	192	11	141	20	146
2	950	407	13	172	11	405	19	296	53	268
3	1083	607	13	250	11	609	30	442	29	396
4	1150	677	13	316	11	785	46	569	131	501
5	1220	813	13	382	11	946	61	689	164	669
6	1220	880	13	448	32	1085	80	813	197	800
7	1220	950	13	496	43	1220	91	943	236	943
8	1220	1087	19	535	54	1335	107	1068	277	1056

\* Фракции сухого измельчения.

тельную активность бактерий при окислении 1 г халькопирита и талнахита, видим, что сверхтонкие фракции последнего, несмотря на меньшие величины их удельной поверхности, окисляются активнее халькопиритовых (рис. 41). Если по мере увеличения удельной поверхности халькопирита суммарный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  изменяется скачкообразно, то в отношении талнахита отмечается постепенное уменьшение этого показателя от 3111 до 1950 мкл за 8 ч (табл. 73). Наиболее интересно сопоставление результатов по фракциям данных минералов с близкими значениями удельной поверхности. Так, в конце опыта в процессе выщелачивания халькопирита с  $S=4,2 \text{ м}^2/\text{г}$  на окисление 1 г пошло 2246 мкл  $O_2$ , а талнахита с  $S=4,6 \text{ м}^2/\text{г}$  — 8971 мкл, или

Рис. 40. Суммарный расход  $O_2$  при выщелачивании талнахита.Удельная поверхность  $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ : 1, 4 — 4,6; 2, 5 — 3,6; 3, 6 — 2,5.Рис. 41. Суммарный расход  $O_2$  при бактериальном выщелачивании халькопирита и талнахита. Цифры на кривых — удельная поверхность.

Суммарный расход  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности талнахита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г							
	0,4		2,5		3,6		4,6	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	250	85	11	365	0	288	25	235
2	250	250	21	769	25	606	64	513
3	250	500	53	1158	44	942	109	792
4	250	750	77	1576	84	1283	147	1031
5	250	1085	152	1988	152	1588	217	1254
6	250	1340	152	2335	160	1822	243	1478
7	250	1590	185	2716	185	2124	281	1710
8	250	1830	240	3111	227	2438	327	1950

в 4 раза больше (см. рис. 41). Почасовое потребление кислорода *Th. ferrooxidans* (табл. 74) по окончании опыта для халькопирита было равно 164 мкл, а для талнахита — 1103 мкл на 1 г минерала. Удельный расход  $O_2$  на окисление 1 г значительно колеб-

Таблица 74

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания халькопирита и талнахита, мкл

Время выщелачивания, ч	Халькопирит					Талнахит			
	Фракция, м <sup>2</sup> /г								
	0,6	4,2	5,2*	5,6	7,7	0,4	2,5	3,6	4,6
0—1	162	399	762	1073	1084	34	913	1036	1082
	270	95	146	192	141	85	365	288	235
1—2	82	322	630	1196	1196	66	1009	1144	1280
	137	77	121	214	155	165	404	318	278
2—3	120	329	668	1139	1127	100	974	1212	1280
	200	78	128	203	146	250	389	337	278
3—4	42	276	548	988	972	100	1043	1226	1102
	70	66	105	176	126	250	417	341	239
4—5	82	278	872	899	926	134	1031	1096	1023
	137	66	168	160	120	335	412	304	222
5—6	40	279	680	783	961	102	869	844	1032
	67	66	131	140	125	255	347	234	224
6—7	42	199	742	756	997	100	952	1086	1068
	70	47	143	135	129	250	381	302	232
7—8	82	164	588	640	961	96	988	1130	1103
	137	39	113	114	125	240	395	314	240

\* Фракция сухого измельчения.

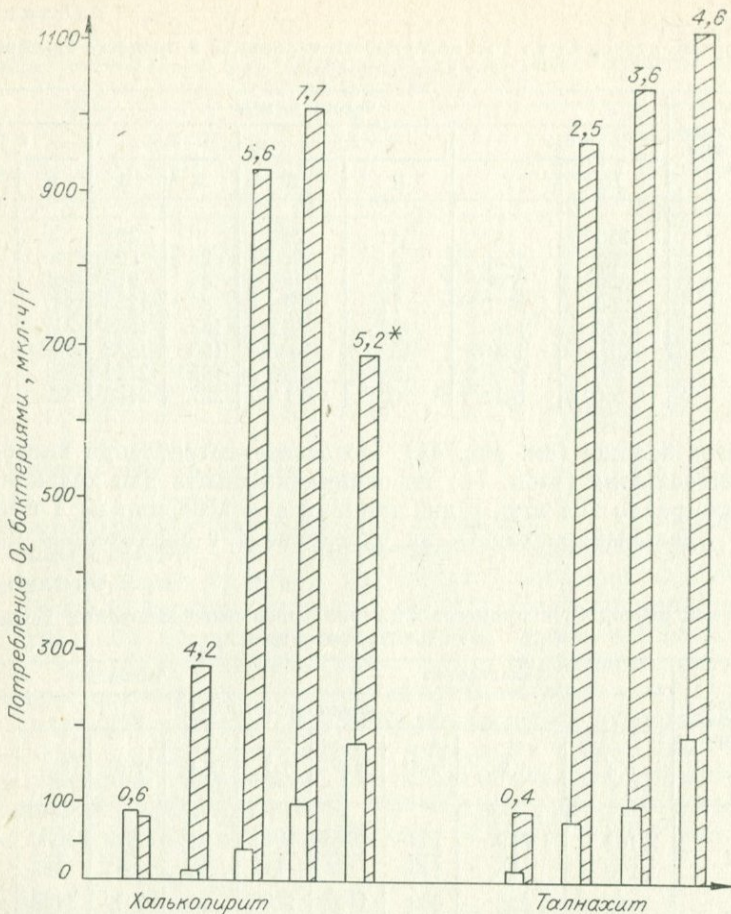


Рис. 42. Удельный расход  $O_2$  на 1 г халькопирита и талнахита при химическом (светлые столбики) и бактериальном (заштрихованные столбики) окислении. (Здесь и на последующих гистограммах цифры — значения  $S$ ,  $m^2/g$ ; звездочка \* — фракция сухого измельчения).

лется по фракциям халькопирита (от 280 до 1010 мкл/ч) и незначительно — талнахита (от 972 до 1118 мкл/ч). Если в бактериальном варианте опытов фракции мокрого измельчения халькопирита по этому показателю заметно превосходят фракцию сухого помола, то в контрольном варианте — наоборот. Увеличение удельной поверхности халькопирита от 4,2 до 5,6  $m^2/g$  вызывает более чем трехкратное увеличение окислительной активности минерала, чего нельзя сказать о талнахите. Эти результаты можно использовать для определения оптимальной дисперсности фракций. Удельный расход  $O_2$  на окисление 1 г фракций мине-

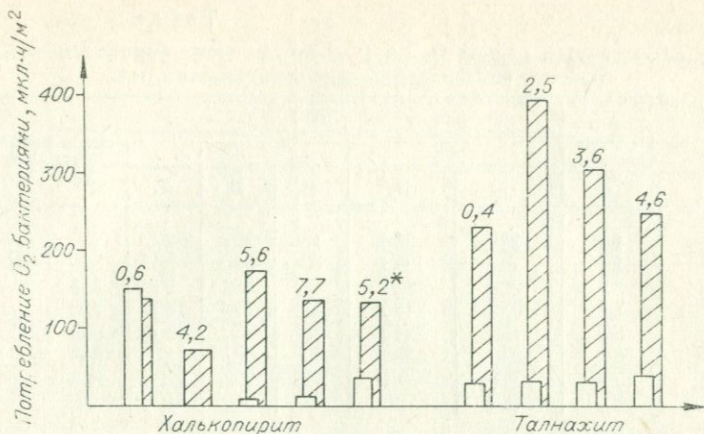


Рис. 43. Удельный расход O<sub>2</sub> на 1 м<sup>2</sup> поверхности халькопирита и талнахита при окислении.

ралов с близкими значениями поверхности для талнахита в 4 раза больше (рис. 42), чем для халькопирита. Фракция сухого помола халькопирита ( $S=5,2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) ведет себя сходно с самой тонкодисперсной фракцией мокрого помола ( $S=7,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ) (см. рис. 42). Гистограммы же, изображенные на рис. 43 и показывающие удельный расход O<sub>2</sub> при обработке сверхтонких фракций талнахита, в определенной мере представляют собой уменьшенное зеркальное отражение соответствующих гистограмм на рис. 42.

Таким образом, скорость окисления сверхтонких фракций халькопирита и талнахита неодинакова: она определяется осо-

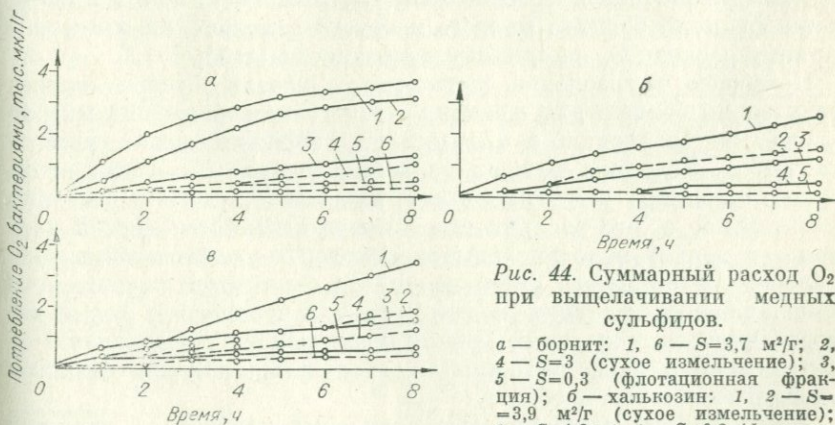


Рис. 44. Суммарный расход O<sub>2</sub> при выщелачивании медных сульфидов.

а — борнит: 1, 6 —  $S=3,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ; 2, 4 —  $S=3$  (сухое измельчение); 3, 5 —  $S=0,3$  (флотационная фракция); б — халькозин: 1, 2 —  $S=3,9 \text{ м}^2/\text{г}$  (сухое измельчение); 3 —  $S=1,2$ ; 4, 5 —  $S=0,2$  (флотационная фракция); в — кубанит: 1, 2 —  $S=3 \text{ м}^2/\text{г}$  (сухое измельчение); 3, 4 —  $S=3,4$ ; 5, 6 —  $S=0,7$  (флотационная фракция).

Суммарный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности борнита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$					
	0,3		3,7		3,0*	
	К	Б	К	Б	К	Б
1	226	680	16	297	27	159
2	567	1026	33	540	55	359
3	800	1897	42	681	95	555
4	1026	2400	42	770	136	733
5	1133	2840	50	833	190	860
6	1246	3300	66	887	217	940
7	1367	3753	74	922	272	993
8	1480	4100	83	978	340	1020

\* Фракция сухого измельчения.

бенностями кристаллического строения минералов, удельной поверхностью и способом измельчения.

**Борнит.** Суммарный расход кислорода в процессе бактериального выщелачивания сверхтонких фракций борнита в 3 раза больше, чем при обработке флотационной фракции (рис. 44, а). За 8 ч этот показатель составил для фракции мокрого помола с  $S=3,7 \text{ м}^2/\text{г}$  3620 мкл в расчете на 1 г минерала, а для фракции сухого помола с  $S=3,0 \text{ м}^2/\text{г}$  — 3060 мкл по сравнению с 1230 мкл для продуктов флотационной крупности. Интересно отметить, что если в присутствии *Th. ferrooxidans* фракция мокрого помола окисляется активнее, чем фракция сухого измельчения (см. рис. 44, а, 1, 2), то в контрольном варианте опыта — наоборот (соответственно 306 и 1020 мкл  $O_2$ , см. рис. 44, а, б, 4). Близки также фракции борнита мокрого и сухого измельчения и по суммарному расходу  $O_2$  на единицу поверхности (табл. 75).

Почасовое потребление кислорода в начале выщелачивания значительно больше для фракции мокрого помола — 1098 мкл за 1-й час по сравнению с 476 мкл для фракции сухого помола (табл. 76). Если для первого тонкодисперсного продукта характерно постоянное снижение этого показателя, причем довольно значительное с 3-го часа, то для второго отмечается другая картина — в первой половине опытов некоторое увеличение расхода кислорода, а затем его уменьшение. По окончании контрольного выщелачивания фракции водного помола количество  $O_2$ , израсходованного на окисление, значительно меньше по сравнению с бактериальным вариантом опытов, в то время как для фракции сухого измельчения наоборот.

**Халькозин.** Особенностью окисления халькозина является то, что фракция 2-минутного мокрого помола с  $S=1,2 \text{ м}^2/\text{г}$  химически более активна, чем фракции 7- и 15-минутного измель-

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания борнита, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г					
	0,3		3,7		3,0*	
	К	Б	К	Б	К	Б
0—1	68	204	60	1098	82	476
	227	680	16	297	27	159
1—2	102	104	62	902	82	600
	340	347	17	244	27	200
2—3	70	240	32	520	122	590
	233	800	9	140	41	97
3—4	68	172	0	330	122	534
	227	573	0	89	41	178
4—5	32	132	30	234	162	380
	107	440	8	63	54	127
5—6	34	138	62	204	82	240
	113	460	17	55	27	80
6—7	36	136	30	122	164	160
	120	453	8	33	55	53
7—8	34	104	30	210	204	80
	113	347	8	57	68	27

\* Фракция сухого измельчения.

чения в водной среде с  $S=2,0$  и  $2,3$  м<sup>2</sup>/г соответственно. В бактериальных вариантах опытов расход кислорода для сверхтонких фракций значительно выше, чем в контрольных (рис. 44, б)\*. Сверхтонкая фракция сухого помола проявляет себя более активно, чем фракция мокрого измельчения, а именно абсолютные значения исследуемого показателя для нее в 2—3 раза больше. В то же время непосредственное воздействие бактерий на эту фракцию гораздо меньше — 2660 мкл по сравнению с 1624 мкл  $O_2$  при химическом выщелачивании в расчете на 1 г минерала за 8 ч (см. рис. 44, б, 1, 2). Возможно, это объясняется тем, что степень разрушения кристаллической решетки халькозина при сухом измельчении больше. Окисляемость всех сверхтонких фракций значительно выше, чем флотационной, на основании чего можно, очевидно, заключить, что результаты исследований, проведенных ранее другими авторами и свидетельствующих об отсутствии корреляции между скоростью выщелачивания и крупностью халько-

\* Данные о суммарном расходе  $O_2$  при бактериальном выщелачивании фракций халькозина 7- и 15-минутного измельчения на рис. 44, б не приведены.

Суммарный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности халькозина в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$									
	0,2		1,2		2,0		2,3		3,9*	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	510	460	67	172	15	99	13	139	62	157
2	680	610	89	360	15	142	25	181	126	276
3	860	1070	133	485	15	196	39	226	205	354
4	860	1220	178	613	15	232	51	265	260	416
5	860	1680	227	752	15	340	64	325	308	479
6	1020	1840	273	869	15	349	89	371	338	543
7	1200	2300	319	1012	15	429	102	410	384	614
8	1370	2460	365	1133	30	447	115	464	416	682

\* Фракция сухого измельчения.

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания халькозина, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$									
	0,2		1,2		0,2		2,3		3,9*	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
0—1	102	92	80	206	30	178	30	320	244	612
	510	460	67	172	15	99	13	139	62	157
1—2	34	30	27	226	0	107	28	96	246	464
	170	150	22	188	0	53	12	42	63	119
2—3	36	92	53	149	0	107	30	103	310	304
	180	460	44	125	0	53	13	45	79	78
3—4	0	30	53	153	0	73	28	89	214	244
	0	150	44	127	0	36	12	39	55	62
4—5	0	92	59	167	0	215	30	139	186	246
	0	460	49	139	0	108	13	60	48	63
5—6	32	32	55	141	0	18	57	107	120	250
	160	160	46	117	0	9	25	46	31	64
6—7	36	92	55	171	0	160	30	89	180	276
	180	460	46	142	0	80	13	39	46	71
7—8	34	32	55	146	30	36	30	125	124	264
	170	160	46	122	15	18	13	54	32	68

\* Фракция сухого измельчения.

зина, справедливы только для кристаллического состояния этого минерала. Предварительное механическое активирование, таким образом, является способом увеличения окисляемости халькозина. Суммарный расход  $O_2$  на единицу поверхности сверхтонкой фракции сухого измельчения значительно меньше такового для самой активно окисляемой фракции мокрого помола (табл. 77). Почасовой расход кислорода максимален для фракции сухого помола — 612 мкл в течение 1-го часа по сравнению с 320 мкл для фракции 15-минутного мокрого помола. Для фракции сухого измельчения характерно также наибольшее значение этого показателя — 264 мкл  $O_2$  на 1 г минерала в конце опыта, что является еще значительной величиной и свидетельствует о более сильном окислении и о более полном выщелачивании (табл. 78).

Кубанит. Наибольший суммарный расход кислорода у сверхтонкой фракции сухого помола с  $S=3,05$  м<sup>2</sup>/г. По окончании опыта он более чем в 2 раза превышал этот показатель для фракции водного помола с  $S=3,37$  м<sup>2</sup>/г (соответственно 3410 и 1592 мкл  $O_2$  на 1 г минерала, см. рис. 44, в, 1, 3). Окисляющее воздействие *Th. ferrooxidans* также наиболее значительно для фракции сухого диспергирования — 3410 мкл  $O_2$  по сравнению с 1780 мкл в контрольном варианте опытов (см. рис. 44, в, 1, 2). Расход  $O_2$  на единицу поверхности этой фракции в 2,4 раза больше по сравнению с фракцией мокрого помола, а контрольный выщелачивающий раствор по отношению к первой активнее, чем бактериальный по отношению ко второй (табл. 79).

Почасовой расход  $O_2$  на окисление 1 г фракции сухого измельчения в период между 2-м и 3-м часом выщелачивания составил 578 мкл, а для фракции мокрого помола — 654 мкл в течение 1-го часа. Если этот показатель для последней максимален в начале бактериальной обработки, а затем резко уменьшается от 654 до

Таблица 79

Суммарный расход  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности кубанита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г					
	0,7		3,4		3,0*	
	К	Б	К	Б	К	Б
1	142	423	68	192	34	68
2	237	554	116	242	103	229
3	377	594	155	285	217	421
4	471	680	195	323	330	593
5	520	726	233	360	388	740
6	566	766	282	398	446	880
7	614	851	330	441	525	1000
8	708	937	369	468	593	1136

\* Фракция сухого измельчения.

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания кубанита, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г					
	0,7		3,4		3,0*	
	К	Б	К	Б	К	Б
0—1	100	296	230	654	102	204
	142	423	68	192	34	68
1—2	66	92	166	168	206	482
	94	131	49	49	69	161
2—3	98	28	132	148	344	578
	140	40	39	43	115	193
3—4	66	60	134	128	340	516
	94	86	39	38	113	172
4—5	34	32	130	128	172	440
	48	46	38	38	57	147
5—6	32	28	168	128	174	420
	46	40	49	38	58	140
6—7	34	60	164	146	238	360
	48	86	48	43	70	120
7—8	66	60	132	92	204	410
	94	86	39	27	68	137

\* Фракция сухого измельчения.

168—92 мкл, то для фракции сухого помола отмечается другая картина — с 204 мкл в начале опыта расход кислорода увеличивается до 578 мкл в период между 2-м и 3-м часом и затем постепенно уменьшается (табл. 80).

Сопоставим удельный расход  $O_2$  на окисление 1 г для борнита, халькозина и кубанита. Наибольшего значения этот показатель достигает в процессе бактериального выщелачивания сверхтонких фракций сухого помола халькозина и кубанита и тонкодисперсной фракции мокрого измельчения борнита (рис. 45). Общим для фракций сухого диспергирования рассматриваемых минералов является то, что пропорции между расходом  $O_2$  в контрольном и бактериальном вариантах опытов во много раз больше таковых для фракции водного измельчения, что, вероятно, связано с различной степенью их аморфизации.

По удельному расходу  $O_2$  на окисление единицы поверхности сверхтонкие фракции разного помола выравниваются по борниту, меняются местами по халькозину и ведут себя примерно так же по отношению к кубаниту (рис. 46).

Таким образом, предварительное механическое активирование борнита, халькозина и кубанита существенно увеличивает их оки-

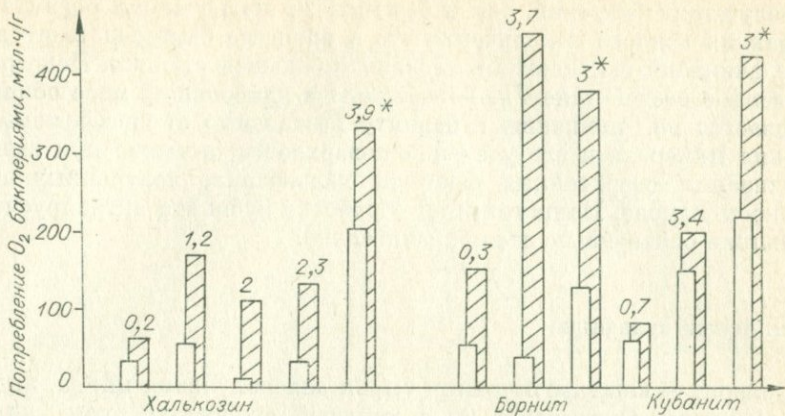


Рис. 45. Удельный расход  $O_2$  на 1 г халькозина, борнита и кубанита при их окислении.

съемность как при химическом, так и при бактериальном выщелачивании. Расход кислорода на 1 г продукта при этом зависит от величины удельной поверхности тонкодисперсных фракций, способа и времени измельчения минералов и их индивидуальных особенностей. Полученные результаты свидетельствуют о наличии зависимости между скоростью выщелачивания халькозина и удельной поверхностью и степенью аморфизации его фракций. Химическая активность тонкодисперсных продуктов сухого помола значительно выше таковой для фракций мокрого измельчения как в

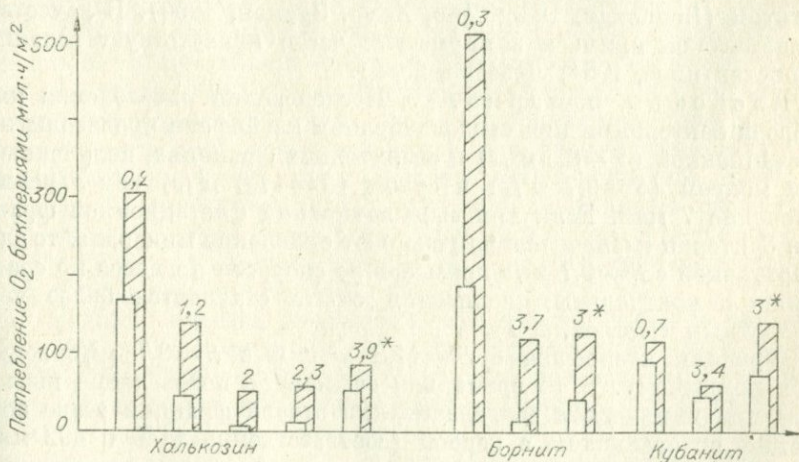


Рис. 46. Удельный расход  $O_2$  на 1 м² поверхности халькозина, борнита и кубанита при их окислении.

присутствии бактерий, так и без них, за исключением борнита, — фракция водного измельчения его в процессе бактериального выщелачивания окисляется в несколько большей степени. Непосредственное воздействие *Th. ferrooxidans* в наибольшей мере обнаруживается по отношению к борниту независимо от способа измельчения минерала и его удельной поверхности, а также при выщелачивании сверхтонких фракций халькозина, полученных при мокром помоле. Напротив, при обработке кубанита активизирующее влияние бактерий не столь значительно.

## Цинковые сульфиды

Сфалерит — важный источник сырья для получения цинка, индия и германия. Окисляется он с меньшей скоростью, чем пирит (Бочаров, Голиков, 1967; Листова, Бондаренко, 1969; Мелентьев, Иваненко, Памфилова, 1965; Эллис, 1960). С увеличением температуры константа равновесия реакций растворения его уменьшается (Орлов, 1971). Сфалериты могут существенно отличаться друг от друга по химическому составу, что связано с различной степенью изоморфного замещения в них цинка железом, кадмием, индием, германием, марганцем. Особенно значительной может быть разница в количестве железа, изоморфно входящего в структуру (Дир, Хаун, Зусман, 1966; Клиентова, Малахов, 1966; Ковалев, 1972; Константинов, 1954; Лебедев, 1954; Рамдор, 1962; Ясинская, 1951, 1953; Williams, 1965). Диапазон его концентраций в минерале 0—26%.

Модификация безжелезистая или маложелезистая называется клейофаном, а содержащая значительное его количество — марматитом (Ясинская, 1953; Дир, Хаун, Зусман, 1966). В качестве механической примеси в марматите часто присутствует галенит (Константинов, 1954; Лебедев, 1954).

Клейофан и марматит. Исследования потребления кислорода бактериями при выщелачивании клейофана проведены на флотационной ( $S=0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и сверхтонких фракциях, полученных при мокром ( $S=9,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и сухом ( $S=11,8 \text{ м}^2/\text{г}$ ) измельчении в течение 7 мин. Если при выщелачивании флотационной фракции бактерии незначительно ускоряют окисление минерала, то для сверхтонкой с  $S=9,7 \text{ м}^2/\text{г}$  превышение скорости процесса по сравнению с контрольным вариантом опыта становится более чем 20-кратным (рис. 47, а, 1).

Фракции клейофана с  $S=11,8 \text{ м}^2/\text{г}$  и с  $S=9,7 \text{ м}^2/\text{г}$  ведут себя по-разному. В то время как суммарное потребление кислорода при химическом выщелачивании второй фракции резко возрастает по сравнению с первой (соответственно 1140 и 492 мкл  $\text{O}_2$ ), в присутствии бактерий, наоборот, отмечается пятикратное уменьшение данного показателя в расчете на 1 г минерала (см. рис. 47, а, 2, 3). Возможно, это объясняется тем, что при сухом

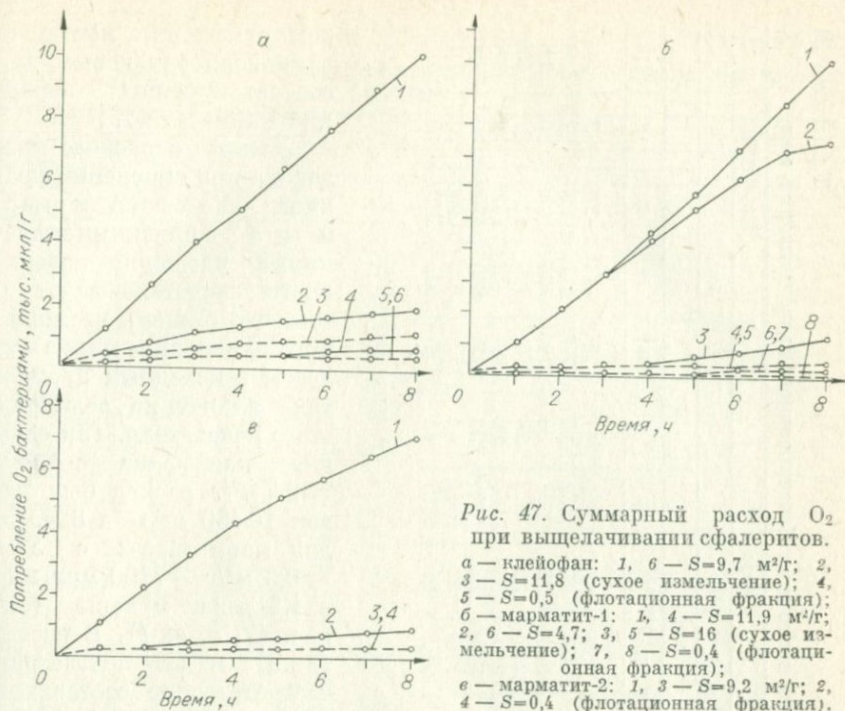


Рис. 47. Суммарный расход  $O_2$  при выщелачивании сфалеритов.  
 а — клеюфана: 1, 6 —  $S=9,7$  м<sup>2</sup>/г; 2, 3 —  $S=11,8$  (сухое измельчение); 4, 5 —  $S=0,5$  (флотационная фракция);  
 б — марматит-1: 1, 4 —  $S=11,9$  м<sup>2</sup>/г; 2, 6 —  $S=4,7$ ; 3, 5 —  $S=16$  (сухое измельчение); 7, 8 —  $S=0,4$  (флотационная фракция);  
 в — марматит-2: 1, 3 —  $S=9,2$  м<sup>2</sup>/г; 2, 4 —  $S=0,4$  (флотационная фракция).

сверхтонком измельчении частицы клеюфана покрываются железом от действия стальных мелющих тел, в результате чего непосредственный доступ бактерий к поверхности минерала ограничен. Справедливость такого объяснения, на наш взгляд, подтверждается тем, что концентрация железа в пробе клеюфана, полученной в результате мокрого измельчения, достигает 3,45% по сравнению с 0,85% во флотационной фракции. Другой причиной обсуждаемого факта, очевидно, является более сильная аморфизация клеюфана при сухом способе помола и связанное с этим уменьшение энергии кристаллической решетки. На рис. 12 а, б (кривые 2) видна гораздо большая размытость рефлексов фракции клеюфана, полученной при сухом измельчении, в области брэгговских углов 28, 47 и 56° и полное исчезновение слабых рефлексов (69 и 76°).

Сходным образом проявляют себя флотационная и сверхтонкие фракции марматита-1. Суммарный расход кислорода на бактериальное выщелачивание тех из них, которые имеют существенно разные значения удельной поверхности (4,7 и 11,9 м<sup>2</sup>/г), заметно различается — соответственно 7580 и 10 190 мкл в расчете на 1 г минерала (рис. 47, б, 1, 2). Суммарное потребление кислорода бактериями при выщелачивании как флотационной, так и сверхтонкой фракции марматита-2 (рис. 47, в) в количествен-

Суммарный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности сфалерита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Клейофан						Марматит-1						Марматит-2											
	0,5			9,7			11,8*			0,4			4,7			11,9			0,4			9,2		
	К	Б	В	К	Б	В	К	Б	В	К	Б	В	К	Б	В	К	Б	В	К	Б	В	К	Б	В
1	332	200	49	135	27	27	205	205	221	13	17	75	310	414	7	114								
2	528	322	28	273	41	62	305	305	49	49	25	472	620	515	11	241								
3	660	528	35	415	55	97	305	510	33	33	30	694	925	18	361									
4	728	664	38	528	72	143	405	710	39	39	36	928	1235	720	22	466								
5	860	924	41	666	79	130	405	710	39	39	36	1163	1550	720	30	559								
6	860	1060	44	795	84	144	405	810	52	52	39	1368	1750	820	30	640								
7	860	1256	51	930	93	158	510	810	52	52	42	1547	1960	820	33	716								
8	860	1392	51	1046	97	169	510	910	65	65	44	1613	2270	925	37	778								

\* Фракция сухого измельчения.

ном отношении примерно одинаково с таковым для соответствующих фракций марматита-1.

Данные о расходе кислорода при окислении фракций клейофана и марматита-2 с близкими значениями удельной поверхности свидетельствуют о том, что степень изоморфного замещения цинка железом в исходных продуктах влияет на величину этого показателя. Так, если для клейофана с  $S=9,7 \text{ м}^2/\text{г}$  расход был равен  $10150 \text{ мкл}$  за  $8 \text{ ч}$ , то для марматита-2 с  $S=9,2 \text{ м}^2/\text{г}$  —  $7160 \text{ мкл}$ , или в  $1,4$  раза меньше (см. рис. 47, а, в, 1). В расчете на  $1 \text{ м}^2$  эти показатели соответственно составляли  $1046$  и  $778 \text{ мкл } O_2$  (табл. 81).

Оценивая результаты манометрических исследований сфалеритов в почасовом диапазоне, следует отметить, что если для сверхтонкой фракции клейофана, полученной при мокром измельчении ( $S=9,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ), не обнаруживается четко выраженного потребления кислорода бактериями при выщелачивании этого минерала (количество кислорода, идущего на окисление клейофана в отдельные периоды времени то возрастает, то уменьшается), то для сверхтонкой фракции клейофана, полученной в процессе сухого диспергирования, в течение

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания сфалеритов, мкл

Время выщелачивания, ч	Клейофан			Марматит-1			Марматит-2	
	Фракция, $m^2/g$							
	0,5	9,7	11,8	0,4	4,7	11,9	0,4	9,2
0—1	100	1214	326	82	1040	890	124	1046
	200	125	28	205	221	75	310	114
1—2	66	1438	406	40	1110	1162	124	1174
	132	148	34	100	236	98	310	128
2—3	98	1372	408	0	1114	1268	122	1100
	196	142	34	0	237	106	305	119
3—4	66	1090	200	40	1096	1202	124	970
	132	112	17	100	233	101	310	105
4—5	132	1340	200	0	982	1318	126	850
	264	138	17	0	209	111	315	92
5—6	68	1250	160	0	1088	1500	80	750
	136	129	13	0	231	126	200	81
6—7	98	1310	166	42	840	1490	84	700
	196	135	14	105	179	125	210	76
7—8	68	1130	134	0	310	1360	124	570
	136	116	11	0	66	114	310	62

первых трех часов расход  $O_2$  увеличивается от 326 до 408 мкл, а затем все время уменьшается (к концу опыта до 134 мкл/ч). По-разному ведут себя также сверхтонкие фракции марматита-1. Если при выщелачивании фракции с  $S=4,7 m^2/g$  отмечается увеличение и стабилизация расхода  $O_2$  на протяжении первых пяти часов, а затем значительное уменьшение его — с 1088 мкл между 5-м и 6-м часом до 310 мкл в конце опыта, то при воздействии *Th. ferrooxidans* на более тонкую фракцию ( $S=11,9 m^2/g$ ) наблюдается заметное увеличение данного показателя с самого начала и лишь по окончании процесса — его незначительное снижение. Фракция марматита-2 с  $S=9,2 m^2/g$  ведет себя аналогично фракции марматита-1 с  $S=4,7 m^2/g$ , но очень отлично от фракции клейофана с близкой ей величиной удельной поверхности ( $9,7 m^2/g$ ). Если в начале опыта расход кислорода на окисление клейофана в расчете на 1 г минерала достигал 1438 мкл, а для марматита-2 — 1174 мкл, то в конце опыта он соответственно составил 1130 и 570 мкл/ч (табл. 82).

Удельный расход  $O_2$  на окисление 1 г минералов наибольший для фракций мокрого помола и клейофана и марматита ( $S=9,7$  и  $11,9 m^2/g$ ) — соответственно 1269 и 1274 мкл (рис. 48). Железо, изоморфно входящее в структуру минерала (марматита), очевид-

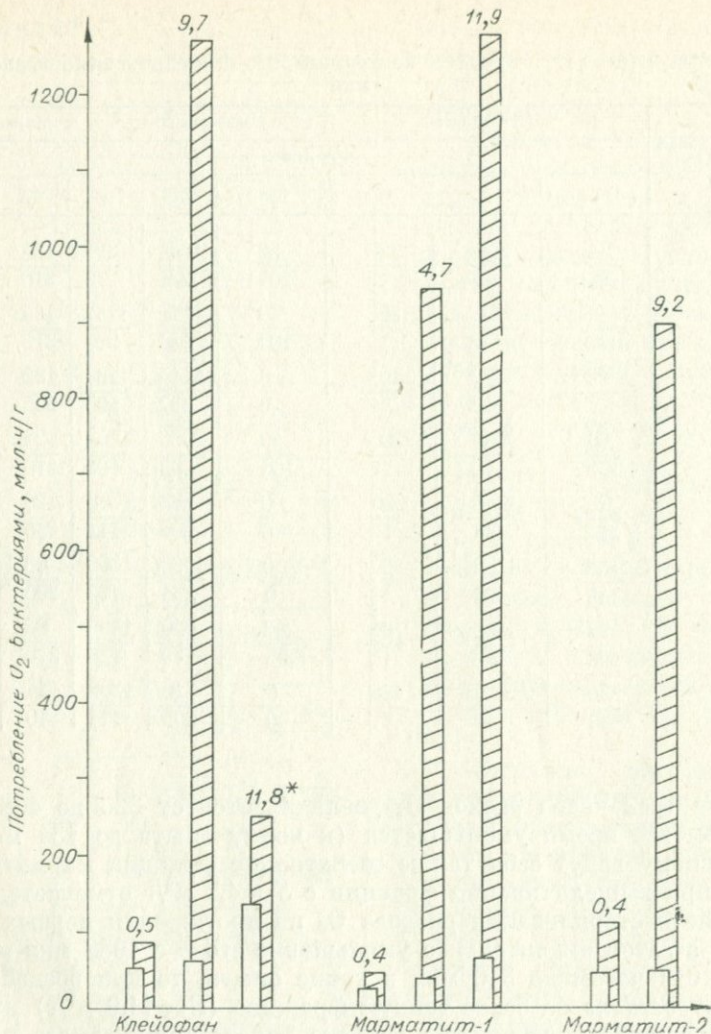


Рис. 48. Удельный расход  $O_2$  на 1 г клейофана, марматита-1 и марматита-2 при окислении.

но, замедляет скорость его окисления, что видно из гистограмм сверхтонких фракций клейофана и марматита-2 с удельной поверхностью соответственно 9,7 и 9,2 м<sup>2</sup>/г. Увеличение дисперсности марматита в том же режиме измельчения до 11,9 м<sup>2</sup>/г приводит к росту его окисляемости. Удельный расход  $O_2$  на единицу поверхности сфалеритов показан на рис. 49.

Таким образом, потребление кислорода бактериями связано с физико-химическими свойствами сфалеритов, а именно со сте-

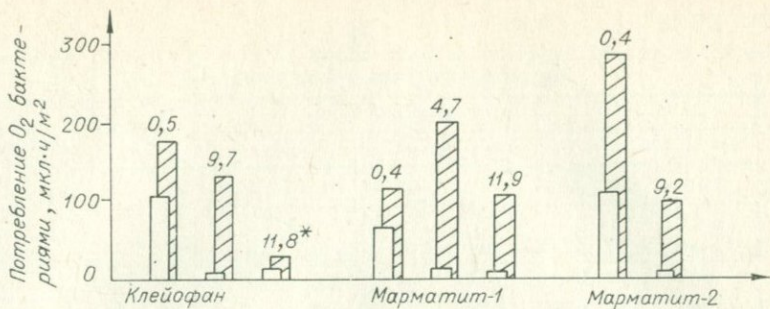


Рис. 49. Удельный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности клейофана, марматита-1 и марматита-2 при окислении.

пению изоморфного замещения цинка железом в кристаллической решетке, величиной удельной поверхности, способом диспергирования исходных продуктов.

### Сульфиды железа и мышьяка

При сверхтонком диспергировании пирита в воде даже в отсутствие дополнительного окислителя происходит окисление сульфидной серы кислородом воды (Гусев, Молчанов, 1971). В поверхностном слое пирита при этом появляется магнетит. Сульфид окисляется по уравнению реакции  $4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (Пауэр, 1971). Марказит — это ромбическая диморфная разновидность того же состава, что и пирит (Дир, Хауи, Зусман, 1966). Особенность арсенопирита — хорошая флотлируемость, в результате чего он в большом количестве переходит в концентраты, содержащие олово, золото и некоторые другие элементы. Пирротин — один из самых распространенных сульфидов в составе руд, в которых содержатся многие цветные и благородные металлы.

Так как сульфиды железа и мышьяка нередко могут очень тесно ассоциировать с ценными компонентами в гидromеталлургическом сырье, которое в связи с этим необходимо разрушать до полного раскрытия сростков, подвергая сверхтонкому измельчению, целесообразно исследовать особенности их окисления в тонкодисперсном состоянии при бактериальном выщелачивании.

Пирит, марказит и арсенопирит. По данным манометрических исследований, бактерии *Th. ferrooxidans* значительно ускоряют потребление кислорода на окисление пиритов-1 и 2, марказита и арсенопирита флотационной крупности — соответственно в 3,1; 2,2; 4,2 и 5 раз по сравнению с контролем. Еще более выражено воздействие *Th. ferrooxidans* на сверхтонкие фракции пиритов-1 и 2 — от 482 до 757 мкл  $O_2$  в час на 1 г минерала в за-

\* В исследованиях окисляемости  $\text{FeS}_2$  и  $\text{FeAsS}$  участвовал А. И. Гольбрайт.

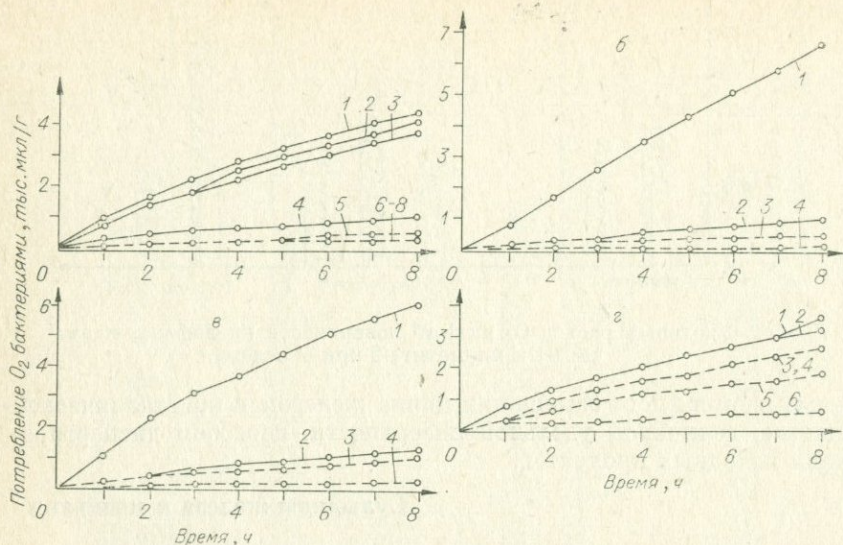


Рис. 50. Суммарный расход  $O_2$  при выщелачивании железо- и мышьяксо-держачих сульфидов.

*а* — среднекристаллический пирит: 1, 5 —  $S=7,8$  м<sup>2</sup>/г; 2, 4 —  $S=7,7$ ; 3 —  $S=4,4$ ; 6—8 —  $S=0,4$ ; 4, 4 и 7, 7; *б* — крупнокристаллический пирит: 1, 4 —  $S=4,4$  м<sup>2</sup>/г; 2, 3 —  $S=0,4$ ; *в* — марказит: 1, 3 —  $S=3,7$  м<sup>2</sup>/г; 2, 4 —  $S=0,4$ ; *г* — арсенипирит: 1, 3 —  $S=5,2$  м<sup>2</sup>/г; 2, 5 —  $S=2,9$ ; 4, 6 —  $S=0,3$ .

висимости от крупности частиц, тогда как в контрольном варианте опытов 22—61 мкл·ч/г. Бактериальное окисление сверхтонкого марказита протекало в 5,5 раза быстрее химического — соответственно 757 и 136 мкл  $O_2$ ·ч/г.

Суммарный расход  $O_2$  на окисление 1 г сверхтонких фракций среднекристаллического пирита, полученных при измельчении в течение 2, 7 и 15 мин, почти одинаков (рис. 50, *а*, 1—3). Очевидно, что 2-минутного помола в водной среде достаточно, для того чтобы в необходимой степени активировать поверхность минерала. Бактериальное окисление сверхтонкой фракции сухого помола (соответствующие кривые на рис. 50, *а* не приведены) пассивируется, и выщелачивание контрольным раствором является более активным — соответственно 1472 и 2188 мкл  $O_2$  за 8 ч. Наибольшее количество кислорода, расходуемого на единицу поверхности, приходится на фракцию с  $S=4,4$  м<sup>2</sup>/г — 877 мкл (табл. 83), а наибольший почасовой перепад на окисление 1 г минерала отмечен для фракции с  $S=7,8$  м<sup>2</sup>/г — от 846 мкл после 1-го часа до 300 мкл к окончанию опыта (табл. 84).

При бактериальном выщелачивании крупнокристаллического пирита и марказита флотационная фракция пирита окисляется в несколько меньшей степени, чем таковая марказита (рис. 50, *б*, *в*, кривые 2). Для сверхтонких фракций отмечается противоположная картина, несмотря на то, что удельная поверхность марказита

Суммарный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  среднекристаллического пирита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$									
	0,4		4,4		7,7		7,8		3,1*	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	235	625	14	172	4	25	13	103	110	121
2	390	1020	21	305	9	176	21	200	201	202
3	550	1325	21	427	9	250	34	285	313	252
4	630	1640	28	527	13	322	38	356	413	293
5	705	1875	34	627	18	384	47	417	495	334
6	780	2185	42	700	22	437	55	470	555	374
7	780	2425	42	791	26	479	59	514	645	425
8	855	2650	49	877	315	544	63	552	706	475

\* Фракция сухого измельчения.

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания среднекристаллического пирита, мкл

Время выщелачивания ч	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$									
	0,4		3,1*		4,4		7,7		7,8	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
0—1	94	250	344	376	62	756	34	734	100	846
	235	625	111	121	14	172	4	95	13	108
1—2	62	158	279	252	30	588	34	622	66	714
	155	395	90	81	7	134	4	81	8	91
2—3	64	122	346	152	0	536	0	572	98	660
	160	305	112	49	0	122	0	74	12	85
3—4	32	126	312	128	32	440	34	556	32	560
	80	315	101	41	7	100	4	72	4	72
4—5	30	94	254	128	28	440	34	470	68	480
	75	235	82	41	6	100	4	61	9	61
5—6	30	124	184	124	32	320	34	412	66	404
	75	310	59	40	7	73	4	53	8	52
6—7	0	96	280	158	0	400	34	324	30	346
	0	240	90	51	0	91	4	42	4	44
7—8	30	90	188	154	30	380	34	500	32	300
	75	225	61	50	7	86	4	65	4	38

\* Фракция сухого измельчения.

Суммарный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности крупнокристаллического пирита и марказита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Пирит				Марказит			
	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$							
	0,4		4,4		0,4		3,7	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	470	390	7	189	90	610	64	322
2	700	705	20	404	175	1230	120	624
3	940	1025	20	600	440	1665	157	854
4	1020	1330	20	798	530	2020	184	1017
5	1100	1725	20	982	610	2370	212	1205
6	1175	2050	27	1164	700	2710	240	1356
7	1175	2275	41	1329	700	3060	267	1508
8	1175	2590	41	1509	790	3340	295	1638

после измельчения оказалась заметно меньше — 3,7 по сравнению с 4,4  $\text{м}^2/\text{г}$  для пирита (см. рис. 50 б, в, кривые 1). Вероятно, это объясняется различной степенью изменения энергии кристаллической решетки минералов в процессе их аморфизации. Почасовой

Таблица 86

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания крупнокристаллического пирита и марказита, мкл

Время выщелачивания, ч	Пирит				Марказит			
	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$							
	0,4		4,4		0,4		3,7	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
0—1	$\frac{188}{470}$	$\frac{156}{390}$	$\frac{30}{7}$	$\frac{832}{189}$	$\frac{36}{90}$	$\frac{244}{610}$	$\frac{238}{64}$	$\frac{1192}{322}$
	$\frac{92}{230}$	$\frac{126}{315}$	$\frac{60}{14}$	$\frac{944}{214}$	$\frac{34}{85}$	$\frac{248}{620}$	$\frac{206}{56}$	$\frac{1118}{302}$
2—3	$\frac{96}{240}$	$\frac{128}{320}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{864}{196}$	$\frac{106}{265}$	$\frac{174}{435}$	$\frac{136}{37}$	$\frac{852}{230}$
	$\frac{32}{80}$	$\frac{122}{305}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{872}{198}$	$\frac{36}{90}$	$\frac{142}{355}$	$\frac{102}{27}$	$\frac{602}{163}$
4—5	$\frac{32}{80}$	$\frac{158}{395}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{810}{184}$	$\frac{32}{80}$	$\frac{140}{350}$	$\frac{102}{27}$	$\frac{696}{188}$
	$\frac{30}{75}$	$\frac{130}{325}$	$\frac{30}{7}$	$\frac{800}{182}$	$\frac{36}{90}$	$\frac{136}{340}$	$\frac{104}{28}$	$\frac{560}{151}$
6—7	$\frac{0}{0}$	$\frac{90}{225}$	$\frac{60}{14}$	$\frac{730}{165}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{140}{350}$	$\frac{101}{27}$	$\frac{560}{151}$
	$\frac{0}{0}$	$\frac{126}{315}$	$\frac{0}{0}$	$\frac{790}{179}$	$\frac{36}{90}$	$\frac{112}{280}$	$\frac{102}{27}$	$\frac{480}{130}$

расход  $O_2$  на окисление единицы поверхности сверхтонких фракций за 8 ч составил 1509 и 1638 мкл соответственно для крупнокристаллического пирита и марказита (табл. 85). Наибольший почасовой перепад в количестве  $O_2$ , израсходованного на окисление 1 г минералов, отмечен для сверхтонкой фракции марказита — от 1192 мкл через час выщелачивания до 480 мкл к концу опыта по сравнению с 944—790 мкл для крупнокристаллического пирита (табл. 86).

Интересно также отметить, что по-разному проявляют себя и сверхтонкие фракции средне- и крупнокристаллического пиритов, имеющих одинаковую удельную поверхность — 4,40 м<sup>2</sup>/г. Если для первого удельный расход  $O_2$  на контрольное и бактериальное выщелачивание был приблизительно 27 и 482 мкл на 1 г минерала в час, то для второго — соответственно 22 и 830 мкл. Очевидно, генетические особенности минерала в сильной степени связаны с его химической активностью. Заметны и различия в почасовом расходе кислорода при бактериальном выщелачивании названных минералов. Наиболее активно начинает разрушаться тонкодисперсная фракция марказита — 1192 мкл  $O_2$  на окисление 1 г по сравнению с 832 мкл (пирит) в течение 1-го часа. Однако через 4 ч этот показатель для марказита становится меньше, чем для пирита, что сохраняется до конца опыта. Бактериальное воздействие на сверхтонкие фракции способствует увеличению их окисляемости по сравнению с флотационными для пирита-1 в 3,6—4 раза, для пирита-2 — в 6,4, для марказита — в 4,5 раза.

При выщелачивании арсенопирита сверхтонкое измельчение сильнее сказывалось на химическом, чем на бактериальном процессе. Суммарный расход  $O_2$  на 1 г в присутствии *Th. ferrooxidans* при обработке сверхтонкой фракции составил за 8 ч всего 1735 мкл по сравнению с 1400 мкл для флотационной фракции (рис. 50, г, I, 4). В расчете на 1 м<sup>2</sup> этот показатель при выщелачивании арсенопирита с  $S=2,9$  и 5,2 м<sup>2</sup>/г колебался от 552 до 334 мкл за тот же период (табл. 87). Почасовой перепад в количестве  $O_2$ ,

Таблица 87

Суммарный расход  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности арсенопирита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г					
	0,3		2,9		5,2	
	К	Б	К	Б	К	Б
1	533	667	75	148	45	81
2	533	1320	132	223	89	122
3	667	2000	169	285	124	157
4	667	2520	198	353	153	181
5	800	3187	236	396	181	217
6	933	3593	264	458	203	251
7	933	4113	301	514	231	293
8	933	4667	310	552	254	334

израсходованного на окисление 1 г минерала, несколько больше для фракции с  $S=2,9 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 88). Удельный расход кислорода на выщелачивание пиритов-1 и 2 был равен 482—757 мкл/ч на 1 г минерала в бактериальном варианте опыта и всего 22—61 мкл·ч/г в контрольном варианте (рис. 51). Сверхтонкий марказит окисляется в присутствии *Th. ferrooxidans* в 5,5 раза быстрее, чем без них (соответственно 757 и 136 мкл  $\text{O}_2$ ·ч/г). Если в отношении флотационной фракции арсенопирита бактерии проявляют себя активно (175 мкл  $\text{O}_2$ ·ч/г по сравнению с 35 мкл в контрольном варианте опыта), то для фракций сверхтонкого помола разница мала. При выщелачивании фракций данного минерала с  $S=2,9$  и  $5,2 \text{ м}^2/\text{г}$  среднечасовые скорости процесса в присутствии бактерий были 200 и 216 мкл  $\text{O}_2$ ·ч/г против 112 и 165 мкл в химическом контроле. Таким образом, скорость химического окисления арсенопирита сверхтонкого измельчения по сравнению с флотационной фракцией возрастает в 3,2—4,7 раза, тогда как в бактериальном варианте — всего в 1,1—1,2 раза. Наибольший почасовой перепад в расходе кислорода на 1 г минерала отмечен для фракции 2-минутного водного измельчения с удельной поверхностью  $2,9 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Различную устойчивость сверхтонких фракций арсенопирита к химическому и бактериальному воздействию можно, вероятно,

Таблица 88

Почасовой расход  $\text{O}_2$  в процессе бактериального выщелачивания арсенопирита, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$					
	0,3		2,9		5,2	
	К	Б	К	Б	К	Б
0—1	160	200	217	431	235	422
	533	667	75	148	45	81
1—2	0	196	165	215	228	214
	0	653	57	74	44	41
2—3	40	204	108	180	183	183
	433	680	37	62	35	35
3—4	0	156	82	199	148	128
	0	520	28	69	28	25
4—5	40	200	110	123	146	183
	133	667	38	42	28	35
5—6	40	122	82	181	117	178
	133	407	28	63	22	34
6—7	0	156	107	162	146	215
	0	520	37	56	28	41
7—8	0	166	28	110	119	212
	0	553	10	38	23	41

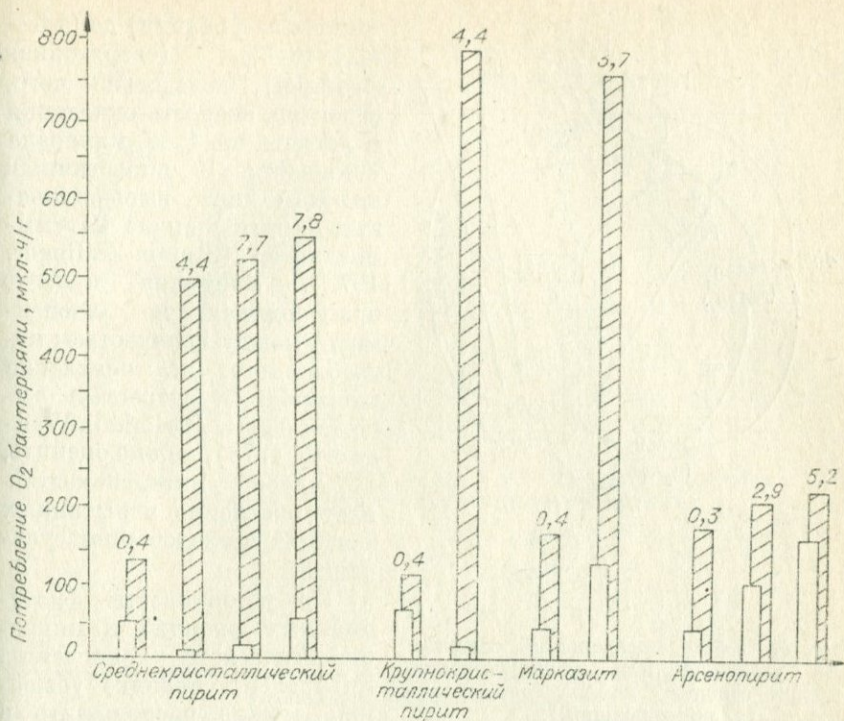


Рис. 51. Удельный расход O<sub>2</sub> на 1 г пиритов, марказита и арсенопирита при окислении.

объяснить неодинаковым химизмом окислительных процессов (Камалов и др., 1973; Кулебакин и др., 1974). Продукты окисления арсенопирита весьма многообразны (рис. 52). Поскольку опыты проводились при  $pH=2,5$ , гидроокислы железа, которые образуются согласно уравнениям 6, 7, 8 и 12 преимущественно в бактериальных вариантах, оседают на частицах минерала и ухудшают доступ к ним кислорода и растворителя. В результате увеличивающихся диффузионных сопротивлений прирост скорости выщелачивания в бактериальных вариантах по мере измельчения уменьшается. Скорость окисления минералов не является только функцией поверхности. Как видно из рис. 53, с увеличением площади, занимаемой 1 г минерала, и соответственно с уменьшением величины частиц скорость химического и микробиологического окисления в расчете на 1 м<sup>2</sup> поверхности падает. По-видимому, интенсивность окисления в большей степени зависит от числа бактериальных клеток. В наших опытах при постоянной концентрации их  $10^6$  в 1 мл и плотности пульпы 1 : 50 поверхности минерала, находящегося в контакте с клетками, по отношению к общей площади сульфида уменьшились от  $(3,0-4,0) \cdot 10^{-2}$  (фло-

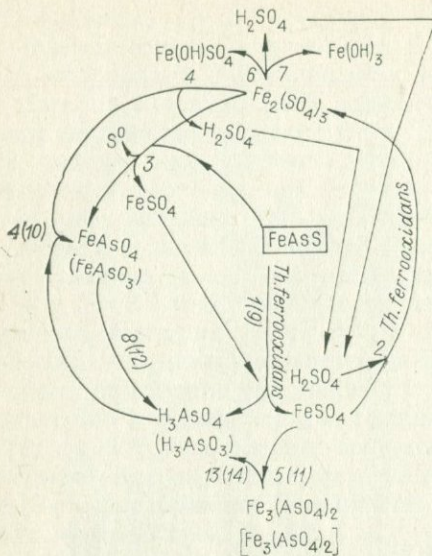
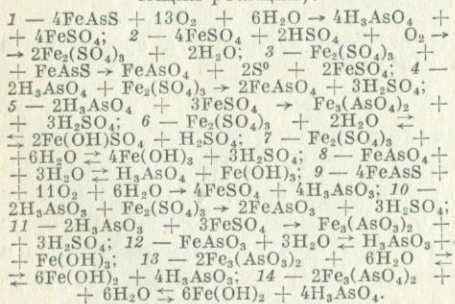


Рис. 52. Схема превращений соединений мышьяка при выщелачивании (цифры означают номера соответствующих реакций).



бактериального выщелачивания

Суммарный расход  $\text{O}_2$  в присутствии *Th. ferrooxidans* превышает таковой в контрольном варианте опытов только в течение двух первых часов для фракций мокрого и сухого измельчения с  $S=1,9$  и  $5,2 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно, и в течение 1-го часа для фракции мокрого помола с  $S=3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако это превышение очень незначительно (табл. 89). Вероятно, окислительные условия опытов (исходный  $\text{pH}=2,5$ , концентрация  $\text{Fe}^{3+}=9, \text{ г/л}$ ) неподходящи для бактериального выщелачивания данного минерала. В то же время следует отметить, что абсолютные значения суммарного расхода  $\text{O}_2$  на окисление 1 г пирротина сравнительно

тационная фракция) до  $(1,6-4,2) \cdot 10^{-3} \%$  (сверхтонкая фракция), вследствие чего, вероятно, скорость окисления в расчете на  $1 \text{ м}^2$  минерала снижается. К аналогичным выводам при выщелачивании пирита пришла Штумм-Золлингер (Stumm-Zollinger, 1972). Учитывая прямую пропорциональную зависимость между количеством потребленного на окисление кислорода и скоростью выщелачивания (Brimhall, Wadsworth, 1973), можно оценить, с какой интенсивностью идет окисление испытанных в наших исследованиях сульфидов.

По устойчивости флотационных фракций к микробиологическому окислению минералы в порядке убывания можно расположить в следующий ряд: пирит-1 — пирит-2 — марказит — арсенопирит. Для сверхтонких фракций последовательность ряда другая — в контрольном варианте: арсенопирит — марказит — пириты, в бактериальном: арсенопирит — пирит-1 — пирит-2 — марказит.

Пирротин. В отличие от ранее рассмотренных сульфидов пирротин в процессе

ведет себя малоактивно. В течение двух первых часов для фракций мокрого и сухого измельчения с  $S=1,9$  и  $5,2 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно, и в течение 1-го часа для фракции мокрого помола с  $S=3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако это превышение очень незначительно (табл. 89). Вероятно, окислительные условия опытов (исходный  $\text{pH}=2,5$ , концентрация  $\text{Fe}^{3+}=9, \text{ г/л}$ ) неподходящи для бактериального выщелачивания данного минерала. В то же время следует отметить, что абсолютные значения суммарного расхода  $\text{O}_2$  на окисление 1 г пирротина сравнительно

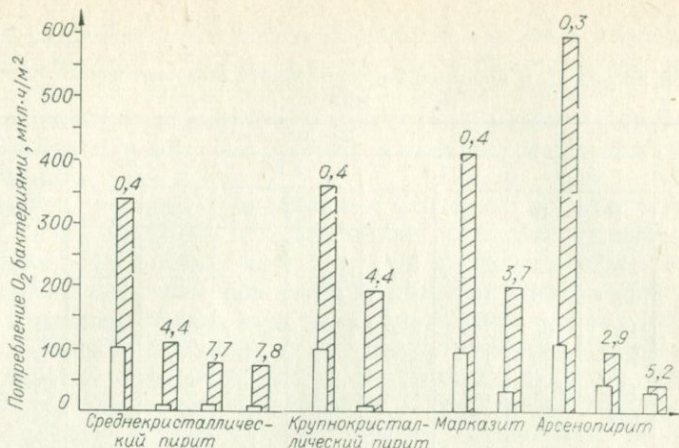


Рис. 53. Удельный расход  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности пиритов, марказита и арсенопирита при их окислении.

Таблица 89

Суммарный расход  $O_2$  на 1 г и 1 м<sup>2</sup> поверхности пирротина в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г									
	0,2		1,9		3,0		4,2		5,1*	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	176	176	272	363	395	406	470	411	490	700
	880	880	143	191	132	135	112	98	96	137
2	316	280	520	587	667	660	794	641	980	1016
	1580	1400	273	309	222	220	189	152	192	199
3	420	384	847	723	881	860	1059	826	1540	1224
	2100	1920	446	380	294	286	252	197	302	240
4	492	456	956	947	1153	1104	1321	1082	2068	1364
	2460	2280	503	498	384	368	314	258	405	267
5	596	526	1121	1086	1424	1285	1677	1248	2440	1502
	2980	2630	590	571	475	428	399	297	478	294
6	628	596	1394	1278	1730	1540	2029	1508	3000	1644
	3140	2970	733	672	577	513	483	359	588	322
7	664	666	1638	1477	1975	798	2323	1735	3400	1820
	3320	3330	862	777	659	599	553	413	667	357
8	700	736	1851	1639	2215	1958	2584	1901	3846	2000
	3500	3680	974	863	738	653	615	453	754	392

\* Фракция сухого измельчения.

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания пирротина, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г									
	0,2		1,9		3,0		4,2		5,1*	
	К	В	К	В	К	В	К	В	К	В
0—1	176	176	272	363	395	406	470	411	490	700
	880	880	143	191	132	135	112	98	96	137
1—2	140	104	247	224	272	254	324	230	490	316
	700	520	130	118	91	85	77	55	96	62
2—3	104	104	327	135	214	199	265	185	560	208
	520	520	172	71	71	66	63	44	110	41
3—4	72	72	108	224	272	244	262	256	528	140
	360	360	57	118	91	81	62	61	103	27
4—5	104	70	165	139	270	181	356	165	372	138
	520	350	87	73	90	60	85	39	73	27
5—6	32	70	272	192	306	254	352	260	560	142
	160	350	143	101	102	85	84	62	110	28
6—7	36	70	244	199	246	258	294	228	400	176
	180	350	128	105	82	86	70	54	78	34
7—8	36	70	214	162	240	160	262	165	446	180
	180	350	112	85	80	53	62	39	87	35

\* Фракция сухого измельчения.

невелики и в химическом варианте выщелачивания наиболее существенны только для фракции сухого измельчения — 3846 мкл за 8 ч. То, что почасовые перепады расхода  $O_2$  на окисление всех сверхтонких фракций в бактериальных вариантах опытов значительно превосходят таковые в контрольных вариантах, свидетельствует о пассивировании пирротинном деятельности *Th. ferrooxidans* (табл. 90). Очевидно, при планировании последующих исследований воздействия бактерий на пирротин следует учитывать необходимость выбора более подходящих для эффективного протекания процесса условий по рН и концентрации  $Fe^{3+}$  в выщелачивающих растворах.

Таким образом, бактериальное и химическое выщелачивание тонкодисперсных фракций пиритов, марказита и арсенопирита, удельная поверхность которых на порядок и больше превосходит таковую флотационных фракций, протекает очень активно по отношению к пириту и марказиту. Величина окисления пирита связана с его генетическими особенностями. Структура кристаллической решетки также заметно влияет на этот показатель — при одинаковом химическом составе марказит (ромби-

ческая сингония) окисляется несколько активнее пирита (кубическая сингония), особенно в начале выщелачивания, несмотря на то, что удельная поверхность первого меньше. С ростом дисперсности арсенопирита и пирротина увеличивается их химическая активность, но в гораздо меньшей мере, чем у пирита и марказита.

Непосредственное воздействие бактерий на скорость окисления флотационных и сверхтонких фракций сульфидов значительное (10-кратное и более) при выщелачивании пирита и марказита, заметно меньше при выщелачивании арсенопирита (что, вероятно, объясняется большей сложностью его окисления) и практически не имеет места для пирротина. Различие рядов устойчивости флотационных и сверхтонких фракций минералов к микробиологическому окислению обусловлено степенью диспергируемости и аморфизации при их измельчении в планетарной мельнице.

#### Сульфиды висмута, никеля, свинца и молибдена

Висмутин относится к сравнительно мало распространенным минералам (Горжевский, 1955; Рамдор, 1962). Он растворяется в  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , в солевых растворах хлористых меди и железа в присутствии комплексообразователей. В растворы извлекается до 98,5—100% висмута (Азербайева, Салибаев, Татибаев, 1972). Изучение характера изменений кристаллической структуры этого минерала при сверхтонком измельчении и под воздействием тионовых бактерий на тонкодисперсные фракции раньше не проводилось. Также единичны исследования и по бактериальному выщелачиванию флотационных фракций висмутосодержащих продуктов (Mizoguchi e. a., 1970; Батырбекова, 1973).

Пентландит является одним из источников получения никеля и распространен на ряде месторождений (Горжевский, 1955). *Th. ferrooxidans* окисляют этот минерал и содержащие его руды (Ляликова, 1968; Dutrizac, McDonald, 1974), однако изучения характера воздействия бактерий на механически активированные фракции до сих пор не проводилось. Между тем это представляет определенный интерес для выяснения механизма бактериального выщелачивания никеля, так как пентландит зачастую тесно сростается с другими сульфидами, например пирротинами, и для более полного извлечения элемента из содержащих его руд необходимо максимальное раскрытие сростков, что возможно только при тонком измельчении.

Галенит — один из важнейших источников получения свинца — относится к активно окисляющимся сульфидам (Дир, Хауи, Зусман, 1966; Лебедев, 1954; Листова, Бондаренко, 1969; Рамдор, 1962; Хитаров, Козинцева, 1962). Очень часто галениты содержат сурьму, мышьяк, висмут, серебро, но не в кристалли-

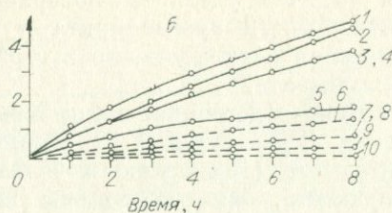
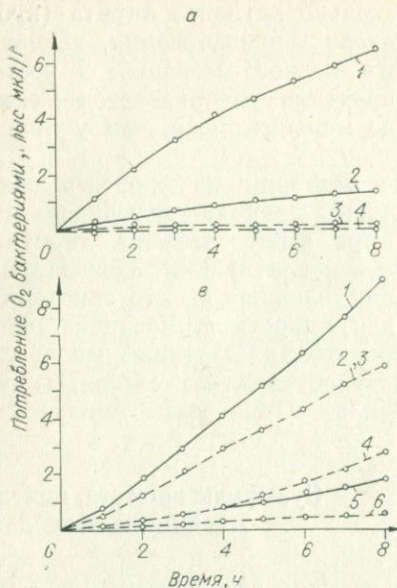


Рис. 54. Суммарный расход  $O_2$  при выщелачивании сульфидов  $Bi$ ,  $Ni$  и  $Pb$ .

а — висмутин: 1, 3 —  $S=2,4$  м<sup>2</sup>/г; 2, 4 —  $S=0,8$  (флотационная фракция); б — пентландит: 1, 4 —  $S=3,7$  м<sup>2</sup>/г; 2, 3 —  $S=3,8$  (сухое измельчение); 5, 6 —  $S=0,5$  (флотационная фракция); в — галенит: 1, 6 —  $S=3,3$  м<sup>2</sup>/г; 2, 7 —  $S=1,5$  (сухое измельчение); 3, 9 —  $S=2,5$ ; 4, 8 —  $S=4,3$ ; 5, 10 —  $S=0,6$  (флотационная фракция).

ческой решетке, а в виде микроскопических включений других минералов (Нестерова, 1958).

**Висмутин.** Результаты манометрических исследований свидетельствуют о том, что в среде сернокислого окисного железа ( $Fe^{3+}=9$  г/л,  $pH=2,5$ ) окисления флотационной и сверхтонкой фракции висмутина не происходит. *Th. ferrooxidans* активизируют процесс выщелачивания

в указанных условиях. Так, при обработке флотационной фракции за 8 ч на окисление 1 г минерала израсходовано 1320 мкл  $O_2$  (рис. 54, а, 2). Скорость выщелачивания резко возрастает при воздействии бактерий на сверхтонкую фракцию. Суммарный расход кислорода в конце опыта составил 6410 мкл на 1 г висмутина, при этом уже за 1-й час эта величина равнялась 1058 мкл (см. рис. 54, а, 1). В расчете на единицу поверхности на окисление фракций с  $S=0,8$  и  $2,4$  м<sup>2</sup>/г за период опыта израсходовано соответственно 1650 и 2671 мкл  $O_2$  (табл. 91). Почасовое потребление кислорода значительно в бактериальном варианте опыта и для флотационной и для тонкодисперсной фракций

Таблица 91  
Суммарный расход  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности висмутина в бактериальном варианте выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г	
	0,8	2,4
1	327	441
2	620	927
3	825	1317
4	1035	1667
5	1200	1958
6	1357	2225
7	1527	2434
8	1650	2671

Примечание. В контрольном варианте опытов суммарный расход  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности для фракции 0,8 м<sup>2</sup>/г составил 42 мкл, для фракции 2,4 м<sup>2</sup>/г — 38 мкл.

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания висмутита, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г			
	0,8		2,4	
	К	Б	К	Б
0—1	34	262	92	1058
	42	327	38	441
1—2	0	234	0	1166
	0	292	0	486
2—3	0	164	0	936
	0	205	0	390
3—4	0	168	0	842
	0	210	0	351
4—5	0	132	0	698
	0	165	0	291
5—6	0	126	0	640
	0	157	0	267
6—7	0	136	0	502
	0	170	0	209
7—8	0	98	0	568
	0	122	0	237

(табл. 92). К концу 8-часового периода кислорода расходуется в 2—2,5 раза меньше, чем вначале. Значит, часть висмутита в результате воздействия бактериального раствора разрушилась.

Пентландит. Присутствие бактерий в растворах при обработке флотационной и тонкодисперсной фракции, полученной после измельчения в воде, существенно ускоряет выщелачивание пентландита. Так, на окисление 1 г через 8 ч израсходовано  $O_2$  для первой 1820, а для второй — 8950 мкл, что соответственно в 3,2 и в 3,3 раза больше, чем в контрольных вариантах опытов (рис. 54, б, 1, 4—6). Таким образом, окисление механически активированной фракции протекает значительно эффективнее. Максимальная химическая активность отмечается для тонкодисперсной фракции сухого помола — 5840 мкл  $O_2$  за 8 ч по сравнению с 2760 мкл для фракции водного помола, хотя удельные поверхности их почти одинаковы. Бактерии ускоряют окисление фракции пентландита мокрого измельчения почти в 5 раз, фракция же сухого помола и в бактериальном, и в контрольном варианте выщелачивается одинаково (см. рис. 54, б, 2, 3). Суммарный расход  $O_2$  на окисление единицы поверхности составил для сверхтонких фракций мокрого и сухого измельчения соответственно 2418 и 1547 мкл (табл. 93). Анализ почасового расхода кислорода также свидетельствует о различном поведении этих продуктов. Для первого этот

Суммарный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности пентландита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$					
	0,5		3,7		3,8*	
	К	Б	К	Б	К	Б
1	240	300	37	192	141	141
2	356	536	92	503	337	337
3	592	1072	147	804	547	541
4	656	1552	230	1113	759	737
5	832	2040	332	1397	931	917
6	1012	2560	461	1730	1142	1121
7	1064	3092	580	2065	1368	1342
8	1132	3640	746	2418	1536	1547

\* Фракция сухого измельчения.

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания пентландита, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, $\text{м}^2/\text{г}$					
	0,5		3,7		3,8*	
	К	Б	К	Б	К	Б
0—1	120	150	136	712	536	536
	240	300	37	192	141	141
1—2	58	118	204	1148	744	744
	116	236	55	310	196	196
2—3	118	268	204	1116	800	776
	236	536	55	302	210	204
3—4	32	240	308	1144	804	744
	64	480	83	309	211	196
4—5	88	244	378	1050	656	684
	176	488	102	284	173	180
5—6	90	260	476	1230	800	776
	180	520	129	332	210	204
6—7	26	266	442	1240	860	840
	52	532	119	335	226	221
7—8	34	274	612	1310	640	780
	68	548	165	354	168	205

\* Фракция сухого измельчения.

показатель от начала до конца опыта непрерывно увеличивается (от 136 до 612 мкл в контроле и от 712 до 1340 мкл  $O_2$  на 1 г в бактериальном варианте), для второго он остается почти на одном уровне (табл. 94).

Галенит. Бактерии *Th. ferrooxidans* значительно ускоряют окисление галенита, что видно на примере даже флотационной фракции. В конце 8-часового опыта на окисление 1 г минерала израсходовано 1738 мкл  $O_2$  по сравнению с 60 мкл в контрольном варианте. Окисляемость галенита серноокислым раствором железа по мере увеличения степени разрушения кристаллической решетки возрастает и достигает 1322 мкл кислорода для фракции 15-минутного мокрого помола. Бактерии в несколько раз ускоряют процесс. Сверхтонкая фракция с  $S=3,3$  м<sup>2</sup>/г окисляется в расчете на 1 г минерала примерно с такой же активностью, как и фракция «сухого» диспергирования с  $S=1,5$  м<sup>2</sup>/г (рис. 54, в, 1, 2), а в расчете на 1 м<sup>2</sup> — в 2 раза сильнее (табл. 95). Максимальный почасовой расход  $O_2$  при бактериальном выщелачивании отмечается для тонкодисперсной фракции с  $S=3,3$  м<sup>2</sup>/г — 1036 мкл на 1 г минерала в течение 1-го часа (табл. 96). По окончании эксперимента этот показатель уменьшается до 500 мкл.

Сопоставление висмутита, пентландита и галенита по удельному расходу  $O_2$  на окисление 1 г за усредненный час (рис. 55) указывает на широкий размах вариаций этого показателя для минералов — от 177 до 228 мкл для флотационной крупности и от 470 до 1115 мкл для сверхтонких. При этом продукты сухого измельчения пентландита и галенита ведут себя по-разному по отношению к соответствующим продуктам мокрого помола и в бактериальных, и в контрольных вариантах опытов. Особенности поведения рассматриваемых минералов видны и при сопоставлении их по удельному расходу  $O_2$  на единицу поверхности (рис. 56). В частности, сверхтонкая фракция сухого измельчения галенита

Таблица 95

Суммарный расход  $O_2$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности галенита в процессе бактериального выщелачивания, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г									
	0,6		2,5		4,3		3,3		1,5*	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
1	50	620	48	304	16	133	30	313	55	413
2	50	1170	48	507	39	248	100	515	83	853
3	100	1583	74	711	63	363	160	727	137	1240
4	100	2000	74	890	87	476	216	885	248	1597
5	100	2200	86	1032	103	563	261	1033	273	2000
6	100	2470	86	1199	111	677	300	1170	329	2324
7	100	2683	86	1345	127	772	341	1303	431	2720
8	100	2897	86	1504	159	856	401	1454	467	3080

\* Фракция сухого измельчения.

Почасовой расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания галенита, мкл

Время выщелачивания, ч	Фракция, м <sup>2</sup> /г									
	0,5		2,5		4,3		3,3		1,5	
	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б	К	Б
0—1	30	372	120	760	68	574	98	1036	82	620
	50	620	48	304	16	133	30	314	55	413
1—2	0	330	0	508	100	494	232	664	42	660
	0	550	0	203	23	115	70	201	28	440
2—3	30	248	64	610	104	492	198	700	82	580
	50	413	26	204	24	114	60	212	55	387
3—4	0	250	0	448	102	490	186	522	166	536
	0	417	0	179	24	114	56	158	111	357
4—5	0	120	30	354	70	370	146	488	38	604
	0	200	12	142	16	86	44	148	25	403
5—6	0	162	0	418	34	490	130	450	84	486
	0	270	0	167	8	114	39	136	56	324
6—7	0	128	0	364	70	410	134	440	126	594
	0	213	0	146	16	95	41	133	84	396
7—8	0	128	0	397	136	360	197	500	80	540
	0	213	0	159	32	84	60	151	53	360

\* Фракция сухого измельчения.

значительно превосходит по этому показателю фракции мокрого помола.

Молибденит. По сравнению со всеми ранее рассмотренными сульфидами молибденит, несмотря на большую удельную поверхность сверхтонкой фракции (9,1 м<sup>2</sup>/г), окисляется *Th. ferrooxidans* очень слабо. Фракция флотационной крупности в условиях наших опытов вообще не поддается воздействию бактерий. Суммарный расход  $O_2$  на окисление 1 г этого минерала за 8 ч составляет всего 314 мкл (табл. 97). Химическое же выщелачивание практически отсутствует.

Резюмируя результаты по бактериальному окислению сульфидов, следует отметить, что зависимость между их окислительной активностью и удельной поверхностью при воздействии *Th. ferrooxidans* проявляется по разному. Так, для пирита, талнахита и халькозина достаточно 2-минутного помола, чтобы они могли активно окисляться тионовыми бактериями. Это можно отнести и к галениту, хотя и в меньшей мере. Для халькопирита режим измельчения оптимален между 2-й и 7-й минутами, а для арсенопирита характерно то, что скорость окисления флотационной и сверхтонких фракций почти одинакова, вследствие чего необходи-

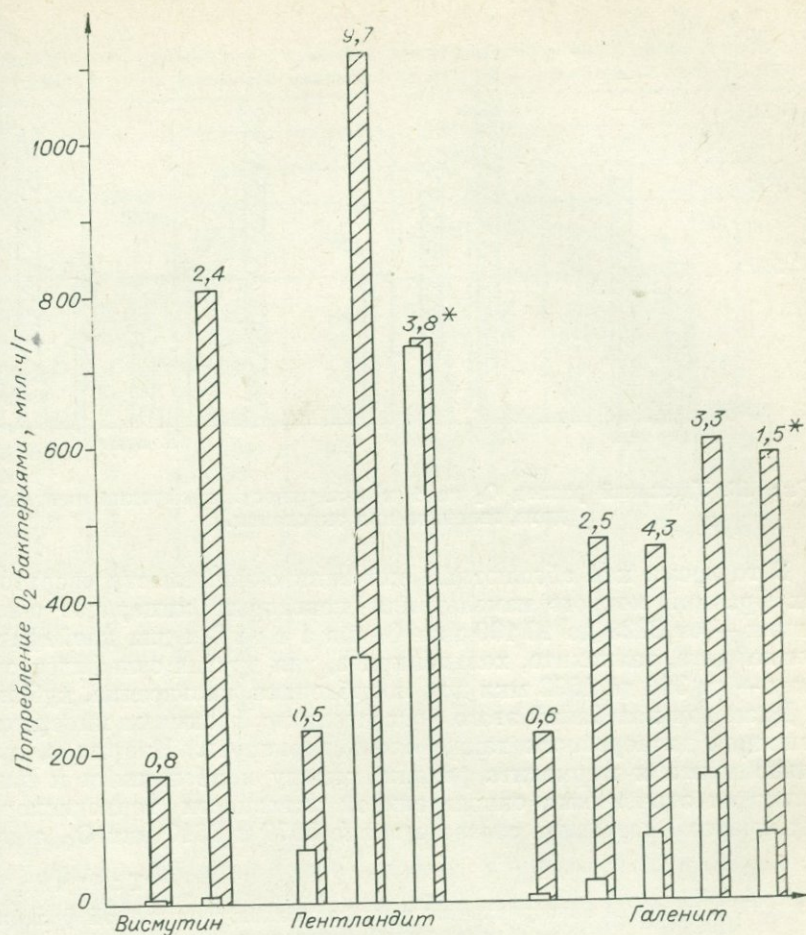


Рис. 55. Удельный расход O<sub>2</sub> на 1 г висмутита, пентландита и галенита при окислении.

мость в доведении этого минерала до тонкодисперсного состояния, очевидно, отпадает (табл. 98). Некоторые сульфиды активно окисляются бактериями — хазлеводит, пентландит, галенит, арсенопирит, марказит, висмутин, борнит, пирит (диапазон суммарного расхода O<sub>2</sub> для них от 3180 до 1060 мкл — минералы перечислены в порядке уменьшения окислительной активности), для других этот показатель имеет промежуточное значение (732—908 мкл O<sub>2</sub> для талнахита и марматита-2), а для третьих возрастает от 0 (молибденит) до 492 мкл (халькозин) (табл. 98 и 99). Если для некоторых сульфидов по мере увеличения дисперсности окисляемость не возрастает, то для марматита она непрерывно повышается.

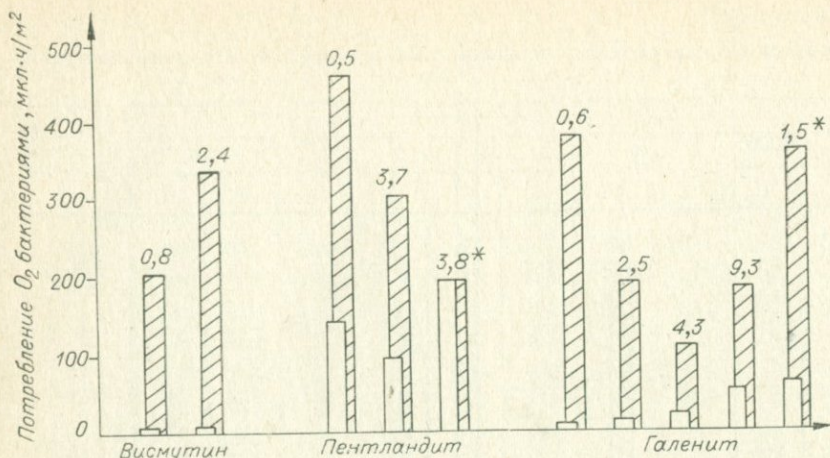


Рис. 56. Удельный расход  $O_2$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности висмутина, пентландита, галенита при окислении.

В то время как абсолютные значения окисляемости сверхтонких фракций мокрого измельчения некоторых минералов очень велики — от 8223 до 10 190 мкл  $O_2$  на 1 г за 8 ч для клейофана, пентландита, талнахита, халькопирита, для других сульфидов они малы — от 314 до 1592 мкл для молибденита, халькозина, кубанита. Диапазон колебаний этого показателя по фракциям минералов различной дисперсности также очень варьирует. Например, для халькопирита и марматита разница между наибольшими и наименьшими значениями окислительной активности тонкодисперсных фракций составила соответственно 5977 и 2610 мкл  $O_2$ , а для

Таблица 97

Расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания сверхтонкой фракции ( $S=9,1 \text{ м}^2/\text{г}$ ) молибденита, мкл

Время выщелачивания, ч	Суммарный расход $O_2$ , вариант Б		Время выщелачивания, ч	Почасовой расход $O_2$			
				К		Б	
	на 1 г	на $1 \text{ м}^2$		на 1 г	на $1 \text{ м}^2$	на 1 г	на $1 \text{ м}^2$
1	164	18,0	1	30	3,2	164,0	18,0
2	240	26,3	2	0	0	76,0	8,3
3	240	26,3	3	0	0	0	0
4	240	26,3	4	0	0	0	0
5	240	26,3	5	0	0	0	0
6	276	30,3	6	0	0	36,0	3,9
7	314	34,5	7	0	0	38,0	4,1
8	314	34,5	8	0	0	0	0

Примечание. В контрольном варианте опытов суммарный расход  $O_2$  на 1 г минерала составил 30 мкл, на  $1 \text{ м}^2$  поверхности — 3,2 мкл.

Окисляемость сульфидов в процессе бактериального выщелачивания в зависимости от их удельной поверхности ( $O_2$  на 1 г минерала за 8 ч), мкл

Минерал	Вариант опыта	Фракция							
		флотационная		сверхтонкого помола в воде, мин					
				2		7		15	
		расход $O_2$	S	расход $O_2$	S	расход $O_2$	S	расход $O_2$	S
Пирит	К	342	0,4	214	4,4	238	7,7	492	7,8
	Б	1060	0,4	3860	4,4	4190	7,7	4310	7,8
Арсенопирит	К	280	0,3	901	2,9	He	5,1	1322	5,2
	Б	1400	0,3	1602	2,9	опр.	5,1	1735	5,2
Марма-тит	К	204	0,4	306	4,7	»	7,6	527	11,9
	Б	364	0,4	7580	4,7	»	7,6	10 190	11,9
Халькопирит	К	732	0,6	82	4,2	304	5,6	822	7,7
	Б	652	0,6	2246	4,2	7475	5,6	8223	7,7
Талнахит	К	100	0,4	600	2,5	819	3,6	1499	4,6
	Б	732	0,4	7778	2,5	8775	3,6	8971	4,6
Халькозин	К	274	0,2	438	1,2	60	2,0	265	2,3
	Б	492	0,2	1360	1,2	893	2,0	1068	2,3
Галенит	К	60	0,6	214	2,5	684	4,3	1322	3,3
	Б	1738	0,6	3760	2,5	3860	4,3	4800	3,3

Примечание. S — удельная поверхность,  $m^2/g$ .

талнахита и арсенопирита — 1193 и 133 мкл. Поведение тонкодисперсных фракций сухого помола в процессе бактериального выщелачивания отличается от такового для продуктов мокрого измельчения, в значительной мере будучи обусловлено физико-химическими особенностями сульфидов. Так, если суммарный расход  $O_2$  на окисление 1 г фракций сухого измельчения для халькозина и кубанита соответственно в 2 и 2,1 раза больше, чем для фракций мокрого помола, то для халькопирита, пентландита и клейофана этот показатель значительно меньше — соответственно 67, 66 и около 20%. Что касается борнита и галенита, то их тонкодисперсные фракции независимо от способа получения окисляются с близкими скоростями. Направленность химического (контрольного) выщелачивания фракций сухого измельчения носит другой характер по сравнению с фракциями мокрого помола. Для восьми из девяти минералов, представленных продуктами сухого измельчения, отмечается общая закономерность: механически активированные таким образом, они становятся химически значительно более реакционноспособными, чем измельченные в водной среде. Исключение составляет галенит.

Сопоставление флотационных и сверхтонких фракций сульфидных минералов по расходу O<sub>2</sub> в процессе бактериального выщелачивания \*

Минерал	Вариант опыта	Суммарный расход O <sub>2</sub> за 8 ч, мкл				Удельный расход O <sub>2</sub> (за усредненный час), мкл			
		на 1 г		на 1 м <sup>2</sup>		на 1 г		на 1 м <sup>2</sup>	
		Ф**	С***	Ф	С	Ф	С	Ф	С
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Халькопирит	К	732	82—822*** 1440	1220	19—107 277	91	10—101 180	152	2,4—13,3 35,0
	Б	652	2246—8223 5490	1087	535—1068 1056	81	280—1010 685	136	67—172 131
Талнахит	К	100	600—1499	250	227—326	12	75—188	31	28—41
	Б	732	7778—8971	1830	1950—3111	91	972—1118	229	244—391
Борнит	К	444	306 1020	1480	83 340	56	38 127	185	10 42
	Б	1230	3620 3060	4100	978 1020	154	452 381	512	122 127
Халькозин	К	274	438 1624	1370	365 416	34	55 203	171	45 52
	Б	492	1360 2660	2460	1333 682	61	170 335	306	141 85
Кубанит	К	496	1256 1780	708	369 593	62	157 222	88	46 74
	Б	656	1592 3410	937	468 1137	82	198 426	177	59 141
Клейофан	К	430	492 1140	860	51 97	54	61 143	107	6,4 12,2

Марматит-1	Б	696	10150 2000	1392	1046 169	87	1269 250	175	130 21
	К	364	306—528	510	44—65	25	38—66	65	5,5—8,1
Марматит-2	Б	204	7580—10190	910	856—1613	46	948—1274	114	107—201
	К	370	340	925	37	46	42	113	4,5
Пирит-1	Б	908	7160	2270	778	112	895	285	97
	К	342	214—492 2188	855	31—63 706	43	27—62 273	103	3,9—7,9 88,0
Марказит	Б	1060	3860—4310 1472	2650	544—877 475	132	482—540 184	331	68—110 60
	К	316	1092	790	295	40	137	99	37
Арсенопирит	Б	1336	6060	3340	1638	167	705	417	204
	К	280	901—1322	933	254—310	35	111—165	114	32—40
Пирротин	Б	1400	1602—1735	4667	334—552	175	200—216	583	42—69
	К	700	1851—2215 3846	3500	615—974 754	87	230—276 480	437	77—122 94
Висмутин	Б	736	1639—1958 2000	3680	653—863 392	92	205—244 250	460	82—108 49
	К	34	92	42	38	4	11	5	4,7
Пентландит	Б	1320	6410	1650	2671	167	801	206	335
	К	566	2760 5840	1132	746 1537	70	346 730	141	94 191
	Б	1820	8950 5880	3640	2419 1547	228	1115 735	453	302 192

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Хизлеудит	К	170	—	283	—	21	—	35	—
	Б	3180	—	5300	—	40	—	660	—
Галенит	К	60	214—1322	100	86—401	7	27—164	12	11—50
	Б	1738	700 3680—4800	2897	467 855—1504	218	87 460—600	374	58 107—188
Молибденит	К	0	30	0	3,2	0	580	0	0,4
	Б	0	314	0	34,5	0	3,7	0	4,3

\* Манометрические опыты с антимонитом провести не удалось из-за незначительности его сверхтонких фракций

\*\* Флюгационная фракция.

\*\*\* Сверхтонкая фракция.

\*\*\*\* Числитель — диапазон между минимальными и максимальными значениями расхода  $O_2$  на окисление сверхтонких фракций с различной удельной поверхностью (мокрое измельчение). Знаменатель — расход  $O_2$  на окисление фракций сверхтонкого сухого измельчения.

Непосредственное воздействие *Th. ferrooxidans* для большинства сульфидов более значительно при выщелачивании фракций мокрого измельчения, чем сухого, за исключением халькозина и кубанита. В абсолютном отношении наибольшая окислительная активность бактерий имеет место в процессе выщелачивания сверхтонких фракций мокрого помола висмутина, прита-2, клейофана и марматита — суммарный расход  $O_2$  был для них соответственно в 70, 37 и 19,3—21 раз больше, чем в контроле. Особенности кристаллической структуры минералов одинакового или очень близкого химического состава сказываются на скорости их окисления. Это можно видеть на примере халькопирита и талнахита и в меньшей мере на другой паре минералов — пирите и марказите. Степень изоморфного замещения цинка железом в сфалеритах также влияет на этот показатель. Кроме того, различия в окисляемости сульфидов могут быть обусловлены и генетическими особенностями разновидностей одного и того же минерала, что видно на примерах пиритов-1 и 2 и марматитов-1 и 2. Степень дисперсности сульфидов и их окислительная способность не всегда пропорциональны. Молибденит, у которого удельная поверхность сверхтонкой фракции мокрого помола достигает  $9,1 м^2/г$ , практически не поддается воздействию *Th. ferrooxidans*,

в то время как большинство других минералов с гораздо меньшей поверхностью выщелачивается активно.

Интересна кинетика окисления различных сульфидов. Для многих характерно то, что выщелачивание протекает намного энергичнее вначале, а для никелевых сульфидов, хизлевудита и пентландита, отмечается другая закономерность — абсолютные значения расхода  $O_2$  на окисление к концу 8-часовых опытов становятся все больше. Все это свидетельствует о значительной индивидуальности поведения сульфидов при бактериальном выщелачивании.

Для оценки различий между сравниваемыми величинами (степень потребления кислорода за 8 ч и в динамике с интервалом в 1 ч) необходимо иметь критерий их значимости. Мы провели соответствующий анализ для вариационного ряда расхождений параллельных проб с арсенопиритом, сфалеритами, халькопиритом и талнахитом в конце эксперимента (большой результат выразился в процентах от меньшего). Характеристики ряда оказались следующими: средняя арифметическая  $M = 105\%$ ;  $\sigma = 3,7$ ;  $\sigma_{\text{разм}} = 3,5$ . Как известно, соотношение величин стандартных ошибок, полученных при полной обработке по Стьюденту и по «размаху», может служить критерием нормальности распределения (Люблина, 1965). Если эти величины различаются менее чем на 10%, распределение можно считать нормальным. Анализируемый ряд отвечает данному условию. Граничная величина для расхождения параллельных проб  $M + 3\sigma = 116\%$ . Можно считать неслучайными различия сравниваемых величин, если большая из них составляет 116% от меньшей ( $P > 0,003$ ). Будем руководствоваться этим критерием и обсудим лишь те величины, которые превышают критическую.

#### ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СУЛЬФИДОВ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Химическое выщелачивание некоторых сульфидных минералов серной кислотой различной концентрации проводилось для сравнения с бактериальным. Для химического выщелачивания использовали растворы  $H_2SO_4$  от 0,1 до 10 н. Согласно стехиометрическим расчетам, в 0,1 н. растворе серной кислоты содержалось в 678 раз больше, чем в бактериальном и отвечающем ему контрольном выщелачивающих растворах, а в 1 и 10 н. — соответственно больше в 6780 и 67 800 раз.

Схема экспериментов с антимонитом и киноварью отличалась тем, что в качестве растворителей для них использовались соответственно растворы  $KOH$  и  $Na_2S$  как наиболее эффективные. Уже указывалось, что манометрические опыты по бактериальному окислению антимонита не удалось провести из-за несмачиваемости его сверхтонких фракций. Киноварь же в качестве объекта микро-

биологического выщелачивания исключалась как минерал, нерастворимый в  $H_2SO_4$ . Интерес к исследованиям химического окисления антимонита обусловлен тем, что этот минерал — один из основных источников получения сурьмы. Поэтому изучение его поведения в тонкодисперсном состоянии представляется важным.

Киноварь — один из немногих сульфидов, подвергаемых пирометаллургической обработке. Гидрометаллургия ртути разработана очень слабо. Между тем пирометаллургическая переработка поступающего на ртутные заводы сырья со значительными примесями мышьяка в виде арсенопирита, реалгара и аурипигмента и сурьмы в виде антимонита способствует загрязнению атмосферы. Отсюда развитие гидрометаллургических процессов в ртутном производстве становится все более необходимым (Мельников, 1971). Известно, что в природе встречается самородная ртуть, образованная в тектонических условиях (Гусев, Клярковский, Молчанов, 1969). Механическое воздействие на киноварь разрушает структуру. Так, при сухом сверхтонком измельчении в медных барабанах с медной дробью происходит восстановление ртути с образованием сульфида меди (Болдырев, Молчанов, Аввакумов, 1971). На ртутных месторождениях киновари часто сопутствует арсенопирит. Удаление мышьяка при получении ртути имеет большое практическое значение, особенно при гидрометаллургических процессах. Наши исследования по химическому окислению тонкодисперсных фракций киновари, вероятно, могут представлять интерес с точки зрения более детального изучения генезиса самородной ртути в зоне гипергенеза.

Халькопирит. Суммарный расход кислорода при выщелачивании сверхтонких фракций халькопирита (рис. 57) зависит от его удельной поверхности и концентрации серной кислоты. Наиболее эффективно окисляется минерал с  $S=7,7 \text{ м}^2/\text{г}$ . При использовании 1 н. серной кислоты кислорода расходуется значительно

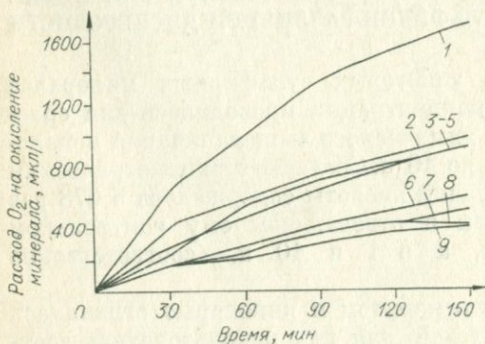


Рис. 57. Суммарный расход  $O_2$  при химическом выщелачивании халькопирита. Концентрация  $H_2SO_4$ : 2, 3, 4 — 10 н.; 5, 6, 9 — 0,1 н.; 1, 7, 8 — 1 н.

больше, чем при 0,1 и 10 н. За 2,5 ч при обработке фракции с  $S=7,7 \text{ м}^2/\text{г}$  1 н. серной кислотой количество израсходованного  $O_2$  в 3,5 и 1,9 раза больше, чем при обработке фракций с  $S=4,2$  и  $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , а в расчете на  $1 \text{ м}^2$  поверхности — соответственно в 1,9 и в 1,3 раза. Эти результаты свидетельствуют о значительно большем окислении фракции халькопирита с максимально развитой поверхностью.

Поминутный расход  $O_2$  в процессе химического выщелачивания халькопирита в серной кислоте, мкл

Время выщелачивания, мин	Фракция, $m^2/g$								
	4,2			5,6			7,7		
	Концентрация серной кислоты, н.								
	0,1	1	10	0,1	1	10	0,1	1	10
0—30	154	140	156	136	278	244	264	636	410
	37	33	37	24	49	43	34	82	53
30—60	60	106	94	136	178	286	166	368	164
	14	25	22	24	31	51	21	47	21
60—90	92	104	94	136	180	160	198	332	166
	22	25	22	24	32	28	25	43	21
90—120	66	70	62	104	156	120	132	204	120
	16	17	15	18	28	21	17	26	15
120—150	24	72	30	102	120	82	164	170	124
	6	17	7	18	21	14	21	22	16

Анализ поминутного изменения исследуемого показателя (табл. 100) также говорит о наибольшей выраженности окисления фракции халькопирита с  $S=7,7 m^2/g$ . Если через 30 мин после начала обработки 1 н. серной кислотой на окисление 1 г фракции с  $S=4,2 m^2/g$  пошло 140 мкл  $O_2$ , то для фракций с  $S=5,6$  и  $7,7 m^2/g$  этот показатель соответственно составил 278 и 636 мкл, или в 2 и 4,5 раза больше. В период между 2 и 2,5 часами количество кислорода, пошедшего для окисления халькопирита, резко уменьшилось по сравнению с тем, которое было израсходовано в первые 30 мин — для фракций с  $S=4,2$ ; 5,6 и  $7,7 m^2/g$  соответственно в 2, 2,3 и 3,7 раза. Как видим, скорость химического окисления фракции халькопирита с  $S=7,7 m^2/g$  значительно больше по сравнению с фракциями, у которых удельная поверхность меньше.

Таким образом, наибольшей степенью окисления при выщелачивании в серной кислоте обладает фракция халькопирита с максимально развитой поверхностью —  $7,7 m^2/g$ , а самый большой суммарный расход  $O_2$  фиксируется при растворении ее в 1 н.  $H_2SO_4$ .

**Пирротины.** Расход кислорода на окисление пирротинов с различными магнитными характеристиками ( $\mu=1,63$  и  $1,79$ ) 1 н. раствором серной кислоты примерно одинаков для фракций обоих минералов, полученных при помоле в течение 2 и 7 мин, и заметно отличается для фракции 15-минутного мокрого измельчения (табл. 101). Максимального значения этот показатель достигает при выщелачивании пирротина с меньшей относительной магнитной проницаемостью ( $\mu=1,63$ ). Через 2 ч он составил 1436 мкл  $O_2$  по сравнению с 784 мкл при окислении фракции пирротина с  $\mu=1,79$ . Возможно, это объясняется тем, что в сильномагнитном

Расход  $O_2$  при химическом окислении (1 н. серной кислотой) пирротинов с различными магнитными характеристиками, мкл

Время выщелачивания, мин	Фракция пирротина, $m^2/g$					
	слабомагнитного ( $\mu=1,63$ )			сильномагнитного ( $\mu=1,79$ )		
	1,93	3,02	4,22	2,11	2,74	3,17
15	70	100	213	62	66	34
	37	33	52	29	24	40
30	140	234	436	154	166	136
	73	78	103	73	60	42
45	210	334	He опр.	214	264	He опр.
	110	111		101	96	
60	280	436	812	276	364	340
	146	145	193	131	134	104
75	350	536	He опр.	338	496	He опр.
	183	179		160	180	
90	420	670	1160	398	596	556
	220	223	275	189	216	171
105	492	770	He опр.	460	680	He опр.
	256	256		218	246	
120	564	872	1436	552	792	784
	294	290	340	262	228	240

пирротине значительное количество железа уже находится в окисленной форме (магнетита).

Поминутный расход  $O_2$  у самых тонкодисперсных фракций пирротинов неодинаков. Если на окисление слабомагнитного пирротина с  $S=4,2 m^2/g$  по мере выщелачивания количество  $O_2$  с начала до конца опыта все время уменьшается, то при выщелачивании сильномагнитного, наоборот, увеличивается (табл. 102). Обращает на себя внимание и то, что абсолютный показатель по расходу  $O_2$  на окисление сильномагнитного пирротина уступает такому для слабомагнитного пирротина — соответственно 228 и 436 мкл. Это тоже, видимо, свидетельствует о том, что часть железа в минерале с  $\mu=1,79$  находится в окисленной форме в виде магнетита.

Галенит. При химическом выщелачивании галенита 0,1 н. раствором серной кислоты расход  $O_2$  на окисление 1 г минерала тем больше, чем больше степень его аморфизации. Прямой зависимости данного показателя от удельной поверхности не отмечается. Действительно, при выщелачивании фракции сухого помола с минимальной удельной поверхностью ( $1,5 m^2/g$ ) на окисление 1 г галенита за 2 ч израсходовано 824 мкл  $O_2$ , в то время как для фракции мокрого помола с  $S=3,3 m^2/g$  — всего 688 мкл (рис. 58, 1, 2). Максимальный поминутный расход кислорода также отмеча-

Поминутный расход  $O_2$  при химическом окислении (1 н. серной кислотой) пирротинов с различными магнитными характеристиками, мкл

Время выщелачивания, мин	Фракция пирротина, $m^2/g$					
	слабомагнитного ( $\mu=1,63$ )			сильномагнитного ( $\mu=1,79$ )		
	1,93	3,02	4,22	2,11	2,74	3,17
0—30	140	234	436	154	166	136
	73	78	103	73	60	42
30—60	140	202	376	122	198	204
	73	67	90	58	74	62
60—90	140	234	348	124	232	216
	74	78	82	58	82	67
90—120	144	202	276	154	196	228
	74	67	65	73	72	69

ется для фракции сухого измельчения — 204 мкл между 45 и 60 мин выщелачивания (табл. 103).

Кроме халькопирита, пирротинов и галенита воздействию серной кислоты (1 н. раствор) были подвергнуты и некоторые другие сульфиды, представленные фракциями 15-минутного мокрого измельчения (табл. 104). Минералы по суммарному расходу  $O_2$  на свое окисление существенно отличаются друг от друга — на 1 г идет от 761 (пирит) до 3146 мкл  $O_2$  (клеюфан). Халькопирит и талнахит в отличие от бактериального выщелачивания ведут себя в отношении суммарного расхода  $O_2$  сходным образом. Для большинства минералов весьма большим является и поминутный расход кислорода (табл. 105). Абсолютные значения за 30-минутный период колеблются от 120 мкл  $O_2$  для пирита до 976 мкл для арсениопирита.

Сравнив результаты химического и бактериального окисления (см. табл. 104), видим, что пирит, халькопирит и талнахит выщелачиваются в сернокислом

растворе железа в присутствии бактерий ( $pH=2,5$ ) значительно сильнее, чем в 1 н. растворе  $H_2SO_4$ . Для всех остальных минералов получены противоположные результаты. Следует иметь в виду, что при химическом выщелачивании концентрация  $H_2SO_4$  была в 6780 раз больше, чем при бактериальном, что, вероятно, немаловажно

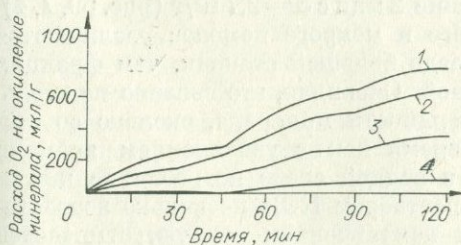


Рис. 58. Суммарный расход  $O_2$  при химическом выщелачивании галенита.

Фракции: 1 —  $S=1,5$   $m^2/g$  (сухое измельчение); 2, 3 — мокрый помол (2 —  $S=3,3$ , 3 —  $S=2,5$ ); 4 —  $S=0,6$  (флотационная).

Поминутный расход  $O_2$  в процессе химического выщелачивания (0,1 н. серной кислотой) галенита, мкл

Время выщелачивания, мин	Фракция, м <sup>2</sup> /г			
	0,6	2,5	3,3	1,5*
0—15	0	68	120	164
	0	27	40	109
15—30	0	0	30	84
	0	0	10	56
30—45	0	34	86	40
	0	17	28	127
45—60	30	68	124	204
	50	24	41	136
60—75	30	102	120	128
	50	41	39	85
75—90	0	0	48	40
	0	0	16	27
90—105	30	78	96	124
	50	31	32	82
105—120	0	34	64	40
	0	14	21	27

\* Фракция сухого измельчения.

при выборе схемы переработки сульфидных минералов.

Антимонит. По данным манометрических исследований, сверхтонкие фракции антимонита при воздействии на них 0,1 н. раствора  $KOH$  окисляются с различными скоростями. Наиболее активно проявляют себя фракции сухого помола — через 2 ч израсходовано кислорода в расчете на 1 г антимонита с  $S=3,3$  м<sup>2</sup>/г 16 740 мкл по сравнению с 8520 мкл для фракции, полученной после измельчения в воде в течение 2 мин с  $S=2,7$  м<sup>2</sup>/г (рис. 59, 1, 4).

Сверхтонкие фракции сухого и мокрого помолов различаются по данному показателю в гораздо большей степени, чем фракции мокрого помола от флотационной. Очевидно, это связано не столько с величиной удельной поверхности минерала, сколько со степенью его деструкции. В то время как с увеличением времени диспергирования антимонита в водной среде потребление кислорода при его выщелачивании раствором  $KOH$  несколько возрастает, для фракций, полученных измельчением всухую, отмечается противоположное. Не исключено, что это объясняется, с одной стороны, агрегированием частиц минерала, а с другой — более сильным разрушением кристаллической решетки и, следовательно, уменьшением ее энергии. Необходимо отметить, что заметная дифференциация скоростей окисления сверхтонких фракций анtimo-

Суммарный расход  $O_2$  в процессе химического (1 н. серной кислотой) и бактериального выщелачивания фракций сульфидов 15-минутного сверхтонкого измельчения в воде, мкл

Время выщелачивания, мин	Пирит-1	Пирротин ( $\mu=1,63$ )	Пирротин ( $\mu=1,79$ )	Халькопирит	Талнахит	Халькозин	Марматит	Арсенопирит	Галенит
	Фракция, м <sup>2</sup> /г								
	7,8	4,2	3,2	7,7	4,6	2,3	11,9	5,2	3,3

## Химическое выщелачивание

15	80	213	34	210	336	246	276	568	296
	10	52	10	27	73	108	23	108	90
30	200	436	136	636	612	410	704	976	660
	25	103	42	82	136	180	59	186	199
60	396	812	340	1004	1012	820	1642	1584	1486
	49	193	104	129	220	360	138	304	450
90	596	1160	556	1336	1236	1230	2412	2070	2280
	73	275	171	172	269	541	202	397	690
120	716	1436	784	1540	1536	1640	3146	2520	3080
	88	340	240	199	334	721	264	484	935

## Бактериальное выщелачивание

60,К	400	470	Не	89	117	30	200	235	98
	13	119	опр.	11	25	13	17	45	30
60,Б	846	411	»	1084	1082	320	890	422	1036
	108	98		141	235	139	75	81	314
120,К	166	794	»	146	294	59	298	463	330
	21	189		19	64	25	25	89	100
120,Б	1560	641	»	2280	2362	416	2052	635	1700
	200	152		296	513	181	172	122	515

нита наблюдается уже в начале процесса выщелачивания — через 15 мин для фракции сухого помола с  $S=3,3$  м<sup>2</sup>/г расход  $O_2$  составил 3160 мкл, а для фракции мокрого помола с  $S=2,7$  м<sup>2</sup>/г — в 2,2 раза меньше (табл. 106).

Кинováрь. Результаты манометрических опытов показали, что наиболее активному окислению 1%-ным щелочным раствором  $Na_2S$  подвергается фракция, полученная при мокром помоле в течение 7 мин. Через 2 ч расход  $O_2$  на окисление 1 г минерала достиг 11 300 мкл, а для фракции 7-минутного сухого помола — 9800 мкл (рис. 60, 1, 2). Концентрация  $Na_2S$  сильно влияет на скорость выщелачивания кинováри. Так, если при использовании 1%-ного раствора  $Na_2S$  на окисление 1 г фракции мокрого диспергирования за то же время израсходовано  $O_2$  11 300 мкл, то при действии 0,1%-ного раствора — только 938 мкл, или в 10,2 раза

Поминутный расход  $O_2$  в процессе химического выщелачивания (1 н. серной кислотой) фракций сульфидов 15-минутного сверхтонкого измельчения в воде, мкл

Время выщелачивания, мин	Пирит	Пирротин ( $\mu=1,63$ )	Пирротин ( $\mu=1,79$ )	Халькопирит	Таллахит	Халькозин	Марматит	Арсенопирит	Галенит
	Фракция, м <sup>2</sup> /г								
	7,8	4,2	3,2	7,7	4,6	2,3	11,9	5,2	3,3
0—30	200	436	136	636	612	410	704	976	660
	25	403	42	82	136	180	59	186	199
30—60	196	376	204	368	400	164	938	608	826
	24	89	62	47	84	180	79	118	251
60—90	200	348	212	332	224	410	770	486	794
	25	82	67	43	49	181	64	93	240
90—120	120	276	228	204	300	410	734	450	800
	15	65	69	26	64	180	62	87	244

меньше. Для фракции сухого помола эти данные соответственно составили 9800 и 1362 мкл  $O_2$ .

Поминутный расход кислорода в расчете на 1 г минерала при выщелачивании фракций, полученных в разных режимах помола, неодинаков. Отличие обнаруживается уже вначале, в течение первых 15 мин: если для фракции сухого помола при выщелачивании 1%-ным раствором  $Na_2S$  этот показатель был равен 1560 мкл, то для фракции мокрого помола — 2560 мкл, или в 1,6 раза больше (табл. 107). В ходе выщелачивания расход кислорода при окислении первого продукта постоянно уменьшается (к концу опыта — до 1040 мкл, на 520 мкл меньше по сравнению с началом).

Таблица 106

Поминутный расход  $O_2$  в процессе химического выщелачивания (0,1 н. KOH) антимонита в расчете на 1 г, мкл

Время выщелачивания, мин	Фракция, м <sup>2</sup> /г				
	флотационная	сверхтонкая			
		мокрое измельчение		сухое измельчение	
		0,34	2,66	4,08	3,32
0—15	1030	1440	1556	3160	2480
15—30	974	1180	1464	2740	1880
30—45	956	1300	1300	2440	2040
45—60	860	920	1300	2260	1880
60—75	880	1060	1180	1640	1720
75—90	890	920	1120	1840	1620
90—105	780	880	980	1500	1360
105—120	680	820	1080	1160	1040

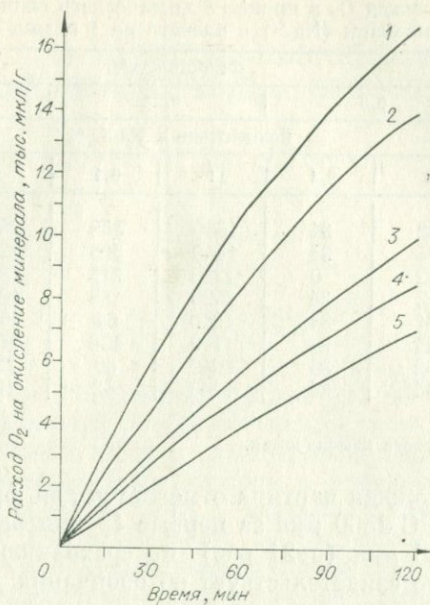


Рис. 59. Суммарный расход  $O_2$  при химическом выщелачивании антимонита. Фракции: 1, 2 — сухого помола; 3, 4 — мокрого помола; 5 — исходная.

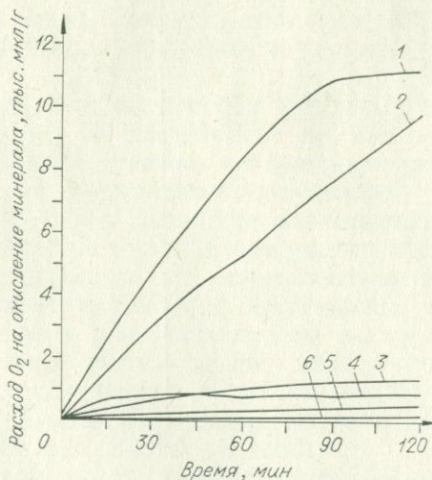


Рис. 60. Суммарный расход  $O_2$  при химическом выщелачивании киновари. Фракции: 1, 4 — мокрого помола; 2, 3 — сухого помола; 5, 6 — исходная (1, 2, 3 — обработка 1%-ным  $Na_2S$ ; 3, 4, 6 — то же, 0,1%-ным).

Поминутный расход  $O_2$  в процессе химического выщелачивания киновари ( $Na_2S$ ) в расчете на 1 г, мкл

Время выщелачивания, мин	Фракция, м <sup>2</sup> /г					
	0,3		6,2*		7,3	
	концентрация $Na_2S$ , %					
	1	0,1	1	0,1	1	0,1
0—15	62	34	1560	338	2560	670
15—30	94	34	1440	306	2200	120
30—45	62	0	1280	216	1860	14
45—60	62	34	1020	188	1800	0
60—75	64	34	1260	64	1600	66
75—90	64	34	1160	126	960	0
90—105	92	36	1040	30	220	34
105—120	64	34	1040	42	120	34

\* Фракция сухого измельчения.

Резко противоположная картина отмечается для фракции мокрого диспергирования. С 2560 мкл за первые 15 мин расход кислорода снижается до 120 мкл (в 21 раз) по сравнению с последними 15 мин опыта. Это свидетельствует об окончании выщелачивания киновари.

МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ  
КАК ПРОДУКТЫ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ БАКТЕРИЙ

В последнее время значительно возрос интерес исследователей к познанию особенностей поведения сульфидных минералов, подвергшихся микробиологическому выщелачиванию. Изучение этого вопроса, имея большое теоретическое и практическое значение, обогащает наши представления о механизме воздействия бактерий, в частности *Th. ferrooxidans*, на сульфиды и о возможной роли их в природных геохимических процессах и минералообразовании в зонах окисления сульфидных месторождений. Поскольку деятельность бактерий, с одной стороны, может способствовать разубоживанию полезных компонентов близповерхностных месторождений, а с другой — их концентрированию в определенных условиях, изучение динамики процесса выщелачивания с участием бактерий является важным и должно учитываться при определении технологических схем обработки месторождений, а также доизвлечении полезных компонентов из хвостов обогатительных фабрик.

Известно, что степень разложения отвальных полиметаллических сульфидных руд от воздействия на них в течение года бактерий *Th. ferrooxidans* такова, что они практически становятся непригодными для флотационного разделения сульфидов меди и цинка (Кузнецов, 1959). Биологическое окисление сульфидных руд быстрее протекает в частично разрушенных породах (Каравайко, 1966). На одном из полиметаллических месторождений максимальная активность бактерий наблюдалась в местах непосредственного контакта просачивающейся по трещинам поверхностной воды с рудным телом. Сульфид меди при этом окислялся до сернокислой соли, а порода легко размельчалась руками до глинистой массы (Иванов, Ляликова, Кузнецов, 1958; Ляликова, 1961а; Кузнецов, Иванов, Ляликова, 1962).

Скорость бактериального выщелачивания минералов значительно возрастает, если они находятся в мелкораздробленном состоянии. Если при обработке крупных монолитных образцов некоторых сульфидов на поверхности образуются налеты продуктов их разложения, препятствующие дальнейшему прохождению

реакции, то при выщелачивании тонкодисперсных фракций бактериальные клетки и растворитель могут контактировать с минеральными частицами в максимальной степени. В то же время каждый минерал проявляет себя индивидуально.

### МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОЛИТНЫХ ОБРАЗЦОВ СУЛЬФИДОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ БАКТЕРИЙ \*

Исследование бактериального выщелачивания монолитных образцов сульфидов было предпринято нами с целью выяснения характера их минералогических изменений под воздействием *Th. ferrooxidans*. При этом учитывалось то, что подобные изменения невозможно изучать на продуктах флотационной крупности и тем более на сверхтонких фракциях. Кроме того, определенный интерес представляло выяснение способности *Th. ferrooxidans* разрушать межминеральные связи в кусках руды или цементировать в них трещины и пустоты.

Опыты по изучению воздействия бактерий (штамм Института микробиологии и вирусологии АН КазССР) на поверхность монолитных образцов сульфидных минералов проводились в течение 7 сут, после чего образцы подвергались минералогическому, скобы с них — рентгенографическому, а выщелачивающие растворы — химическому анализу и определению рН. Исходная концентрация бактериальных клеток в опытных растворах составляла  $10^6$  в 1 мл, рН среды — 1,3.

Т а б л и ц а 108

рН в процессе бактериального выщелачивания монолитных образцов сульфидных минералов

Минерал	Вариант опыта	
	К	Б
Пирит:		
крупнокристаллический . . . . .	1,82	1,74
мелкокристаллический . . . . .	1,85	1,71
Пирротин, образцы:		
№ 1 . . . . .	1,81	2,26
№ 2 . . . . .	1,96	2,32
Халькопирит . . . . .	1,90	1,85
Талнахит . . . . .	1,90	1,90
Халькозин . . . . .	2,78	2,94
Клейофан . . . . .	1,88	1,88
Марматит . . . . .	1,90	2,16

\* Исследования выполнены совместно с В. В. Рябовым (Кулебакин, Рябов, 1976).

## Химический анализ обработанных растворов после бактериального выщелачивания монокристаллических образцов сульфидов (аналитик В. С. Мешкова)

Минерал	Концентрация элементов, г/л					
	железо общее		медь		цинк	
	К	Б	К	Б	К	Б
Пирит крупнокристаллический . . . . .	2,65	3,47	—	—	—	—
Пирротин . . . . .	3,47	3,70	—	—	—	—
Халькопирит . . . . .	3,48	1,07	0,017	0,022	—	—
Талнахит . . . . .	1,58	1,78	0,088	0,130	—	—
Халькозин . . . . .	—	—	1,79	3,59	—	—
Клейофан . . . . .	—	—	—	—	0,094	0,320
Марматит . . . . .	3,20	3,60	—	—	1,160	0,560

pH растворов (табл. 108) во всех опытах изменяется по сравнению с исходными значениями (1,3) как в контрольных, так и в бактериальных вариантах. Наибольшие колебания pH растворов после выщелачивания сульфидов характерны для пирротина (контроль — 1,81, опыт — 2,26), наименьшие — для пирита, халькопирита, клейофана.

Следует отметить, что реакция среды при бактериальной обработке изменяется в щелочную сторону больше, чем при контрольной (кроме пирита и талнахита). Это, вероятно, объясняется тем, что в бактериальных вариантах опытов на окисление серы сульфидов расходуется больше серной кислоты, входящей в состав выщелачивающего раствора, чем в контрольных.

По данным химического анализа, в растворы переходят элементы, входящие в состав сульфидов (табл. 109). Особенно это относится к медным сульфидам. Так, если концентрация меди в растворе после выщелачивания халькопирита и талнахита сравнительно невелика и не превышает 0,130 г/л, то для халькозина она несравненно выше — 3,59 г/л в бактериальном варианте опыта. Для всех медьсодержащих сульфидов концентрация меди в бактериальных растворах выше, чем в контрольных. Судя по данному показателю, талнахит выщелачивается активнее халькопирита.

Соскоб с поверхности пирротина был подвергнут рентгенографическому анализу. По данным расшифровки рентгенограммы (табл. 110), кроме орторомбической серы в пробе присутствуют соединения  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , следы пирротина и халькопирита. Приводим минералогическую характеристику монокристаллических образцов сульфидов в исходном состоянии и после опытов.

**Пириты.** В качестве исходных образцов для эксперимента были взяты крупно- и мелкокристаллический мономинеральные агрегаты минерала. В контрольном варианте опыта полированная поверхность минерала помутнела. На неровной боковой поверхности мелкокристаллического пирита появился локальный налет

Расшифровка рентгенограммы новообразований, полученных на поверхности пирротина при воздействии бактерий (анализ выполнен в отделе общегеологических лабораторий Института геологии и геофизики СО АН СССР)

Линия	Литературные данные (Михеев, 1957)		Экспериментальные данные							
			Сера орторомбическая		Основной сульфат железа		Пирротин		Халькопирит	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	2	5,81	5	5,75	2	5,97	—	—	—	—
2	5	5,12	—	—	9	5,11	—	—	—	—
3	3	4,15	2	4,08	—	—	—	—	—	—
4	7	3,87	10	3,90	—	—	—	—	—	—
5	1	3,72	2	3,58	—	—	—	—	—	—
6	2	3,47	4	3,48	—	—	—	—	—	—
7	2	3,37	3	3,36	—	—	—	—	—	—
8	2	3,24	6	3,24	—	—	—	—	—	—
9	10	3,12	4	3,12	9	3,13	—	—	—	—
10	1	3,02	—	—	10	3,09	4	3,00	10	3,03
11	3	2,86	3	2,87	—	—	—	—	—	—
12	3	2,64	2	2,64	—	—	6	2,65	—	—
13	3	2,55	2	2,51	—	—	—	—	—	—
	—	—	3	2,44	—	—	—	—	—	—
14	7	2,28	2	2,38	6	2,27	—	—	—	—
15	5	2,07	4	2,12	—	—	10	2,08	—	—
16	5	1,985	—	—	6	1,99	—	—	—	—
17	1	1,943	1	1,969	—	—	—	—	—	—
18	2	1,903	4	1,910	—	—	—	—	—	—
19	1	1,864	—	—	—	—	—	—	8	1,87
20	7	1,833	2	1,838	4	1,84	—	—	—	—
21	1	1,792	3	1,791	—	—	—	—	—	—
22	2	1,723	3	1,734	—	—	—	—	—	—
23	2	1,646	2	1,631	—	—	—	—	—	—
24	1	1,598	1	1,575	—	—	—	—	—	—

Примечание.  $\pm 1\text{A} = 1,00202 \text{ нм}$ .

мелких белых недиагностируемых субмикроскопических кристаллов. После бактериальной обработки полированная поверхность аншлифа покрылась плотной черной пленкой, а на боковых его участках появились гексагональные призматические и короткопризматические кристаллы серы буровато-желтого цвета размером до 2 мм по оси *C* (рис. 61). Кроме того, здесь же участками отмечаются хлопьевидные налеты желтой серы и единичные бесцветные призматические кристаллы размером  $0,01 \times 1,2$  мм, иногда образующие радиально-лучистые агрегаты.

При обработке крупнокристаллического пирита в контрольном варианте опыта видимых изменений в образце не произошло, за исключением появления белых игольчатых новообразований по реликтовому минералу, находящемуся в трещинах между зерен пирита. При бактериальной обработке полированная поверхность аншлифа подверглась только структурному травлению,

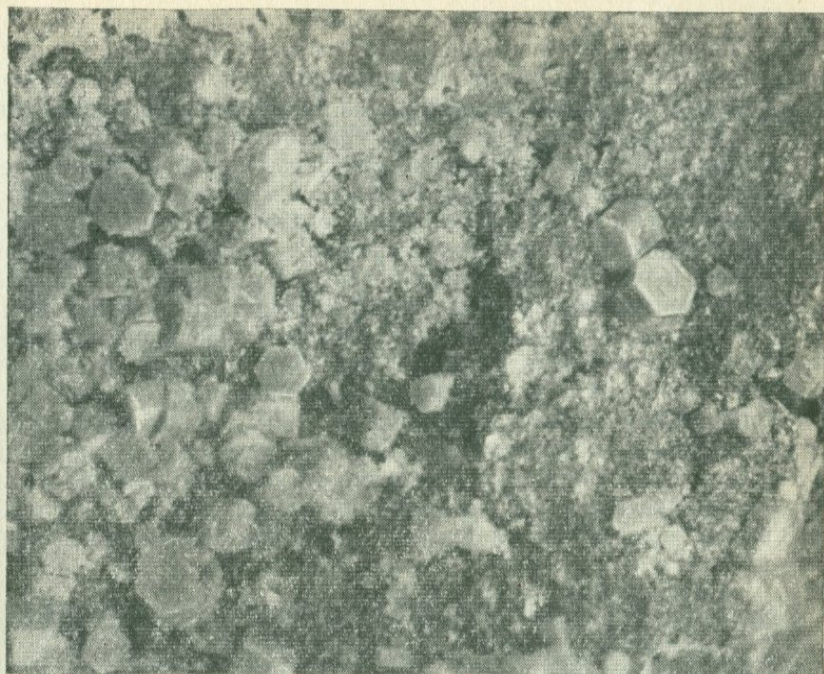


Рис. 61. Поверхность монолитного образца пирита в отраженном свете после бактериальной обработки.  $\times 20$ . Фото И. Н. Тиунова (Кулебакин, Рябов, 1976).

в результате чего появились неплотные пленки побежалости, свидетельствующие о зернистом строении образца.

**Пирротины.** Поскольку найти образцы мономинерального пирротина в рудах представляет определенную трудность, для эксперимента использовались два образца минерала (№ 1 и 2) с небольшими примесями. В образце № 1 пирротин образует гранобластовую структуру. В зернах при скрещенных николях отмечается слабопроявленное пластинчатое двойникование. Кроме того, в пирротине встречены волосяные прожилковидные выделения халькопирита, пламенивидные вроски пентландита и единичные мелкие изометричные зерна магнетита, а реликты силикатной породы среди сульфидов представлены серпентин-полевошпатовым агрегатом. В образце № 2 пирротин также имеет гранобластовую структуру, двойникование более широкое — устанавливаются пластинчатые и веретенообразные двойники, ориентированные под углом  $45^\circ$ . Пентландит образует пламенивидные вроски в пирротине, халькопирит встречается в виде прожилков — петель вокруг зерен пирротина и скоплений между ними, а магнетит представлен субидiomорфными единичными кристалликами и их скоплениями.

После контрольной обработки поверхность аншлифа (образец № 1) покрылась темной пленкой, участками появился молочно-белый хлопьевидный налет с единичными и бесцветными изометричными пластинчатыми кристалликами. Межзерновые трещины стали более глубокие, на поверхности пирротина проступили каверны. Магнетит с поверхности зерен приобрел форму сетчато-пластических скелетных кристаллов. На неровной боковой поверхности отмечаются единичные слабопроявленные хлопьевидные обособления светло-желтой серы. В результате бактериальной обработки полированная поверхность аншлифа покрылась плотным черным налетом с наростами частично размытых (с нечеткими гранями) изометричных, иногда ромбовидных бесцветных и молочно-белых кристаллов (рис. 62). Боковая поверхность образца покрылась редкой паутиной желтой серы.

Контрольная обработка образца № 2, как и в предыдущем случае, привела к образованию черной, но более плотной, чем в образце № 1, пленки на поверхности пирротина. Характерно то, что пленка здесь избирательно покрывает участки пирротина в аншлифе, вроски пентландита и прожилки халькопирита даже

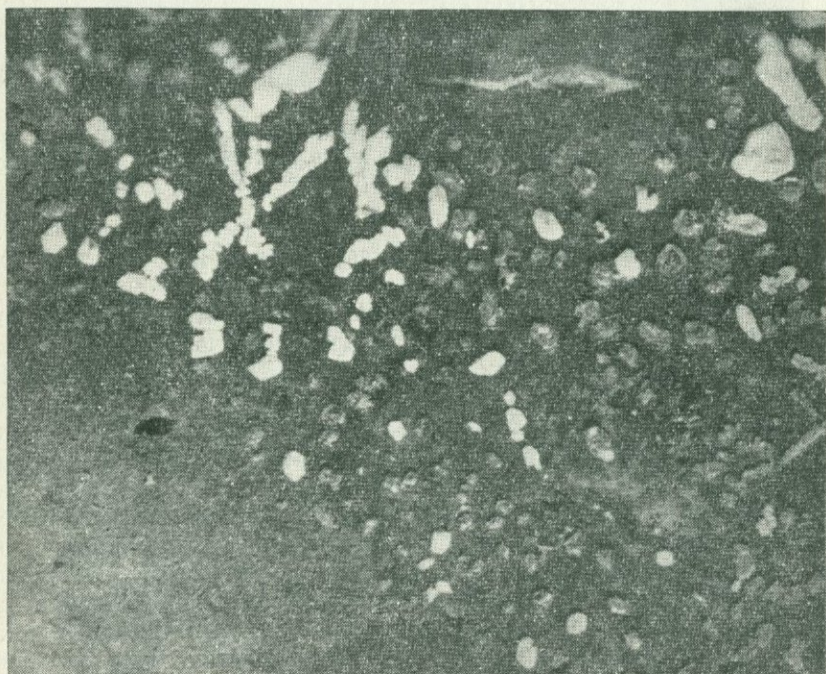


Рис. 62. Поверхность монолитного образца пирротина в отраженном свете после бактериальной обработки.  $\times 20$ . Фото И. Н. Тиунова (Кулебакин, Рябов, 1976).

не тускнеют. Кроме того, на границе пирротина и халькопирита нередко видны белые налеты и плоские дендритовидные образования. На халькопиритовых обособлениях отмечаются хлопья серы. Поверхность зерен магнетита корродирована с образованием на ней скелетных форм. При бактериальной обработке на полированной поверхности аншлифа выкристаллизовался плоскокристаллический радиально-лучистый агрегат диаметром около 1 см. Боковые поверхности аншлифа покрылись плотной желтой пленкой серы. Пирротин потемнел, а халькопирит остался без видимого изменения.

Халькопирит и пентландит. Исходные для опытов образцы содержали крупнопорфировые выделения пентландита в существенно халькопиритовой массе. В незначительном количестве отмечались пирротин, кубанит и магнетит (около 1—2% в сумме).

После контрольной обработки в части образца, содержащей халькопирит, отмечены одиночные бесцветные и нарастающие белые недиагностированные кристаллы и хлопьевидные образования. В сульфидах увеличилось количество трещин вследствие вспучивания рудных минералов вдоль ранее невидимых микро-

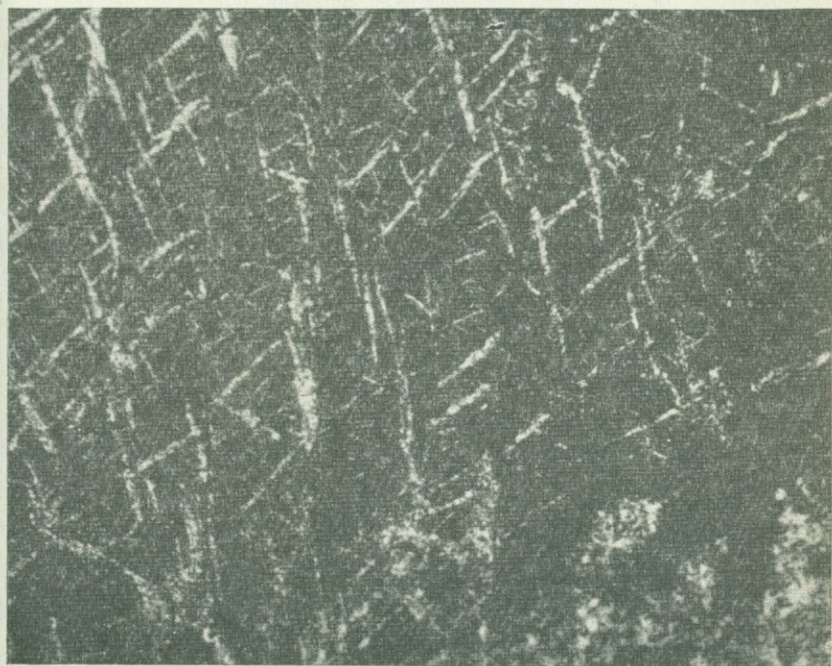


Рис. 63. Поверхность монолитного образца халькопирита в отраженном свете после бактериальной обработки.  $\times 20$ . Фото И. Н. Тиунова (Кулебакин, Рябов, 1976).

трещин, по-видимому залеченных какими-то разбухающими минералами (рудными или нерудными). Пентландит помутнел, халькопирит остался неизменным. На боковой поверхности аншлифа появился тонкий налет порошокатовой серы. Бактериальная обработка образца, подобно структурному травлению, привела к тому, что вся поверхность пентландита покрылась плотной черной пленкой, не сдираемой тканью, а поверхность халькопирита каких-либо видимых изменений не претерпела. Так что нечетко видимая ранее система вростков халькопирита теперь оказалась ярко выраженной (рис. 63). В этом образце, помимо травления, независимо от халькопиритовой или пентландитовой основы на части полированной поверхности вырос плотный агрегат гексагональных пластинок янтарно-желтой серы. Подобные же плоские кристаллики серы выросли вдоль трещин в сульфидах.

**Т а л н а х и т.** Исходный образец представлял собой талнахитовую руду с включениями корродированных зерен пирротина, неправильной формы скоплений пентландита и магнетита.

После контрольной обработки вдоль трещин на полированной поверхности аншлифа появились единичные сгустки — хлопья серы и новообразования недиагностированного минерала. Боковая поверхность оказалась локально покрытой тонким налетом серы. После бактериальной обработки помимо редких белых и бесцветных кристаллов, выросших вдоль трещин, новообразования не улавливались, зато поверхность образца стала кавернозной, что свидетельствует об активном выщелачивании минерала.

**Х а л ь к о з и н.** В исследуемых образцах кроме халькопирита отмечались мелкие изометричные включения хизлевудита и прожилки борнита (около 5—7% в сумме).

После контрольной обработки на полированной поверхности образца появились единичные хлопья серы, а на боковой, неполированной, образовалась сплошная белая ноздреватая пленка. Бактериальная обработка образца обнаружила более ощутимые изменения. Поверхность его покрылась двумя слоями продуктов разложения: это тонкая (0,4 мм) светло-желтая пленка, прилегающая к поверхности, и на ней более мощный (1,0—1,2 мм) слой оранжевых губчатых гидроокислов железа (рис. 64).

**К у б а н и т.** В исходных образцах отмечались включения пентландита, пирротина, макиновита и магнетита. После контрольной обработки полированная поверхность кубанита осталась без изменения. Макиновит был нацело выщелочен. У пирротина появилась черная пленка, а магнетит частично выщелочился с образованием каверн. После бактериальной обработки вся поверхность образца покрылась слоем серы переменной мощности: в одной части аншлифа это сотые доли миллиметра, в другой — 0,1 мм. На участках утонения слоя серы отмечается равномерное покрытие поверхности ее струпами светло-желтого цвета.

**Б о р н и т.** Исходные образцы содержали включения реликтов халькопирита, хизлевудита и силикатной породы. После контроль-

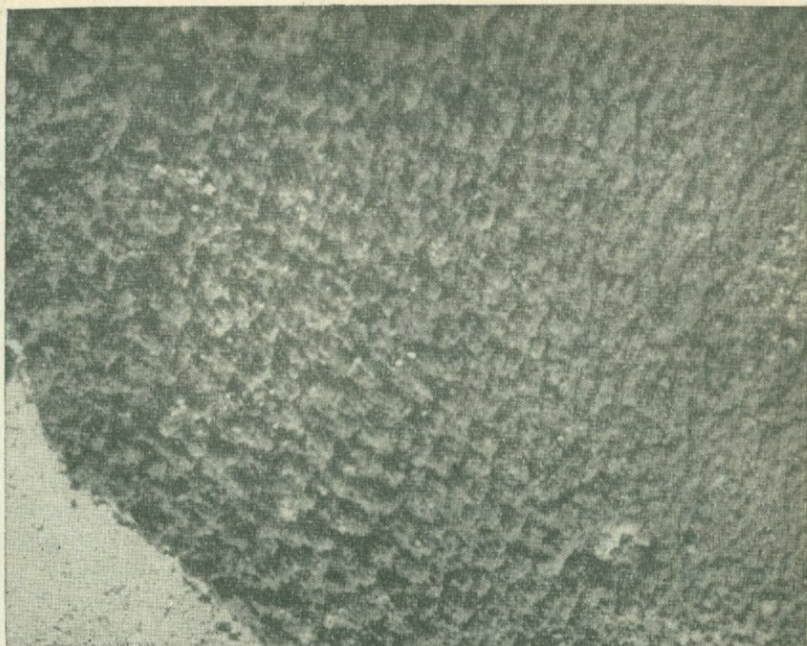


Рис. 64. Поверхность монолитного образца халькозина в отраженном свете после бактериальной обработки.  $\times 20$ . Фото И. Н. Тиунова (Кулебакин, Рябов 1976).

ной обработки поверхность борнита покрылась пленкой побежалости, появились островные участки хлопьев серы, а включения силикатов корродировались и приобрели ноздреватый характер. После бактериальной обработки на поверхности образца обнаружены белые и бесцветные новообразования минералов без четких граней, а также хлопьевидные и нитевидные образования серы. Наиболее плотная пленка серы найдена на шероховатой боковой поверхности образца.

Галенит. Опытам подвергались мономинеральные образцы галенита. После контрольной обработки на полированной поверхности появилась пленка побежалости, а в неровностях боковой поверхности локально выросла сера. После бактериальной обработки поверхность аншлифа помутнела, а на неровной части образца обнаружены субмикроскопические кристаллики.

Клейофан. Исходные образцы были представлены минералом. После контрольной и бактериальной обработки видимых изменений на полированной и боковых неровных поверхностях клейофана не обнаружено.

Марматит. Для опытов использовалась сфалеритовая руда. Ассоциирующий с марматитом галенит отмечался в виде обособ-

ленного гнезда в сфалеритовой массе. После контрольной обработки на поверхности образца обнаружены белые порошковатые новообразования, произошло помутнение полированной части ее за счет тонкой пленки, появилась кавернозность. Кроме того, на поверхности шлифа образовались отдельные хлопья серы, а в углублениях боковой поверхности — ее сплошные агрегаты. При бактериальном выщелачивании образца за исключением появления отдельных хлопьев серы никаких изменений визуально не установлено.

### МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОЛИТНЫХ ОБРАЗЦОВ СУЛЬФИДНЫХ ОЛОВЯННЫХ РУД, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ БАКТЕРИЙ \*

Опыты по изучению воздействия тионовых бактерий *Th. ferrooxidans* (штамм Института микробиологии АН СССР) проведены в статических условиях при  $pH=2,5$  при комнатной температуре в течение 46 сут. Перед исследованиями образцы промыли водопроводной водой, высушили в эксикаторе в присутствии обезвоженного гипса, после чего обработали этиловым спиртом для инактивации природной микрофлоры. После этого монолитные образцы сульфидных оловосодержащих руд поместили в стаканы и залили 150 мл бактериального раствора, содержащего  $10^6$  клеток/мл. Из семи вариантов опытов контрольным выщелачивающим раствором был обработан один образец. Приводим минералогическую характеристику монолитных образцов сульфидных оловосодержащих руд в исходном состоянии, а также после бактериального выщелачивания.

*Образец № 1.* Окварцованный скарноид с прожилками кварца и редкой (1%) вкрапленностью пирита и халькопирита. Размер выделения сульфидов варьирует от долей миллиметра до 3 мм. Сложение массивное, в прожилках кварца участками друзовидное.

После бактериальной обработки образец покрылся сплошным порошковатым налетом или колломорфными корочками новообразований желто-оранжевого цвета, толщина которых достигала 1 мм. По порам выщелачивания пирита и кальцита они проникли в породу на глубину 2—3 мм и выстлали все друзовые пустоты в кварце. Кристаллы пирита покрыты тонкой (тысячные доли миллиметра) пленкой гидроокислов железа.

*Образец № 2.* Жильный кварц с редкой вкрапленностью частично лимонитизированных сульфидов, представленных халькопиритом, пиритом (1%). Размер зерен сульфидов в среднем 3 мм.

---

\* Исследования выполнены совместно с С. А. Федоровым и З. А. Жарковой (Кулебакин, Федоров, Жаркова, 1976).

По зальбандам жильного кварца есть примазки вмещающих сланцев. Сложение массивное, участками друзовидное.

После бактериальной обработки образец приобрел буровато-оранжевую окраску из-за выделения основных сульфатов и гидроокислов железа толщиной до 1 мм, которые проникли в межзерновые пространства.

*Образец № 3.* Жильный кварц с обильной вкрапленностью сульфидов (20—25%), среди которых преобладает антимонит. В подчиненном количестве присутствуют галенит, сфалерит, халькопирит и арсенопирит. Образец трещиноват. Контрольной обработке подвергался дубликат № 3К, аналогичный образцу № 3.

После контрольной обработки образец № 3К видимых изменений не претерпел.

После бактериальной обработки на поверхности образца № 3 появились сглаженные грани кристаллов антимонита, блеск его уменьшился, трещиноватость стала более резкой. Новообразования состояли преимущественно из окислов сурьмы ряда стибиконита с  $N_m = 1,674 + 0,003$  и сульфатов железа ( $N_m$  — ось оптической индикатрисы кристалла). Последние проникли по трещинам образца и плоскостям спайности антимонита на глубину до 5 мм.

*Образец № 4.* Руда с обильной тонкой вкрапленностью сульфидов (около 45%): пирита, сфалерита, халькопирита, арсенопирита и галенита. Размер выделений сульфидов от сотых долей миллиметра до 2 мм. Сильно проявляется трещиноватость.

После бактериальной обработки трещиноватость стала резко выраженной. По порам и трещинам выщелачивания основные сульфаты и гидроокислы железа проникли в глубь образца.

*Образец № 5.* Руда массивной текстуры, представленная метасоматитом, вкрапленностью сульфидов (55%) и касситерита (1%). Среди сульфидов преобладает арсенопирит. Халькопирит, пирротин, сфалерит и станнин находятся в подчиненном количестве. Размер зерен сульфидов достигает 10 мм.

После бактериальной обработки образец № 5 изменился слабо, пленка сульфатов железа тонкая.

*Образец № 6.* Сульфидная руда, подобная образцу № 5. Сульфидов 75—80%, в том числе пирротина — 45%, халькопирита — 25%, остальное — арсенопирит и марказит. Касситерит (около 2%) обычно приурочен к халькопириту.

После бактериальной обработки образец № 6 в верхней части покрылся налетом сульфатов и гидроокислов железа толщиной до 0,25 мм, которые выстилают углубления от выщелачивания пиррита.

*Образец № 7.* Жильный кварц с вкрапленностью сульфидов (45%): пирита, марказита — 25%, халькопирита — 5—10, сфалерита, арсенопирита и галенита — до 10%. Касситерита содержится около 5%, есть реликты вмещающих пород.

После бактериальной обработки образец № 7 изменился незначительно. Новообразования развивались сплошным тонким слоем

(от тысячных до сотых долей миллиметра). В участках скопления пирита появилась пористость выщелачивания.

Таким образом, монолитные образцы оловосодержащих сульфидов подвергаются заметному воздействию бактерий, причем характер и интенсивность этих изменений зависят от их текстурных особенностей и состава. При микроскопическом изучении новообразований установлено, что они состоят из основных сульфатов железа и подчиненного количества бурых аморфных гидроокислов железа. Спектральным анализом в них, кроме того, обнаружены кремний (десятые доли процента), марганец (сотые доли процента), магний (десятые доли процента), титан и медь (следы).

Основные сульфаты железа диагностированы по физико-химическим и оптическим свойствам. Они хорошо растворяются в соляной кислоте (1:1), но нерастворимы в воде. Дают положительную химическую реакцию на сульфатную серу (с хлористым барием) и железо (с двойной ртутно-радоновой солью) (Коренман, 1947). В иммерсионных жидкостях для них измерен показатель преломления  $N_m = 1,663 \pm 0,002$ ;  $N_g - N_p =$  около 0,130. В иммерсионном препарате они имеют тонкоагрегатное строение; в более крупных пластинках определен положительный знак главной зоны, угасание прямое. Окраска бледная, желтовато-оранжевая.

По данным качественного химического анализа, в растворы переходят железо и медь, а из образцов № 6, кроме того, — мышьяк, № 5 — цинк и мышьяк, № 3, 3К, 4 и 7 — цинк, мышьяк и свинец. С целью сопоставления скоростей химического и бактериального выщелачивания растворы, которыми были обработаны образцы № 3 и 3К, подверглись количественному химическому анализу на содержание меди и мышьяка. Оказалось, что в опытном растворе меди обнаружено в 10 раз больше, чем в контрольном (соответственно 0,06 и 0,006 г/л), а мышьяка — в 5,8 раза (соответственно 0,127 и 0,022 г/л).

Показатель pH растворов в ходе опыта варьировал незначительно и был в пределах 2,5—2,8, а концентрация бактериальных клеток изменялась от  $10^4$  до  $10^5$  клеток/мл.

Анализируя результаты исследований, можно сказать, что бактерии *Th. ferrooxidans* вызывают изменения поверхности монолитных образцов сульфидов, при этом степень их зависит как от различий в химическом составе минералов, так и от кристаллической структуры. На поверхности пирита и халькозина обнаружены мощные налеты новообразований, в состав которых входит сера. Образцы других сульфидов подвергаются травлению, увеличивается их трещиноватость, появляются пленки побежалости. Наиболее контрастно ведут себя мономинеральные агрегаты, а в смесях наибольшему воздействию бактерий подвергаются преобладающие фазы. Чем неоднородней смесь, тем сильнее разрушающая сила бактерий. Из железосодержащих сульфидов наиболее устойчивы к воздействию на них бактерий пириты, высокая структурная упорядоченность которых препятствует их корродированию.

Изучение явления бактериального выщелачивания различных сульфидных минералов в монолитных образцах поможет более глубоко проникнуть в механизм разрушения сростков в зернистом материале (в измельченных рудах, концентратах, хвостах) и тем самым выявить возможные пути эффективной обработки руд, богатых сульфидами. Можно предположить, что бактерии, внесенные в рудные тела, при определенных условиях существенно влияют на проведение буровзрывных и крепежных работ. Бактериальные изменения геохимической структуры разведанных, но не эксплуатируемых месторождений в ряде случаев могут значительно ускорить вовлечение их в промышленную разработку.

#### РАЗРУШЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ БАКТЕРИЙ НА СУЛЬФИДЫ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Для изучения разрушения кристаллической структуры и идентификации новообразований фракции сульфидов различной дисперсности после контрольной и бактериальной обработок исследовали с помощью рентгено-, электронографического, химического фазовых и ИК-спектрального анализов. Изменение внешнего вида остатков выщелачивания устанавливали посредством МИН-6. Результаты (табл. 111) показывают, что диапазон индивидуальных особенностей сульфидов в отношении их визуальных преобразований в процессе воздействия на них выщелачивающих сернокислых растворов железа, содержащих бактериальные клетки *Th. ferrooxidans*, очень велик. Обработка большинства минералов приводит к появлению продуктов разложения в виде корочек, порошков или порошковатых налетов. В ряде случаев исходные минералы не содержали примесей, в то время как после выщелачивания их обнаруживали (кварц после обработки хизлевудита, другие нерудные примеси в остатке выщелачивания арсенопирита, пирротина и висмутина, сфалерит и нерудные примеси после выщелачивания галенита). Данный факт свидетельствует о разрушении сростков при выщелачивании, в результате чего обнаруживаются невидимые в исходных продуктах компоненты. Следует отметить, что это характерно в основном для контрольного выщелачивания. В бактериальных же вариантах опытов, несмотря на гораздо большие изменения минералов, выявление примесных компонентов затруднено, ибо связано с обилием продуктов разложения в поверхностном слое. В то время как некоторые минералы покрываются цветными пленками различной интенсивности, марматит осветляется, что, вероятно, обусловлено его обезжелезиванием. По-разному ведут себя фракции сульфидов различной крупности. Так, если после выщелачивания пирита ( $-0,63+0,4$  мм) пленка, покрывающая его частицы, похожа на пирротиную, то при обработке бо-

Оптическая характеристика крупных фракций сульфидных минералов \* после выщелачивания (аналитик О. Г. Кинэ)

Исследуемый минерал и фракция, мм	Минеральная проба		
	Исходная	Контрольный вариант	Бактериальный вариант
1	2	3	4
Арсенопирит, -0,63+0,4	С металлическим блеском, содержит примесь кварца	Покрыт темной призмической пленкой, изредка встречаются зерна, не покрытые пленкой, много кварца	Обнаружено два продукта: кусочки сульфида, покрытые темной пленкой, корочки порошкового желтого вещества
Халькопирит, -0,1+0,063	Мелкий, есть примесь нерудных минералов	Мелкий, на отдельных участках заметны слабые синеватые пленки	Очень мелкий, есть примеси кварца, обломочки сульфида покрыты разноцветными пленками
Талнахит, -0,1+0,063	Есть примесь кварца и вроски других сульфидов, все кусочки покрыты призмической пленкой	Очень мелкий, многие обломки покрыты призмическими пленками	Очень мелкий, кусочки минерала покрыты сплошными фиолетовыми и синими пленками
Борнит, -0,63+0,4	Блестящий, есть примесь кварца	Покрыт темной пленкой, местами есть примазки ковеллина и примесь нерудных минералов	Обнаружено два продукта: борнит, покрытый черной пленкой, и порошок кремового цвета
Халькозин, -0,63+0,4	Блестящий	Покрыт темной пленкой с синим отливом, есть примесь борнита и кварца	Обнаружено два продукта: кусочки халькозина, покрытые густой синей пленкой (мало), и порошок оранжево-желтого цвета (много)
Клейофан, -0,63+0,4	Сравнительно чистый, с алмазным блеском, прозрачный, есть примесь гидроокислов Fe и кварца	Зерна непрозрачные, с жирным блеском, они как бы потускнели	Зерна покрыты белыми порошковатыми налетами
Марматит, -0,63+0,4	Черный, с алмазным блеском, есть примесь кварца	Черный, матовый, есть примесь нерудных минералов	Обнаружено три продукта: кусочки осветленного марматита, кремовый порошок и кусочки ярко-красного цвета
Пентландит, -0,1+0,063	Блестящий, мелкий	Мелкий, покрыт призмическими пленками	Мелкий, обнаружено два продукта: сульфид, покрытый призмической пленкой, и кремовый порошок (много)
Хизлеудит, -0,63+0,4	Чистый, блестящий, отдельные зерна темного цвета	Покрыт темной пленкой, есть примесь кварца	Обнаружено два продукта: сульфид, покрытый темной пленкой, и кремовый порошок
Пирит, -0,63+0,4	Крупнокристаллический, без побежалости	Крупнокристаллический, покрыт пленкой, напоминающей цвет пирротина, в углублениях она слегка синеватая, призмическая	Все зерна покрыты пленкой, напоминающей цвет пирротина, местами имеющей синеватый отлив и призмическую
Пирит, -0,1+0,063	С металлическим блеском, редкие зерна покрыты темной призмической пленкой	С ярким металлическим блеском	Очень мелкий, окраска в порошке темно-коричневая, мелкие обломки сплошь покрыты темной призмической пленкой с медным отливом, блеск металлический, но более тусклый, чем у исходного образца
Марказит, -0,63+0,4	С металлическим блеском, отдельные обломки местами покрыты черной или синей пленкой	Покрыт темной пленкой	Покрыт сплошной темной призмической пленкой
Марказит, -0,1+0,063	Почти все кусочки покрыты темной пленкой	Очень мелкий, покрыт темной, иногда синеватой призмической пленкой	Очень мелкий, покрыт синей призмической пленкой
Пирротин, -0,63+0,4	С металлическим блеском, содержит вроски халькопирита	Покрыт темной пленкой, содержит примесь халькопирита и нерудных минералов	Обнаружено два продукта: кусочки пирротина, покрытые сплошной черной пленкой, и корочки порошкового кремнево-белого вещества

1	2	3	4
Висмутин, -0,63+0,4	Блестящий, есть примесь кварца	Покрит темной пленкой и белыми порошковатыми налетами, есть примесь кварца и шпирита	Покрит темной пленкой и белыми порошковатыми налетами, много примесей нерудных минералов
Висмутин, -0,1+0,063	Игольчатый, блестящий, есть примесь кварца	Мелкий, игольчатый, покрыт темной призирующей пленкой, содержит примесь нерудных минералов и халькопирита	Очень мелкий, обнаружено два продукта: кусочки сульфида, покрытые темной пленкой, и кремевый порошковатый материал
Молибденит, -0,63+0,4	Блестящий, крупночешуйчатый	Блестящий, местами покрыт темной пленкой, есть примесь кварца	Местами покрыт призирующей пленкой и корочками зеленовато-серого порошкового материала
Галенит, -0,63+0,4	Кристаллический, чистый, матовый	Кристаллический, покрыт темной пленкой, есть примесь сфалерита и нерудных минералов	Обнаружено два продукта; галенит, покрытый темной пленкой, и кремевый порошок
Антимонит, -0,63+0,4	Блестящий, есть нерудные примеси	Покрит темной пленкой, есть примесь нерудных минералов	Покрит темной матовой пленкой

\* Минералы исследовались под микроскопом МБС-2.

лее мелкого материала ( $-0,1+0,063$  мм) она становится темной, призирующей, с медным отливом. Для марказита отмечается переход от темной пленки к синей. При выщелачивании же висмутина на поверхности крупных частиц образуются порошковатые налеты, а на поверхности мелких — порошок. Контрольные и бактериальные варианты опытов при выщелачивании талнахита и халькозина очень сильно отличаются по интенсивности цветов окислительных пленок.

Приводим результаты наших исследований о структурных преобразованиях ряда сульфидных минералов различной дисперсности, подвергнутых воздействию *Th. ferrooxidans*.

Халькопирит и талнахит. Изменения в структуре крупных фракций минералов незначительны. В тонкодисперсном состоянии имеет место разрушение кристаллической решетки, сопровождаемое появлением элементарной серы, образуется также новая фаза  $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$ .

Халькопирит. Фракция —  $0,63+0,4$  мм. Сопоставление дифрактограмм проб после контрольной и бактериальной обработки показывает, что рефлексы халькопирита становятся более четкими, интенсивность их по сравнению с исходной пробой возрастает.

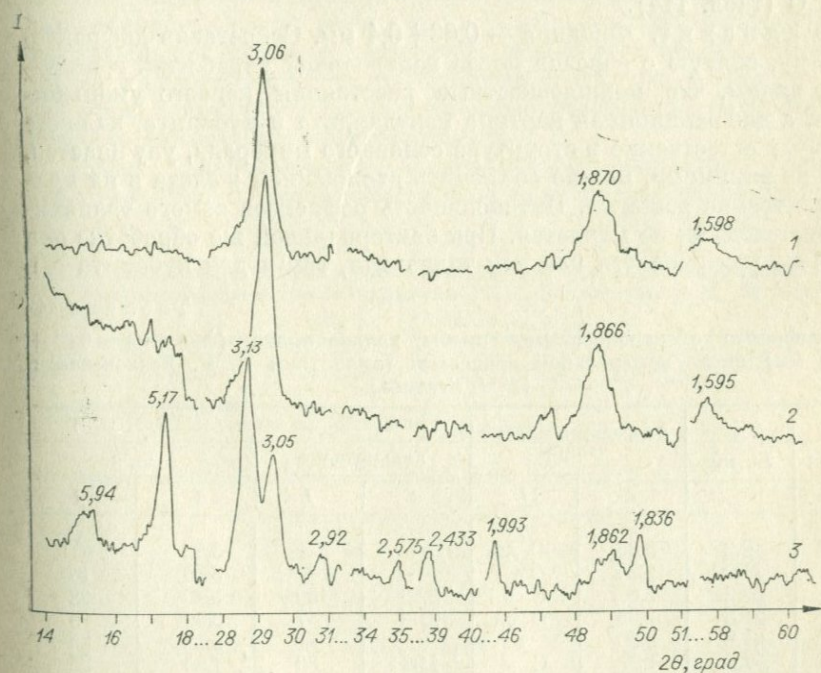


Рис. 65. Дифрактограммы сверхтонкой фракции халькопирита (измельчение 15 мин). Аналитик Э. П. Солотчина.

1 — исходная; 2 — после контрольной обработки; 3 — после бактериальной обработки.

гает. Наблюдается сдвиг в сторону уменьшения межплоскостных расстояний. По данным рентгенографического анализа твердых остатков после выщелачивания сверхтонкой фракции, в контрольном варианте опыта существенных изменений не обнаружено, кроме более четких по сравнению с исходным образцом рефлексов пирита (примеси) и халькопирита. В бактериальном варианте опыта появляется новая фаза (рис. 65, 3) — на дифрактограмме в области брэгговских углов 17, 45 и 50°. Интенсивность рефлексов халькопирита и пирита уменьшается, что свидетельствует о нарушениях в структуре минерала. И в контрольном и в бактериальном варианте опыта в твердых остатках обнаружена элементарная сера.

По данным электронографического фазового анализа фракции — 0,63+0,4 мм, после контрольной обработки на поверхности пробы наряду с халькопиритом обнаружена элементарная сера (табл. 112), а после бактериальной обработки — только халькопирит (табл. 113). После контрольной обработки сверхтонкой фракции заметных изменений на поверхности пробы не произошло. Что касается опытной пробы, то на электронограмме видны только три линии, принадлежащие новой фазе  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (табл. 114).

**Т а л н а х и т.** Фракция — 0,63+0,4 мм. Сопоставив дифрактограмму, снятую с образца после контрольной обработки, с исходной, видим, что межплоскостные расстояния первого уменьшились, а дифракционная картина пентландита и кубанита, наличие которых естественно в структуре основного минерала, улучшается, что, по-видимому, можно объяснить вхождением железа в их кристаллические решетки. Интенсивность рефлексов самого талнахита практически не меняется. При бактериальной же обработке она заметно уменьшается как для талнахита, так и для кубанита и в

Т а б л и ц а 112

Расшифровка электронограммы пробы халькопирита (фракция — 0,63 + +0,4 мм) после контрольной обработки (аналитики В. К. Розловская и Н. М. Усатова)

Линия	2г, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				Халькопирит		Сера	
		d	I	d	I	d	I
1	18,2	3,85	О. сл.	—	—	3,85	100
2	21,0	3,34	Сл.	—	—	3,45	31
3	23,2	3,02	С.	3,03	100	3,10	38
4	27,5	2,55	О. сл.	2,62	7	2,50	18
5	31,8	2,20	»	—	—	2,12	25
6	37,8	1,87	С.	1,86	83	1,90	25
7	44,2	1,59	Ср.	1,59	20	1,61	20
8	46,2	1,52	Сл.	1,51	6	1,54	3
9	53,0	1,32	О. сл.	1,323	3	1,31	3
10	58,0	1,21	Сл.	1,206	7	—	—
11	65,2	1,07	»	1,077	3	—	—

Расшифровка электронограммы пробы халькопирита (фракция  $-0,63+0,4$  мм) после бактериальной обработки (аналитики В. К. Розловская и Н. М. Усатова)

Линия	2 $\theta$ , мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)	
		d	I	d	I
1	23,0	3,05	С.	3,03	100
2	27,0	2,60	Сл.	2,62	7
3	37,2	1,88	С.	1,89	83
4	43,8	1,60	Ср.	1,59	20
5	52,5	1,33	О. сл.	1,323	3
6	57,6	1,22	Сл.	1,266	7
7	65,0	1,08	»	1,077	3

меньшей степени для пентландита. Значения межплоскостных расстояний для основного минерала становятся более низкими.

Расшифровка дифрактограммы пробы после контрольной обработки сверхтонкой фракции (рис. 66, 2) показывает, что талнахит не претерпевает изменений. Однако уменьшение межплоскостных расстояний выражено резче, чем в неизмельченном образце. При бактериальной обработке появляется новая фаза  $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$  и элементарная сера. Исходные структуры талнахита, кубанита и пентландита почти полностью разрушены (сохранилось лишь по одному сильному рефлексу).

После контрольной и бактериальной обработок фракции  $-0,63+0,4$  мм в поверхностном слое содержался только талнахит

Таблица 114

Расшифровка электронограмм сверхтонкой фракции халькопирита после выщелачивания (аналитики В. К. Розловская и Н. М. Усатова)

Линия	2 $\theta$ , мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957; Berry, Thompson, 1962)			
				Халькопирит		$Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$	
		d	I	d	I	d	I

*После контрольной обработки*

1	23,0	3,05	С.	3,03	100	—	—
2	27,0	2,60	Сл.	2,62	7	—	—
3	37,8	1,85	Ср.	1,86	83	—	—
4	44,0	1,59	Сл.	1,59	20	—	—
5	58,0	1,21	О. сл.	1,206	7	—	—

*После бактериальной обработки*

1	19,5	3,59	С.	—	—	3,53	100
2	22,8	3,07	Сл.	—	—	3,02	10
3	26,0	2,695	Ср.	—	—	2,67	20

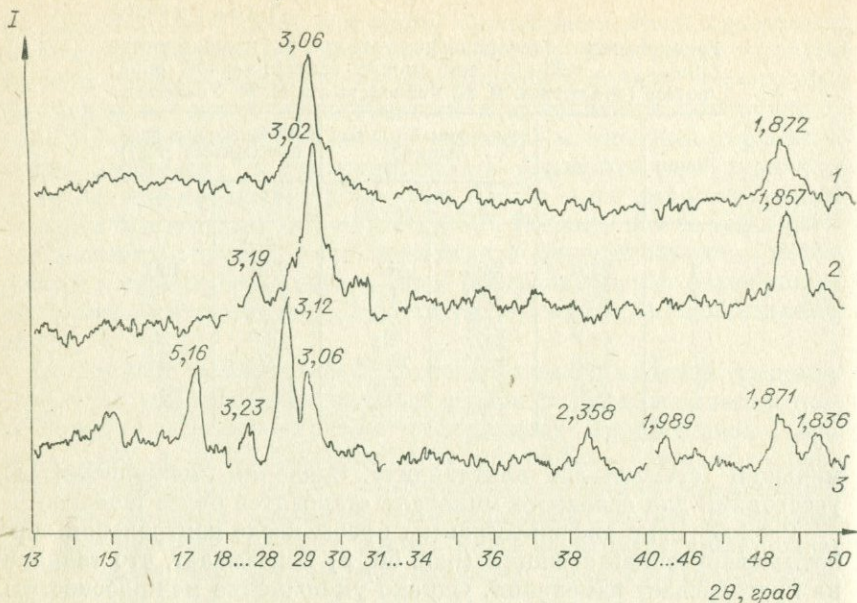


Рис. 66. Диффрактограммы сверхтонкой фракции талнахита (измельчение 15 мин). Аналитик Э. П. Солотчина.  
1 — исходная; 2 — после контрольной; 3 — после бактериальной обработки.

(табл. 115) Данные противоположного характера получены при выщелачивании сверхтонкой фракции: на поверхности контрольной пробы обнаружены только линии  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а на поверхности пробы после бактериальной обработки — разрушенный талнахит и новообразование  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 67).

Таким образом, халькопирит и талнахит при выщелачивании подвергаются существенным изменениям. Особенно это относится к сверхтонким фракциям. Изменения связаны не только с разрушением кристаллической решетки, в результате чего высвобождается элементарная сера, но и с появлением новообразования в виде  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Более сильно разрушается талнахит, что, очевидно, объясняется особенностью его кристаллического строения. Сказанное согласуется с данными о переходе меди в раствор при выщелачивании халькопирита и талнахита — для последнего этот показатель выше.

**Х а л ь к о з и н.** По результатам электрографического фазового анализа тонкодисперсного халькозина, после контрольной обработки новообразований на поверхности его частиц не зафиксировано (табл. 116). После бактериального выщелачивания такие сильные рефлексy с  $d=3,85$ ;  $3,24$ ;  $3,07$  Å исчезли, а другие межплоскостные расстояния, в том числе и самого сильного рефлексy с  $d=1,97$  Å, заметно уменьшились, что свидетельствует как о зна-

Расшифровка электрограмм проб талнахита,  
 фракция —0,63+0,4 мм (аналитики В. К. Розлов-  
 ская и Н. М. Усатова)

Линия	2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Гейкин и др., 1966)	
		d	I	d	I
<i>После контрольной обработки</i>					
1	23,0	3,05	С.	3,061	10
2	28,0	2,50	Сл.	2,511	1
3	33,8	2,97	О. сл.	2,971	5
4	36,0	1,95	Ср.	—	—
5	37,5	1,87	»	1,878	9
6	43,8	1,60	»	1,602	8
7	45,8	1,53	Сл.	1,535	2
8	52,2	1,34	»	1,329	4
9	57,5	1,22	»	1,219	5
10	64,5	1,09	»	1,082	7
11	70,0	1,001	О. сл.	1,020	3
<i>После бактериальной обработки</i>					
1	23,2	3,02	С.	3,061	10
2	37,8	1,85	С.	1,878	9
3	44,0	1,59	Ср.	1,602	8
4	53,2	1,32	О. сл.	1,329	4
5	58,0	1,21	Сл.	1,219	5
6	65,0	1,08	»	1,082	7
7	70,0	1,001	О. сл.	1,020	3

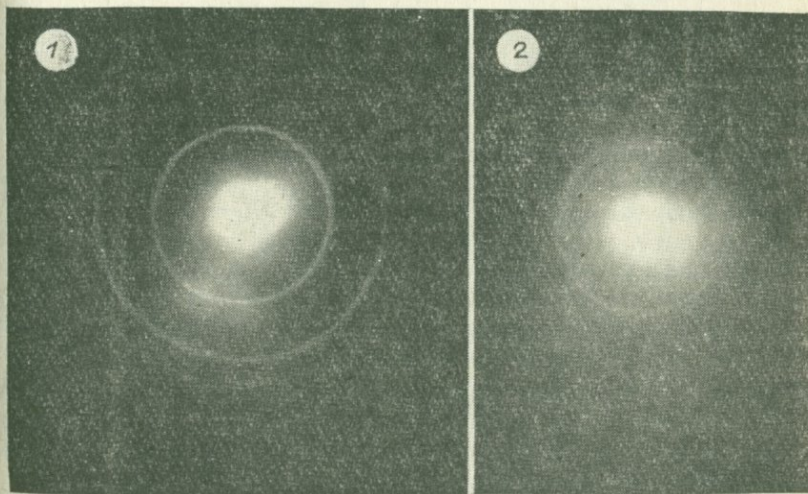


Рис. 67. Электрограммы сверхтонкой фракции талнахита. Съемка вы-  
 полнена В. К. Розловской и Н. М. Усатовой.

1 — исходная; 2 — после бактериальной обработки.

## Расшифровка электронограмм сверхтонкой фракции халькозина после выщелачивания (аналитики В. К. Розловская и Н. М. Усатова)

Линия	2г, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
		d	I	β-Cu <sub>2</sub> S		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	
				d	I	d	I
<i>После контрольной обработки</i>							
1	18,2	3,85	Ср.	3,74	2	—	—
2	21,6	3,24	С.	3,29	4	—	—
3	22,6	3,07	»	3,07	4	—	—
4	24,8	2,83	Сл.	2,84	4	—	—
5	27,2	2,58	»	2,55	4	—	—
6	31,0	2,26	»	2,23	4	—	—
7	35,5	1,97	С.	1,99	10	—	—
8	39,0	1,797	О. сл.	1,81	2	—	—
9	41,2	1,701	Ср.	1,72	5	—	—
10	43,2	1,62	О. сл.	1,593	2	—	—

*После бактериальной обработки*

1	24,0	2,92	О. сл.	2,95	4	2,97	28
2	26,0	2,895	»	2,73	5	—	—
3	27,8	2,52	С.	2,55	4	2,53	100
4	31,5	2,22	О. сл.	2,23	4	—	—
5	33,5	2,09	»	2,11	2	2,10	32
6	36,0	1,95	»	1,99	10	—	—
7	38,5	1,82	»	1,81	2	—	—
8	41,2	1,70	Сл.	1,72	5	1,71	16
9	44,0	1,60	»	1,593	2	1,61	64
10	47,5	1,475	Ср.	1,484	2	1,483	80

чительном разрушении минерала, так и о том, что его осталось мало. Кроме того, в остатке бактериального выщелачивания обнаружено новообразование магнетит.

**Кубанит.** После контрольной обработки на поверхности пробы зафиксирован только магнетит. Расшифровка электронограммы кубанита после бактериальной обработки показала наличие ковеллина, что, возможно, связано или с перекристаллизацией исходного минерала, или с выделением его из разрушенных сростков. Сильные рефлексy самого кубанита ( $d=3,7; 2,12; 1,745 \text{ \AA}$ ) после воздействия *Th. ferrooxidans* стали слабыми, а это говорит о том, что в пробе остались следовые количества этого минерала. На рис. 68 изображены электронограммы пробы кубанита.

**Клейофан. Флоацционная фракция.** По данным расшифровки дифрактограмм, структура основного минерала изменяется мало (табл. 117). После контрольной обработки на дифрактограмме в области брэгговских углов  $17$  и  $28^\circ$ , которым соответствуют

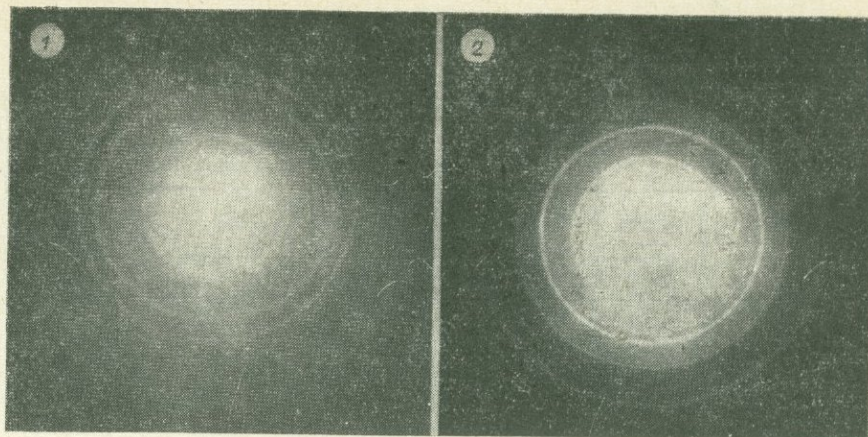


Рис. 68. Электрограммы сверхтонкой фракции кубанита. Съемка выполнена В. К. Розловской и Н. М. Усатовой.

1 — исходная; 2 — после бактериальной обработки.

Таблица 117

Расшифровка диффрактограмм проб клейофана, исходной и после контрольной и бактериальной обработки, флотационная фракция (аналитик Э. П. Солотчина)

Линия	Экспериментальные данные						Литературные данные (Михеев, 1957; Berry, Thompson, 1962)			
	Исходная проба		К		Б		Клейофан		Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	—	—	—	—	7	5,91	—	—	2	5,97
2	—	—	5	5,81	—	—	—	—	—	—
3	—	—	7	5,14	25	5,17	—	—	9	5,11
4	—	—	—	—	3	3,71	—	—	—	—
5	100	3,14	90	3,15	75	3,12	10	3,12	9	3,13
6	13	2,72	20	2,71	7	2,72	2	2,70	—	—
7	—	—	—	—	5	2,316	—	—	4	2,27
8	—	—	—	—	10	1,991	—	—	4	1,99
9	90	1,919	100	1,916	100	1,919	8	1,910	—	—
10	—	—	—	—	8	1,836	—	—	4	1,84
11	52	1,636	65	1,633	37	1,636	7	1,631	—	—
12	3	1,567	5	1,566	—	—	1	1,561	—	—
13	10	1,355	15	1,354	—	—	3	1,352	—	—
14	18	1,243	—	—	—	—	4	1,240	—	—
15	2	1,211	—	—	—	—	—	—	—	—
16	18	1,106	—	—	—	—	5	1,106	—	—
17	9	1,043	—	—	—	—	3	1,042	—	—

Расшифровка дифрактограмм проб клейофана, исходной и после контрольной и бактериальной обработки, сверхтонкая фракция (аналитик Э. П. Солотчина)

Линия	Экспериментальные данные						Литературные данные (Михеев, 1957; Berry, Thompson, 1962)					
	Исходная проба		К		Б		клейофан		Сера		$Fe_3(SO_4)_2 \cdot (OH)_5 \cdot 2H_2O$	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	—	—	—	—	—	—	—	3	5,8	—	—	
2	—	—	—	—	5	5,15	—	—	—	9	5,11	
3	—	—	7	3,83	7	3,87	—	—	10	3,85	—	
4	—	—	—	—	—	—	—	—	5	3,45	—	
5	3	3,36	8	3,33	—	—	—	—	—	—	—	
6	—	—	—	—	—	—	—	7	3,21	—	—	
7	100	3,13	100	3,11	30	3,13	10	3,12	—	9	3,13	
8	—	—	—	—	10	3,10	—	—	6	3,10	—	
9	—	—	—	—	—	—	—	6	2,85	—	—	
10	3	2,72	12	2,69	—	—	2	2,70	4	2,63	—	
11	—	—	—	—	—	—	—	4	2,50	—	—	
12	—	—	—	—	—	—	—	4	2,43	—	—	
13	—	—	—	—	—	—	—	3	2,38	—	—	
14	—	—	—	—	—	—	—	3	2,30	—	—	
15	—	—	—	—	—	—	—	6	2,12	—	—	
16	—	—	—	—	—	—	—	1	2,00	—	—	
17	55	1,919	70	1,911	14	1,917	8	1,910	6	1,900	—	
18	—	—	—	—	—	—	—	4	1,83	4	1,84	
19	—	—	—	—	—	—	—	6	1,78	—	—	
20	—	—	—	—	—	—	—	5	1,73	—	—	
21	30	1,635	40	1,630	9	1,634	7	1,631	—	—	—	
22	—	—	—	—	—	—	1	1,561	—	—	—	
23	6	1,355	6	1,352	—	—	3	1,352	—	—	—	
24	—	1,244	—	—	—	—	4	1,240	—	—	—	
25	—	1,106	—	—	—	—	5	1,106	—	—	—	
26	—	1,043	—	—	—	—	3	1,042	—	—	—	

межплоскостные расстояния 5,14 и 3,15 Å, фиксируется новая фаза  $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$ . После бактериальной обработки количество этого вещества резко возрастает, что свидетельствует о более интенсивном процессе выщелачивания клейофана в присутствии *Th. ferrooxidans*. На дифрактограмме его рефлексy находятся в области брэгговских углов  $17^\circ$  (5,17 Å),  $28^\circ$  (3,12 Å),  $39^\circ$  (2,316 Å) и  $45^\circ$  (1,991 Å).

*Сверхтонкая фракция.* Расшифровка дифрактограмм показала, что изменения сверхтонкой фракции минерала как при химическом, так и при бактериальном выщелачивании носит иной характер по сравнению с флотационной фракцией (табл. 118). В контрольном варианте опыта появляется сера ромбическая (в области угла Брэгга  $23^\circ$ , которому соответствует межплоскостное расстояние 3,83 Å). Нового вещества  $Fe_3(SO_4)_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$  не обнаруже-

Расшифровка электронограммы пробы клейофана (флотационная фракция) после контрольной обработки (аналитик Н. М. Усатова)

Линия	2 $\theta$ , мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
		d	I	Марматит		Пирит	
				d	I	d	I
1	22,8	3,07	С.	3,099	10	—	—
2	24,2	2,895	О. сл.	2,707	1	2,70	75
3	28,2	2,49	Ср.	—	—	2,42	45
4	33,8	2,07	Сл.	—	—	—	—
5	37,0	1,89	С.	1,909	10	1,91	45
6	43,4	1,61	С.	1,628	9	1,63	100
7	45,2	1,55	Сл.	—	—	1,56	15
8	47,8	1,47	»	—	—	1,45	25
9	52,2	1,34	»	1,355	1	—	—
10	57,0	1,23	Ср.	1,237	6	1,24	10
11	64,0	1,095	»	1,105	7	1,105	12
12	67,8	1,03	Сл.	—	—	1,041	25
13	77,2	0,90	»	—	—	0,903	3
14	82,5	0,849	»	—	—	0,855	2
15	97,2	0,721	»	—	—	—	—

но. Дифрактограмма пробы минерала после бактериальной обработки резко отличается от контрольной. Интенсивность сильных рефлексов клейофана становится незначительной ( $d=3,13$ ;  $1,191$  и  $1,634$  Å), а слабые рефлексы исчезают. Новообразование  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  присутствует только в следовых количествах. Обнаружена ромбическая сера. Все это свидетельствует о сильном разрушении структуры минерала.

По данным электронографического фазового анализа пробы клейофана, после контрольной обработки на поверхности минерала обнаружен марматит. Вероятно, в процессе химического выщелачивания железа, содержащегося в составе 9К и перешедшее в раствор из клейофана, способствует образованию марматита (табл. 119). Электронограмма пробы после бактериальной обработки резко отличается от предыдущей (табл. 120). На поверхности клейофана наряду с марматитом обнаружены магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и вюртцит — минерал такого же химического состава, что и клейофан, но с гексагональной решеткой (клейофан имеет кубическую). Это, очевидно, свидетельствует о том, что кроме окисления клейофана имеет место и его перекристаллизация. Сверхтонкая фракция ведет себя по-другому. Вюртцит образуется при контрольной обработке (табл. 121). После бактериальной обработки на поверхности клейофана помимо основного минерала и магнетита обнаружено соединение цинка  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  (табл. 122).

Таким образом, приведенные данные свидетельствуют о том, что клейофан в процессе выщелачивания претерпевает значитель-

Расшифровка электронограммы пробы клейофана (флотационная фракция) после бактериальной обработки (аналитик Н. М. Усатова)

Линия	2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)					
				Магнетит		Марматит		Вюртцит	
		d	I	d	I	d	I	d	I
1	14,5	4,83	О. сл.	4,85	6	—	—	—	—
2	22,6	3,40	Ср.	2,97	28	3,099	10	3,407	10
3	24,0	2,92	О. сл.	—	—	—	—	2,973	1
4	28,0	2,50	С.	2,53	100	2,707	1	—	—
5	33,8	2,07	Сл.	2,10	32	2,408	3	2,094	4
6	37,0	1,89	Сл.	1,71	16	1,909	10	1,902	10
7	43,5	1,61	»	1,61	64	1,628	9	1,625	9
8	47,6	1,47	»	1,483	80	—	—	—	—
9	52,5	1,33	О. сл.	1,326	6	1,355	1	1,359	1
10	57,0	1,23	»	1,210	5	1,237	6	1,213	3
11	64,0	1,095	Сл.	1,092	32	1,105	7	—	—
12	68,2	1,028	О. сл.	1,048	10	—	—	1,044	8

ные изменения, которые сводятся к разрушению его структуры и появлению новообразований — магнетита и  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, имеет место перекристаллизация: при выщелачивании клейофана образуется вюртцит — гексагональная модификация сфалерита.

Арсенопирит. Бактериальное выщелачивание арсенопирита в условиях непрерывного встряхивания длилось 12 сут. Содержание мышьяка в бактериальном растворе в конце эксперимента составляло 56,8, а в контрольном — 5,3%. Концентрация *Th. ferrooxidans* по сравнению с первоначальной ( $10^6$  клеток/мл) уменьшилась до  $10^5$ . Исходную пробу арсенопирита и твердые остатки

Таблица 121

Расшифровка электронограммы пробы клейофана (фракция сверхтонкого измельчения в воде в течение 7 мин) после контрольной обработки (аналитик Н. М. Усатова)

Линия	2r, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				Марматит		Искусственный вюртцит	
		d	I	d	I	d	I
1	21,2	3,306	О. с.	3,408	4	3,29	10
2	23,0	3,05	»	3,099	10	—	—
3	36,8	1,904	С.	1,909	10	1,90	9
4	43,0	1,63	Ср.	1,629	9	1,62	7
5	57,0	1,229	Сл.	1,237	6	1,224	5
6	64,0	1,095	»	1,105	7	1,099	5
7	71,0	0,987	О. сл.	—	—	0,997	2

Расшифровка электронограммы пробы клейофана (фракция сверхтонкого измельчения в воде в течение 7 мин) после бактериальной обработки (аналитик Н. М. Усатова)

Линия	2 $\theta$ , мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)					
				Магнетит		Марматит		ZnO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		d	I	d	I	d	I	d	I
1	22,8	3,07	Ср.	—	—	3,099	10	2,98	50
2	28,0	2,50	С.	2,53	100	—	—	2,53	100
3	33,2	2,11	Сл.	2,10	32	—	—	2,10	40
4	37,0	1,89	Ср.	—	—	1,909	10	—	—
5	42,8	1,64	»	1,61	64	1,629	9	1,62	40
6	47,5	1,48	»	1,483	80	—	—	1,49	80
7	52,0	1,35	О. сл.	1,326	6	1,355	1	1,33	20
8	64,0	1,095	»	1,092	32	—	—	1,09	50

после контрольного и бактериального выщелачивания подвергли химическому фазовому анализу на содержание мышьяка, серы и железа (Филиппова, 1975). Наибольшие изменения произошли в твердом остатке арсенопирита после бактериальной обработки (табл. 123). Из общего содержания в нем мышьяка на долю 3-валентного приходится 81,8%, на долю 5-валентного — 18,2%. Неполное разрушение минерала (невыщелоченным осталось 4,92%) объясняется, вероятно, недостаточной длительностью опыта. В твердом остатке арсенопирита после химической обработки концентрация мышьяка практически мало отличалась от таковой в исходной пробе. Железо арсенопирита перешло в окисленные формы. Об этом можно судить по избыточному содержанию его при подсчете баланса по сере и мышьяку в окисленных формах. Данные химического анализа по мышьяку, сере и железу и стехиометрические расчеты по ним подтверждают это. Большая часть серы в твердом остатке после бактериального выщелачивания арсенопирита (76%) представлена в виде элементарной, меньшая (14,8%) окислилась до сульфат-иона.

Исходную пробу, представленную арсенопиритом, и полученные после контрольного и бактериального опытов твердые остатки подвергли рентгенографическому фазовому анализу (метод Дебая), результаты которого приведены в табл. 124. Сопоставление расшифровки рентгенограмм с литературными данными показало, что в твердом остатке после контрольного опыта структурных изменений не произошло. На рентгенограмме, полученной с твердого остатка после бактериального выщелачивания, присутствуют наиболее интенсивные характерные линии арсенопирита. Остальные линии, вероятно, обусловлены содержанием в пробе элементарной серы ромбической сингонии. Кристаллических соединений мышьяка и железа не обнаружено. Возможно, часть материала, содержа-

## Бактериальное выщелачивание мышьяка, железа и серы из арсенопирита (Филиппова, 1975), аналитик В. С. Мешкова

Состав пробы	Содержание элементов в твердых остатках, входящих в состав арсенопирита, %		
	Исходная проба	К	В
<i>Мышьяк</i>			
Арсенопирит . . . . .	40,00	40,36	4,92
Оксисленные минералы:			
мышьяк общий . . . . .	0,50	0,72	18,15
В том числе As <sup>3+</sup> . . . . .	0,25	0,25	14,84
As <sup>5+</sup> . . . . .	0,25	0,47	3,31
Сульфиды (с самородным мышьяком)	0,41	0,15	0,40
Итого . . . . .	40,91	41,23	23,47
<i>Железо</i>			
Арсенопирит и другие сложные минералы . . . . .	31,04	31,12	3,59
Оксисленные минералы и пирротин . . . . .	0,97	0,97	19,66
Итого . . . . .	32,01	32,09	23,24
<i>Сера*</i>			
Арсенопирит и другие сульфиды	19,75	19,87	2,06
Оксисленные материалы .	0,09	0,09	3,33
Итого . . . . .	19,84	19,96	5,39

\* 17,15% приходится на элементарную серу, выпавшую в осадок в бактериальном варианте опытов.

щего серу и мышьяк, оказалась рентгеноаморфной. Дифракционных линий, соответствующих каким-либо соединениям мышьяка и железа, также не обнаружено.

Для уточнения данных рентгеноструктурного фазового анализа и изучения процессов на поверхности минерала те же пробы подвергли электронографическому анализу. Результаты расшифровки электронограммы исходной пробы подтвердили содержание в ней только арсенопирита. На электронограмме пробы арсенопирита после бактериальной обработки дифракционные кольца получились слабые. Можно предположить, что ромбическая сера покрыта очень мелкими частицами арсенопирита. Дисперсность этих частиц подтверждается размытостью дифракционных колец.

Расшифровка дифрактограмм проб клейофана исходной и после контрольной и бактериальной обработки (аналитик О. Ф. Пурвинский)

Линия	Экспериментальные данные						Литературные данные (Михеев, 1957)			
	Исходная проба		К		Б		Арсенопирит		Сера	
	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n	I	d/n
1	—	—	—	—	—	—	—	—	3	5,80
2	—	—	—	—	5	3,87	—	—	10	3,85
3	1	3,67	1	3,67	—	—	3	3,669	—	—
4	—	—	—	—	2ш	3,47	—	—	5	3,45
5	—	—	—	—	10	3,22	—	—	7	3,21
6	—	—	—	—	3	3,12	—	—	6	3,10
7	2	2,94	2	2,94	2ш	2,93	3	2,933	—	—
8	—	—	—	—	1	2,85	—	—	6	2,85
9	2	2,85	2	2,85	—	—	3	2,843	—	—
10	—	—	—	—	—	—	1	2,783	—	—
11	10	2,67	10	2,68	7	2,68	10	2,662	—	—
12	—	—	—	—	—	—	—	—	4	2,63
13	1	2,56	2	2,56	—	—	2	2,559	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	4	2,50
15	10ш	2,44	10ш	2,44	5	2,44	9	2,443	—	—
16	—	—	—	—	—	—	—	—	4	2,43
17	—	—	—	—	—	—	9	2,412	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2,38
19	—	—	—	—	—	—	—	—	3	2,30
20	2	2,20	2	2,19	—	—	5	2,206	—	—
21	—	—	—	—	—	—	—	—	6	2,12
22	2	2,10	2	2,10	—	—	4	2,078	—	—
23	2	2,01	2	2,00	—	—	5	2,001	1	2,00
24	3	1,945	2	1,945	—	—	6	1,943	—	—
25	—	—	—	—	2	1,90	—	—	6	1,90
26	—	—	—	—	—	—	—	—	4	1,83
27	9	1,815	9	1,815	—	—	10	1,817	—	—
28	—	—	—	—	—	—	—	—	6	1,78
29	2	1,753	3	1,761	—	—	7	1,758	—	—
30	—	—	—	—	2	1,73	—	—	5	1,73
31	—	—	—	—	—	—	5	1,698	—	—
32	3	1,630	7	1,630	—	—	8	1,629	—	—
33	1	1,605	2	1,604	—	—	7	1,594	—	—

Примечание. Широкая линия — ш.

С пробы минерала, обработанной контрольным раствором, получены две совершенно различные электронограммы. Расшифровка первой из них подтвердила содержание в поверхностном слое пробы арсенопирита. Но первое кольцо оказалось очень размытым (оно охватывает первые 3—4 структурных кольца арсенопирита), что свидетельствует о разложении структуры арсенопирита. По данным расшифровки второй электронограммы, на поверхности пробы образовалась новая структура — скородит. Однако перекристаллизация произошла не полностью, о чем говорит присутствие еще сильных линий арсенопирита (табл. 125).

## Расшифровка электрограмм проб арсенопирита, исходной и после контрольной и бактериальной обработки (аналитик В. К. Розловская)

Линия	2 г, мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				Арсенопирит		Скородит	
		d	I	d	I	d	I
<i>Исходная проба</i>							
1	21,5	3,65	С.	3,669	3	—	—
2	27,5	2,96	Ср.	2,993	3	—	—
3	29,0	2,70	»	2,662	10	—	—
4	30,8	2,55	Сл.	2,559	2	—	—
5	34,8	2,26	О. сл.	2,276	5	—	—
6	36,2	2,17	»	2,078	4	—	—
7	38,8	2,02	»	2,001	5	—	—
8	40,2	1,95	Ср.	1,943	6	—	—
9	49,8	1,57	Сл.	1,544	7	—	—
<i>После контрольной обработки, первая электрограмма</i>							
1	21,5	3,650	Очень сильно размыта	3,669	3	—	—
2	39,0	2,010	О. сл.	2,001	5	—	—
3	40,5	1,940	»	1,943	6	—	—
4	43,0	1,825	»	1,817	10	—	—
5	59,0	1,330	»	1,338	8	—	—
<i>То же, вторая электрограмма</i>							
1	17,0	4,62	Сл.	—	—	4,44	10
2	19,2	4,08	»	—	—	4,06	5
3	21,5	3,65	Ср.	3,669	3	—	—
4	23,0	3,56	Сл.	—	—	3,50	5
5	26,8	2,93	О. сл.	2,993	3	2,98	6
6	29,5	2,66	Сл.	2,662	10	2,67	5
7	39,0	2,01	О. сл.	2,001	5	2,00	5
8	40,5	1,94	»	1,943	6	—	—
9	43,2	1,805	»	1,817	10	1,797	4
10	45,8	1,71	»	1,758	7	—	—
<i>После бактериальной обработки</i>							
1	21,5	3,65	Ср.	3,669	3	—	—
2	26,8	2,93	Сл.	2,935	3	—	—
3	29,5	2,66	О. сл.	2,662	10	—	—
4	39,0	2,01	»	2,001	5	—	—

Таким образом, на поверхности пробы арсенопирита после контрольной обработки образовалась структура скородита, а после бактериальной обработки — элементарная сера ромбической сингонии. Из общего содержания мышьяка в твердом остатке на долю 3-валентного приходится 81,8%, на долю 5-валентного — 18,2%. Железо, входящее в состав арсенопирита, в процессе его бактериального выщелачивания переходит в окисленные формы.

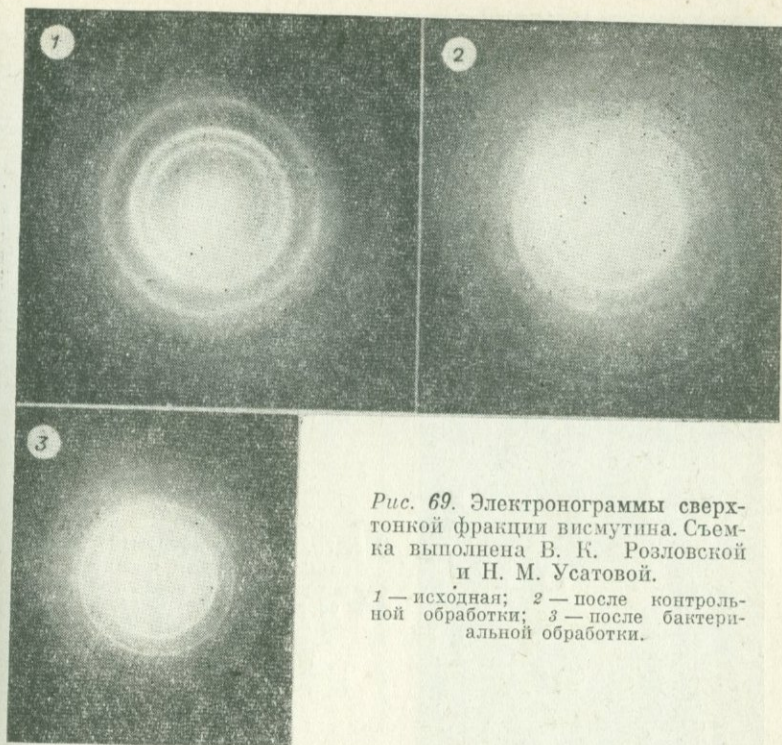


Рис. 69. Электронограммы сверхтонкой фракции висмутита. Съемка выполнена В. К. Розловской и Н. М. Усатовой.

1 — исходная; 2 — после контрольной обработки; 3 — после бактериальной обработки.

**Висмутит.** После контрольной обработки тонкодисперсной фракции висмутита, подвергнутой выщелачиванию, на поверхности основного минерала найден элементарный висмут (рис. 69, 2), а после бактериальной — элементарная сера (рис. 69, 3).

**Галенит.** После бактериальной обработки на поверхности основного минерала обнаружен сульфат свинца (рис. 70, 3). Контрольная обработка также приводит к разрушению структуры минерала. Интенсивность сильных линий заметно уменьшается ( $d=2,965; 2,093$  и  $1,324$  Å), большинство из них становится очень слабыми. Из новообразований зафиксирован магнетит (рис. 70, 2).

**Пентландит.** После контрольной обработки тонкодисперсного минерала на его поверхности образовалась новая фаза  $\text{NiSO}_4$  (табл. 126). После бактериального выщелачивания кроме этого соединения обнаружены следы серы.

**Хизлевудит.** Поскольку сведений о бактериальном выщелачивании хизлевудита ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) в доступной нам литературе нет, был экспериментально изучен характер воздействия на этот минерал *Th. ferrooxidans* и исследованы продукты его разложения. Хизлевудит выделен из хизлевудит-халькозиновой руды Талнахского месторождения. Находки этого минерала в зоне последнего были известны и ранее (Кулагов, Изюитко, Митенков, 1967). Рас-

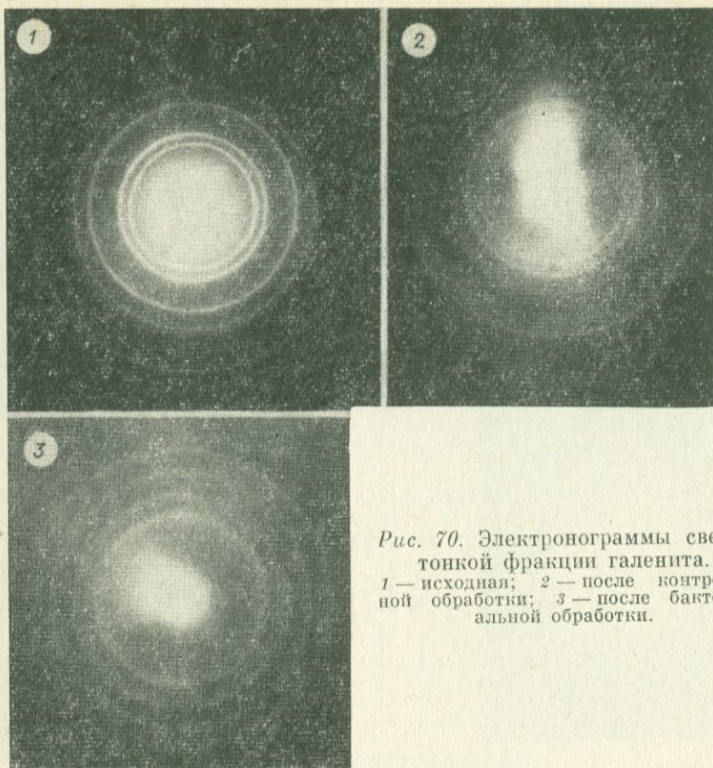


Рис. 70. Электронограммы сверхтонкой фракции малахита.  
1 — исходная; 2 — после контрольной обработки; 3 — после бактериальной обработки.

шифровка электронограммы исходной пробы показала присутствие на поверхности минерала частиц NiO, что, вероятно, является признаком его окисления кислородом воздуха.

В процессе бактериального выщелачивания пульпа в колбах приобретала все более зеленую окраску, характерную для никельсодержащих растворов. После фильтрования в жидкой фазе обнаружено значительное количество никеля — до 700 мг/л и более. В твердой фазе после бактериального выщелачивания хизлевудита раствором с исходным  $\text{pH} = 2,5$  и содержанием  $\text{Fe}^{3+} = 9$  г/л найдены выпавшие в осадок кристаллы голубого цвета \* весом 50 мг — четверть навески минерала. Выпадение кристаллов в осадок связано с перенасыщенностью жидкой фазы пульпы никелем.

По данным рентгенографического исследования твердых остатков, бактериальное выщелачивание приводит к сильному разрушению хизлевудита (рис. 71). Существенных различий в межплоскостных расстояниях исходной пробы и твердой фазы после контрольной обработки нет. Если в контрольном опыте новообразование  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  отмечено в небольшом количестве

\* Исследование кристаллов выполнено совместно с В. В. Рябовым.

Расшифровка электронограмм сверхтонкой фракции пентландита после выщелачивания (аналитик В. К. Розловская)

Линия	2 $\theta$ , мм	Экспериментальные данные		Литературные данные (Михеев, 1957)			
				NiSO <sub>4</sub>		S	
		d	I	d	I	d	I
<i>После контрольной обработки</i>							
1	20,0	3,50	С.	3,58	40	—	—
2	27,2	2,58	Ср.	2,55	100	—	—
3	48,0	1,46	Сл.	1,48	13	—	—
<i>После бактериальной обработки</i>							
1	18,0	3,89	О. сл.	3,92	24	3,85	100
2	19,8	3,54	Ср.	3,58	40	—	—
3	21,2	3,31	Сл.	3,33	24	—	—
4	27,4	2,56	С.	2,55	100	—	—
5	30,2	2,32	Ср.	2,33	40	2,30	15
6	32,8	2,14	О. сл.	—	—	2,12	25
7	35,2	1,99	Сл.	2,00	20	2,00	3
8	37,5	1,87	О. сл.	1,87	10	1,83	18
9	39,2	1,79	»	1,78	24	1,78	25
10	44,0	1,59	»	1,58	8	1,61	20
11	47,5	1,48	»	1,480	13	1,480	3
12	49,5	1,42	»	1,43	6	1,425	15
13	50,5	1,39	Сл.	1,398	24	1,360	13
14	53,8	1,30	О. сл.	1,309	11	1,310	3
15	57,8	1,21	»	1,219	3	—	—

(см. рис. 71, 2), то после бактериальной обработки оно резко возрастает (см. рис. 71, 3). Этому соединению соответствуют рефлексы с  $d=5,83$  (5,88); 5,14 (5,18) и 3,12 Å.

На поверхности контрольной пробы обнаружена сера. Гораздо больше новообразований появилось при бактериальной обработке минерала (рис. 72). Кроме никельсодержащих продуктов NiS, NiSO<sub>4</sub> (см. рис. 72, 4, 5) обнаружены железосодержащие соединения FeSO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O и сера (см. рис. 72, 2, 3). Такое обилие промежуточных продуктов — свидетельство активного воздействия *Th. ferrooxidans* на хизлевудит.

ИК-спектрограмма полученного в условиях нашего опыта голубого кристалла (рис. 73) несколько отличается от ИК-спектра никельгексагидрита (рис. 74), впервые описанного Б. В. Олейниковым и др., (1965).

Результаты рентгенографических и ИК-спектроскопических исследований голубых кристаллов, образовавшихся при бактериальном выщелачивании хизлевудита, дают основание предполагать, что, возможно, этот минерал представляет собой водный сульфат никеля, родственник никельгексагидриту. Действительно, исследованные нами голубые кристаллы на дебаеграмме (табл. 127) имеют сравнительно близкую сходимость с норильским никель-

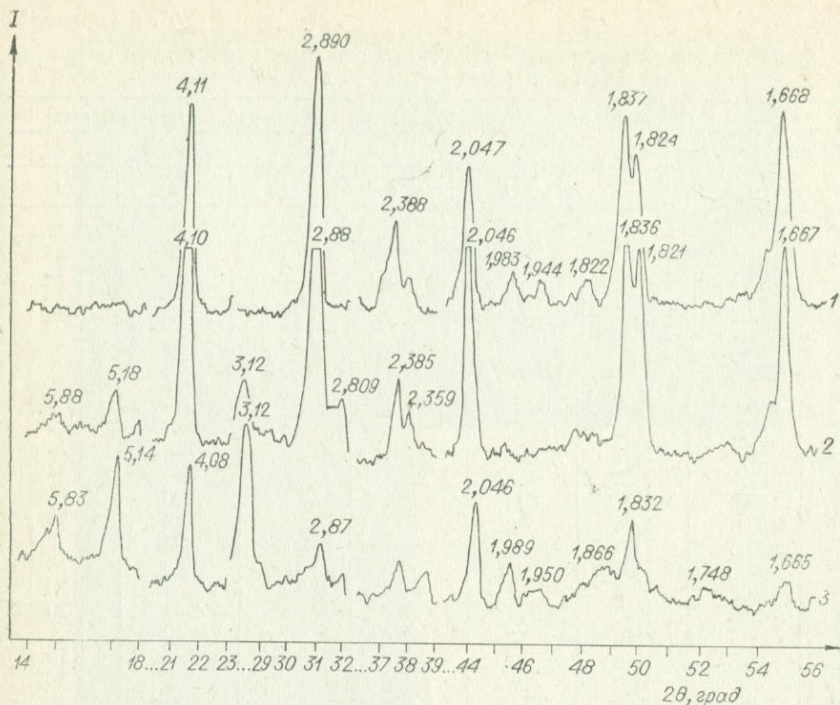


Рис. 71. Диффрактограммы фракции хизлевудита  $-0,63 \pm 0,4$  мм.

1 — исходная; 2 — после контрольной обработки; 3 — после бактериальной обработки (анализ выполнен в рентгеноструктурной лаборатории Института геологии и геофизики СО АН СССР).

гексагидритом, а некоторые расхождения, по-видимому, связаны с повышенным содержанием магния и железа в составе последнего. В отличие от природного никельгексагидрита полученный нами искусственный кристалл имеет меньшее число линий на рентгенограмме. Кроме дебаеграммы с него снята и диффрактограмма (рис. 75).

По оптическим характеристикам\*, голубой кристалл — это минерал изумрудно-зеленого цвета, полупрозрачный, в тонких осколках бесцветный, прозрачный. Твердость его низкая — около 2,5; излом — слобороковистый. Минерал хрупкий и легко растворяется в воде и в кислотах. В иммерсии бесцветный, прозрачный, с показателем преломления  $N'_p = 1,498$ ;  $N'_g = 1,504 \pm 0,003$ , двупреломление около 0,006, двусный, положительный,  $2V$  — большой.

Как известно, экспериментально получены две модификации шестиводного сульфата никеля: моноклинная и тетрагональная (цит. по Олейникову и др., 1965). Первая из них образуется при температуре  $53,3^\circ\text{C}$  из раствора сернокислого никеля, а вторая —

\* Анализ выполнен Л. И. Орловой (СНИИГГИМС).

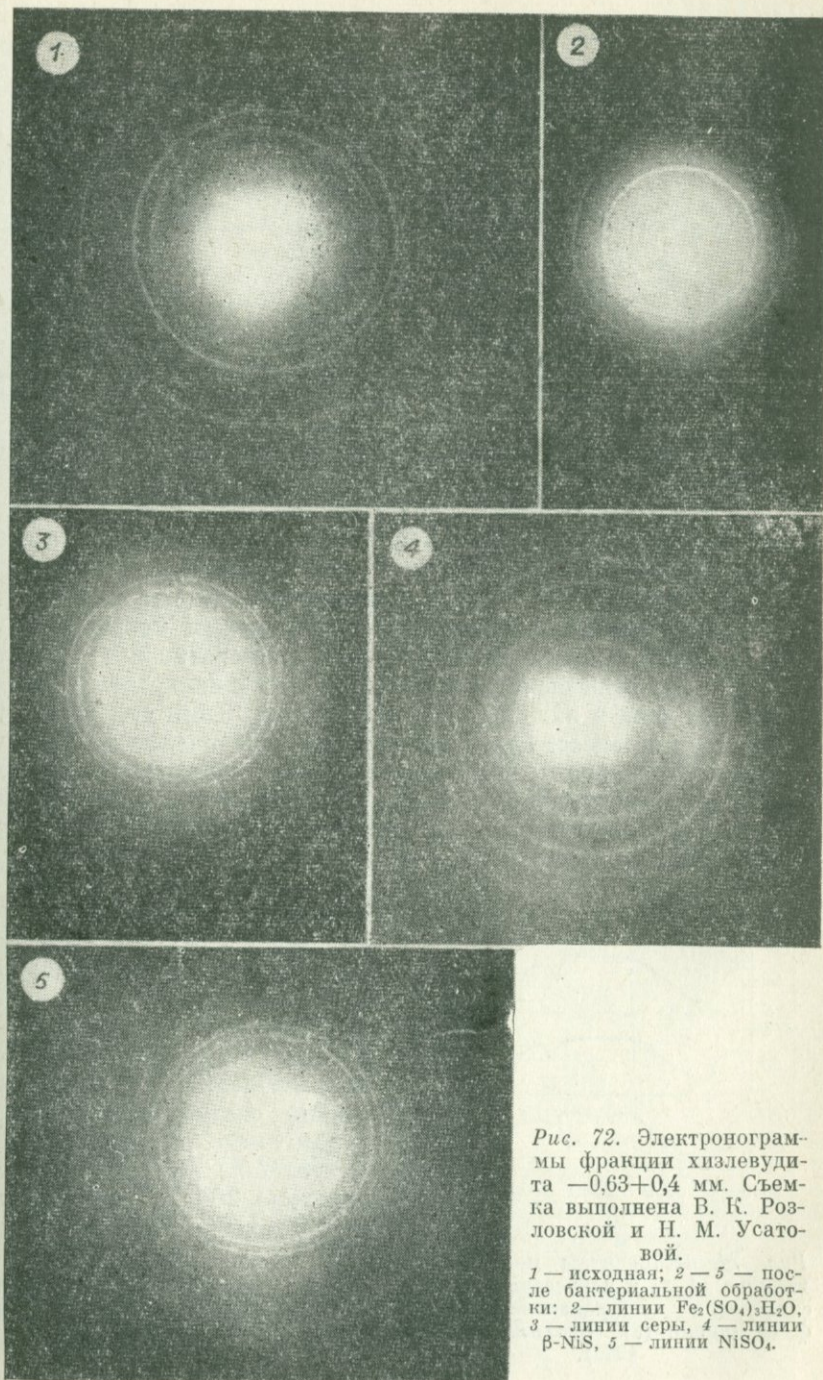


Рис. 72. Электронограммы фракции хизлевудита  $-0,63 \pm 0,4$  мм. Съемка выполнена В. К. Розловской и Н. М. Усатовой.

1 — исходная; 2 — 5 — после бактериальной обработки: 2 — линии  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3 — линии серы, 4 — линии  $\beta\text{-NiS}$ , 5 — линии  $\text{NiSO}_4$ .

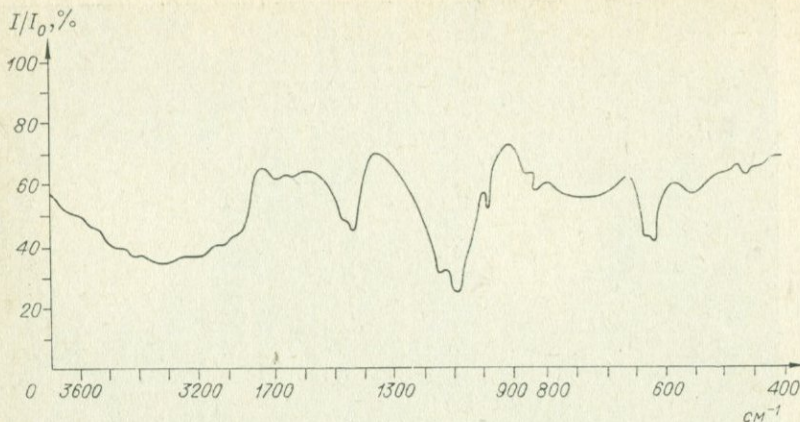


Рис. 73. ИК-спектр поглощения кристалла, выпавшего в осадок в процессе бактериального выщелачивания хизлевудита. Аналитик Г. А. Голубова (Институт геологии и геофизики СО АН СССР).

в диапазоне температур 31,5—53,3°C из чистых растворов с избыточной серной кислотой. Для изученного в зоне окисления месторождения Норильск-1 никельгексагидрита предполагается кристаллизация минерала из кислых рудничных и мерзлотных вод при положительных и отрицательных температурах (Олейников и др., 1965). Повышение pH растворов и концентрации металлов и сульфат-иона в них приводит к кристаллизации сульфатов. Образование в процессе бактериального выщелачивания хизлевудита минерала, подобного никельгексагидриту, позволяет дополнить известные представления о механизме происхождения сульфатов никеля в природных условиях. Одним из возможных путей кристаллизации их могут быть условия проведенного нами эксперимента.

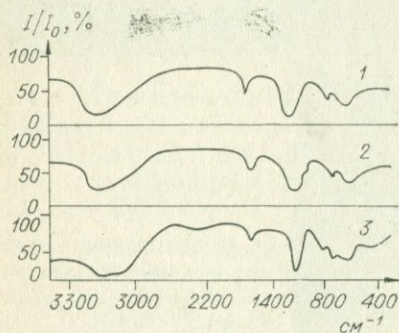


Рис. 74. ИК-спектры никельгексагидрита (1, 2) и искусственного шестиводного тетрагонального сульфата никеля (3) (Олейников и др., 1965).

Уточнение параметров образования этого минерала при выщелачивании хизлевудита — задача наших дальнейших исследований.

Резюмируя результаты экспериментов по бактериальному выщелачиванию хизлевудита, можно сделать вывод, что минерал активно разлагается *Th. ferrooxidans* при pH=2,5, температуре 28°C и концентрации Fe<sup>3+</sup> в выщелачивающих растворах 9 г/л, причем происходит обогащение и в дальнейшем пересыщение пульпы никелем, железом и сульфат-ионом, при-

## Раешифровка дебаеграммы кристалла, образовавшегося в процессе бактериального выщелачивания хизлевудита

Линия	Экспериментальные данные		Литературные данные (Олейников и др., 1965)		Линия	Экспериментальные данные		Литературные данные (Олейников и др., 1965)	
	I	d/n	I	d/n		I	d/n	I	d/n
1	3	6,24	—	—	39	—	—	3	1,799
2	—	—	3	5,80	40	—	—	3	1,756
3	4	5,54	5	5,41	41	3ш	1,728	—	—
4	1	5,16	—	—	42	—	—	1	1,713
5	—	—	5	5,08	43	4	1,686	2	1,690
6	—	—	4	4,89	44	—	—	1	1,681
7	1	4,40	1	4,48	45	0,5	1,658	—	—
8	10	4,19	10	4,35	46	—	—	1	1,639
9	—	—	3	4,12	47	1	1,628	1	1,622
10	2	3,99	3	3,98	48	—	—	1	1,596
11	9	3,80	7	3,89	49	—	—	1	1,577
12	2	3,62	2	3,69	50	1	1,561	1	1,562
13	—	—	4	3,57	51	—	—	1	1,537
14	3	3,43	2	3,44	52	1	1,523	2	1,520
15	—	—	1	3,36	53	—	—	1	1,502
16	2	3,14	3	3,16	54	—	—	3	1,495
17	9	3,04	3	3,04	55	1	1,480	2	1,478
18	2	2,94	2	2,98	56	0,5	1,455	2	1,454
19	—	—	9	2,89	57	—	—	1	1,448
20	8	2,81	1	2,83	58	1	1,430	—	—
21	2	2,73	4	2,76	59	—	—	3	1,402
22	—	—	4	2,67	60	2	1,379	2	1,387
23	3	2,55	2	2,57	61	0,5ш	1,354	1	1,356
24	7	2,46	3	2,49	62	—	—	2	1,337
25	—	—	2	2,41	63	—	—	1	1,298
26	—	—	7	2,27	64	0,5ш	1,287	1	1,284
27	4	2,22	2	2,20	65	—	—	2	1,269
28	5	2,15	1	2,15	66	2	1,251	—	—
29	4	2,08	3	2,04	67	—	—	1	1,242
30	1	2,014	—	—	68	—	—	1	1,239
31	—	—	7	1,990	69	1	1,217	—	—
32	1	1,973	1	1,966	70	—	—	1	1,203
33	6	1,918	—	—	71	0,5	1,192	1	1,194
34	—	—	1	1,904	72	—	—	1	1,184
35	—	—	1	1,841	73	—	—	1	1,167
36	2	1,859	—	—	74	1	1,154	—	—
37	—	—	1	1,841	75	0,5	1,100	1	1,150
38	4	1,804	2	1,807	—	—	—	—	—

Примечание. Широкая линия — ш.

входящее к кристаллизации сульфатов никеля (в виде неидентифицированного голубого кристалла и  $\text{NiSO}_4$ ) и железа (в виде  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeSO}_4$ ). Условия эксперимента могут рассматриваться как один из возможных путей образования сульфатов никеля в природе. Бактериальное выщелачивание хизлевудита мы провели впервые.

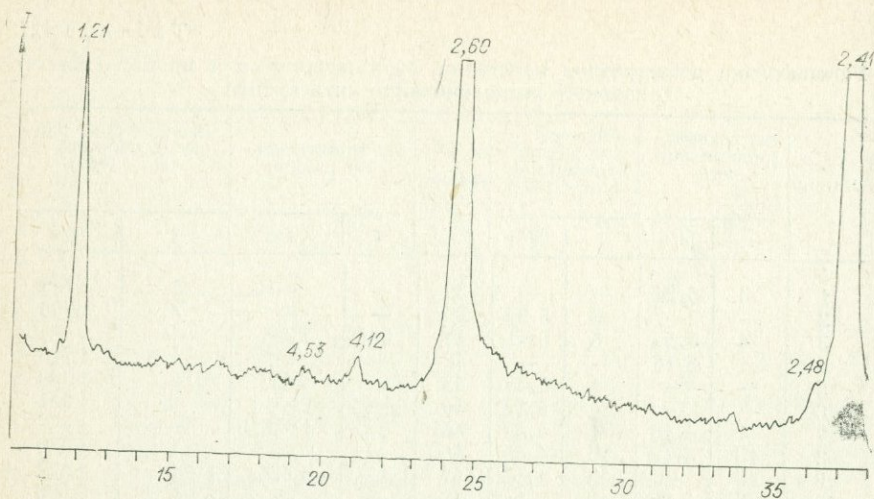


Рис. 75. Диффрактограмма кристалла, выпавшего в осадок в процессе

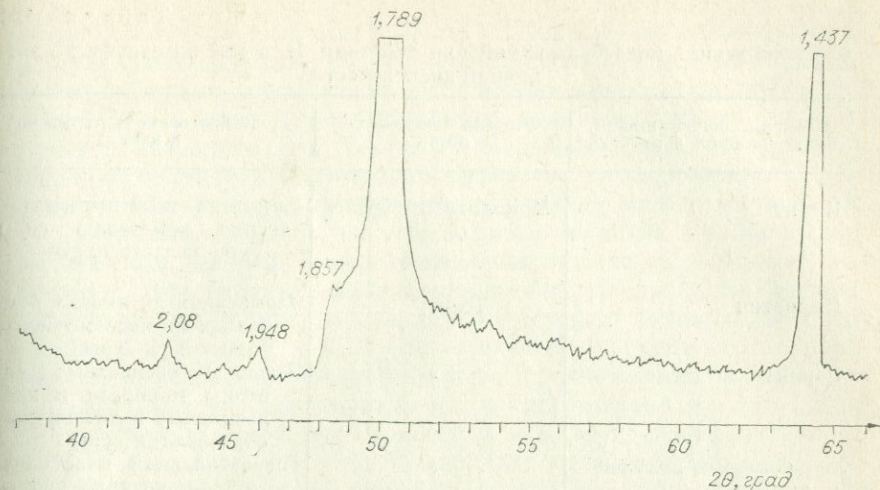
Таким образом, *Th. ferrooxidans* — активные участники окисления сульфидов, сопровождаемого появлением ряда новообразований. В то время как при разрушении висмутина, арсенопирита, пирита, пирротина, марматита обнаружена только сера, под действием бактерий на пентландит и галенит образуются соответственно сульфаты никеля и свинца (табл. 128). При выщелачивании халькозина на поверхности монолитного образца появляется мощный слой гидроокислов железа, антимонита — окислы сурьмы ряда стибиконита и сульфаты железа, халькопирита и талнахита наряду с элементарной серой —  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Если при обработке монолитного образца клейофана видимые изменения его поверхности отсутствуют, то при воздействии на фракции — 0,074 мм и тонкодисперсную образуются  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , вюртцит, сера и  $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Наиболее многообразны продукты бактериального разложения хизлевудита —  $\text{NiSO}_4$ ,  $\beta\text{-NiS}$ ,  $\text{S}^0$ ,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Все сказанное свидетельствует о возможности активного участия *Th. ferrooxidans* в природных геохимических процессах. Продукты бактериального разложения сульфидных минералов, по-видимому, в ряде случаев могут быть их геохимическими индикаторами на месторождениях.

\* \* \*

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. Впервые показана возможность бактериального выщелачивания талнахита, кубанита и хизлевудита.



бактериального выщелачивания хизлевудита. Аналитик Э. П. Солотчина.

2. Минералогические изменения, имеющие место при воздействии тионовых бактерий *Th. ferrooxidans* на монолитные сульфиды, определяются особенностями химического состава минералов и их кристаллической структурой. На поверхности пирита и халькозина образуются значительные по толщине новообразования, представленные соответственно гексагональными и короткопризматическими кристаллами серы и губчатыми гидроокислами железа. Поверхностные слои других сульфидов подвергаются травлению, увеличивается их трещиноватость, появляются пленки побелости. Наиболее контрастно ведут себя мономинеральные агрегаты, а в ассоциациях наибольшему воздействию бактерий подвержены преобладающие фазы.

3. Скорость извлечения мышьяка из арсенопирита и сложных мышьяксодержащих оловянных продуктов зависит от исходного содержания в них этого элемента, предварительной адаптации к ним *Th. ferrooxidans*, периодичности выведения As из выщелачивающего раствора, концентрации бактериальных клеток, времени выщелачивания и величины удельной поверхности фракций. При этом олово независимо от исходного содержания его в продуктах (от 0,41 до 24,71%) практически полностью остается в твердой фазе, в результате происходит обогащение этим элементом руд и концентратов вследствие выщелачивания из них сульфидных примесей. *Th. ferrooxidans* не оказывают существенного влияния на перераспределение золота при окислении золотосодержащих сульфидов. Подвижность халькофильных элементов повышается. Золото накапливается в остаточных продуктах окисления.

4. Амплитуда колебаний pH бактериальных растворов при выщелачивании сульфидов определяется их физико-химическими

## Характеристика новообразований при действии бактерий на сульфиды различной дисперсности

Минерал, подвергшийся бактериальной обработке	Степень измельченности	Новообразования, их форма и цвет
Пирит	Монолитный образец	Гексагональные призматические кристаллы серы буро-желтого цвета
Пирротин	То же	Изометричные, иногда ромбовидные молочно-белые кристаллы серы
Борнит	»	Белые и бесцветные частицы минерала и хлопьевидные и нитевидные образования серы
Халькопирит+пентландит	»	Гексагональная пластинчатая янтарно-желтая сера
Халькозин	»	Оранжевые губчатые гидроксиды железа
Кубанит	»	Сера
Антимонит	»	Оксиды сурьмы ряда стибиконита и сульфаты железа
Марматит	»	Отдельные хлопья серы
Клейофан	»	Не обнаружены
»	—0,074 мм	Вюртцит, $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \times 2\text{H}_2\text{O}$
»	Тонкодисперсный	Вюртцит, сера, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
Галенит	Монолитный образец	Помутнение поверхности шлифа и субмикроскопические кристаллики на неровной поверхности образца
Галенит	Тонкодисперсный	$\text{PbSO}_4$
Арсенопирит	—0,074 мм	Сера
Халькопирит	—0,63+0,4 мм	Сера и $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \times 2\text{H}_2\text{O}$
»	Тонкодисперсный	То же
Талпахит	»	»
Висмутин	»	Сера
Пентландит	»	$\text{NiSO}_4, \text{S}^0$
Хизлевудит	—0,63+0,4 мм	Сера, $\text{NiSO}_4, \beta\text{-NiS}, \text{FeSO}_4, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и неидентифицированный минерал голубого цвета

особенностями, дисперсностью материала, исходной реакцией среды и содержанием в ней  $\text{Fe}^{3+}$ .

5. Извлечение цинка из сфалеритов связано с их изоморфизмом: чем меньше содержание железа в исходном продукте, тем большее относительное количество цинка извлекается из фракций флотационной крупности. Скорость бактериального выщелачивания возрастает с понижением рН среды. На ее величину влияет

также концентрация в растворе  $Fe^{3+}$ . Процесс резко интенсифицируется при воздействии бактерий на сверхтонкие фракции. Извлечение никеля из механически активированного пентландита резко возрастает, однако непосредственное влияние бактерий на этот процесс незначительно. Скорость извлечения меди из крупных фракций талнахита значительно выше, чем из халькопирита. Для сверхтонких фракций относительная разница между минералами по этому показателю становится намного меньшей, в то время как абсолютные значения скорости извлечения меди из них резко возрастают. При близких значениях удельной поверхности бактериальное выщелачивание протекает значительно активнее по отношению к талнахиту, что обусловлено особенностями его кристаллического строения. Предварительное активирование поверхности кубанита ускоряет бактериальное выщелачивание из него меди. Сверхтонкое измельчение халькозина и борнита неэффективно.

6. Расход  $O_2$  в процессе бактериального выщелачивания сульфидов, а также характер новообразований при этом определяются их кристаллическим строением, удельной поверхностью, степенью аморфизации, способом и временем измельчения, плотностью пульпы, полиморфизмом и генетическими особенностями минералов. Продукты бактериального разложения сульфидов могут быть геохимическими индикаторами на месторождениях.

7. Полученные результаты могут быть полезны для более глубокого проникновения в механизм геохимических процессов, протекающих с участием *Th. ferrooxidans* в природных условиях, а также в зоне складирования отвальных и шламовых продуктов и хвостов обогащения, так как в них содержится значительная часть тонкодисперсного материала.

Возможность значительной интенсификации извлечения цветных, благородных и редких металлов на основе сверхтонкого диспергирования сульфидных продуктов позволит расширить сферу применения бактериального метода выщелачивания с использованием *Th. ferrooxidans* при промышленной переработке концентратов, тонковкрапленных и упорных руд.

Абдрашитова С. А., Гольбрайт А. И., Камалов М. Р., Погребняк В. В. Распространение некоторых физиологических групп микроорганизмов в шахтных водах Текелийского месторождения (Талды-Курганская область) в связи с их ролью в выщелачивании металлов из руд.— В кн.: Мат-лы науч. конф. молодых ученых Алма-Аты, 1972, с. 417—419.

Авакян А. А., Каравайко Г. И. Субмикроскопическая организация *Thiobacillus ferrooxidans*.— «Микробиология», 1970, т. 39, вып. 5, с. 855—861.

Агафонова Г. С., Классен В. И., Мартьянов Ю. А. Способ интенсификации бактериального выщелачивания меди.— «Бюлл. изобретений и открытий», 1969, № 4, с. 31.

Агафонова Г. С., Классен В. И., Мартьянов Ю. А. Способ интенсификации бактериального выщелачивания меди.— «Цветные металлы», 1970, № 5, с. 89—91.

Адамов Э. В., Панин В. В. Бактериальное и химическое выщелачивание металлов из руд.— В кн.: Обогащение полезных ископаемых.— «Итоги науки и техники. Сер. Обогащ. полезн. ископаемых», М., 1974, т. 8, с. 5—67.

Азербайева Р. Г., Салибаев Т. О., Татибаев К. К. Поведение висмута и стибнита при кислотном выщелачивании.— «Металлургия и обогащение», Алма-Ата, 1972, вып. 7, с. 87—90.

Андреев Е. И., Рубенчик Л. И., Козлова И. А., Глушенко Т. Ф. Влияние парциального давления кислорода воздуха и кислотности среды на жизнедеятельность тионовых бактерий.— «Микробиология», 1973, т. 42, вып. 4, с. 643—646.

Баас-Беккинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний рН — окислительно-восстановительных потенциалов природной среды.— В кн.: Геохимия литогенеза. М., ИЛ, 1963, с. 11—84.

Батырбекова С. А. Применение бактерий для переработки медно-висмутовых концентратов. Деп. рук. № 7202-73, 1973. 7 с.

Бергер Г. С., Ефимова И. А. Методы выделения мономинеральных фракций. М., Госгеолтехиздат, 1963. 202 с.

Бокий Г. Б., Загальская Ю. Г., Победимская Е. А. Кристаллические структуры сульфидов, селенидов и теллуридов типа  $A_2X$ .— В кн.: Кристаллические структуры арсенидов, сульфидов, арсеносульфидов и их аналогов. Новосибирск, 1964, с. 48—62.

Болдырев В. В. Влияние дефектов в кристаллах на скорость термического разложения твердых веществ. Автореф. докт. дис. Новосибирск, 1961. 24 с.

Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Кособудский И. И. Механохимическая активация твердофазных реакций. Сообщ. 1. О взаимодействии  $FeS_2$  с Fe.— «Изв. СО АН СССР. Сер. хим.», 1972, вып. 4, с. 45—50.

Болдырев В. В., Аввакумов Е. Г., Шмидт И. В., Стругова Л. И. О механизме механохимического разложения галогенатов и нитратов I и II групп

пы.—В кн.: Механоэмиссия и механохимия твердых тел. Фрунзе, «Илим», 1974, с. 43—49.

**Болдырев В. В., Молчанов В. И., Аввакумов Е. Г.** Реферативный обзор работ Сибирского отделения АН СССР в области механохимии.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 5—22.

**Бочаров В. А., Голиков А. А.** Об окислении сульфидных минералов при измельчении.— «Цветные металлы», 1967, № 7, с. 26—31.

**Бугельский Ю. Ю.** Некоторые аспекты гидрохимии никеленосных кор выветривания Урала.— В кн.: Коры выветривания Урала. Саратов, 1969, с. 181—183.

**Будько И. А.** Рентгенографическое исследование и количественный анализ модификаций халькопирита и пирротина Норильского и Талнахского месторождений. Автореф. канд. дис. Л., 1967. 18 с.

**Будько И. А., Кулагов Э. А.** Природный кубический халькопирит.— «Докл. АН СССР», 1963, т. 152, № 2, с. 408—410.

**Будько И. А., Кулагов Э. А.** Новый минерал талнахит — кубическая разновидность халькопирита.— «Зап. Всес. минералог. об-ва, вторая сер.», 1968, т. 97, вып. 1, с. 63.

**Буянова Н. Е., Карнаухов А. П.** Определение удельной поверхности твердых тел хроматографическим методом тепловой десорбции аргона. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1965. 61 с.

**Гайдаржиев С., Генчев Ф., Грудев С.** Исследоване влияния на основные параметры върху кинетиката на процесса при бактериално обогатяване на медни руди.— «Годишн. Висш. минно-геол. ин-т, 1970—1971», 1972, т. 17, № 3, с. 89—98 (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1974, № 43, реф. 167, с. 20).

**Гайдаржиев С., Грудев С.** Относно някои съществени пунктове в теория та на бактериалното излужване.— «Рудодобив», 1973, кн. 2, с. 12—16.

**Генкин А. Д., Филимонова Т. Н., Шадун Т. Н., Соболева С. В., Тронева Н. В.** О кубическом кубаните и кубическом халькопирите.— «Геол. руди. месторожд.», 1966, № 1, с. 41—54.

**Гирфанова О. М., Зуев А. В., Крамаренко Л. Е., Призренова И. И., Тебенькова Р. И.** О деятельности тионовых бактерий в подземных водах Западного Саяна и Западного Тянню-Ола.— В кн.: Формирование и геохимия подземных вод Сибири и Дальнего Востока. М., «Наука», 1967, с. 185—188.

**Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плакени И. Н.** Флотация. М., Госгортехиздат, 1961. 547 с.

**Голомзиг А. И.** Применение бактериального выщелачивания цветных металлов из руд месторождений Урала.— В кн.: Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд. М., 1968, с. 34—39.

**Голомзиг А. И., Агафонова Г. С.** Микробиологическое выщелачивание потерянных медно-цинковых руд в условиях рудника Левиха.— «Цветная металлургия», 1967, № 12, с. 27—28.

**Голомзиг А. И., Иванов В. И.** Адаптация *Thiobacillus ferrooxidans* к повышенным концентрациям ионов водорода и железа.— «Микробиология», 1965а, т. 34, вып. 3, с. 465—468.

**Голомзиг А. И., Иванов В. И.** Исследование применения тионовых бактерий в гидрометаллургии.— «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1965б, № 5, с. 33—42.

**Голомзиг А. И., Каравайко Г. И., Филипенко В. С.** Роль режима орошения в технологии бактериального выщелачивания меди из рудного тела.— «Цветная металлургия», 1965, № 13, с. 19—20.

**Голомзиг А. И., Каравайко Г. И., Филипенко В. С.** Бактериальный способ выщелачивания меди из медно-колчеданных руд Дегтярского месторождения.— «Цветная металлургия», 1967, № 8, с. 28—31.

**Голомзиг А. И., Каравайко Г. И., Филипенко В. С., Нагирияк Ф. И.** Технология бактериальной регенерации сульфата окиси железа в промышленных условиях.— «Цветная металлургия», 1965, № 16, с. 20—22.

Голомзик А. И., Михайлова Т. Л., Казанцева Т. М., Крючков В. А. Микробиологические исследования на опытном блоке бактериального выщелачивания руд Дегтарского месторождения.— «Микробиология», 1974, т. 43, вып. 3, с. 524—529.

Голомзик А. И., Нагирияк Ф. И. Бактериальное выщелачивание руд — резерв получения дешевых металлов.— В кн.: Опыт флотации руд тяжелых цветных металлов. М., 1964а, с. 157—162.

Голомзик А. И., Нагирияк Ф. И. Результаты исследований и перспективы внедрения биокаталитической интенсификации процесса окисления рудных материалов.— «Цветная металлургия», 1964б, № 17, с. 16—18.

Голомзик А. И., Нагирияк Ф. И. Результаты исследований бактериальной регенерации растворителя при биологическом выщелачивании руд.— «Цветная металлургия», 1964в, № 20, с. 24—27.

Голомзик А. И., Нагирияк Ф. И. Бактериальный способ интенсификации подземного выщелачивания сульфидных руд.— «Обогащение руд», 1965, № 5, с. 26—28.

Голомзик А. И., Смирных Л. В., Крючков В. А. О роли ионного состава растворов в процессах микробиологического выщелачивания руд.— «Микробиология», 1974, т. 43, вып. 2, с. 353—358.

Голосов С. И. Принципиальные основы тонкого измельчения и центробежные барабанные мельницы.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 23—40.

Голосов С. И., Молчанов В. И. Центробежная планетарная мельница, ее технические возможности и применение в практике геологических исследований.— В кн.: Физико-химические изменения минералов в процессе сверхтонкого измельчения. Новосибирск, 1966, с. 5—25.

Голосов С. И., Молчанов В. И., Цибульчик В. М., Юсупов Т. С. К проблеме оценки тонкодисперсных и тонковкрапленных руд коры выветривания методом объемной магнитной сепарации. М., 1970. 9 с.

Гольбрайт А. И. Влияние пирита на бактериальное окисление халькопирита и сфалерита.— «Вестн. АН КазССР», 1968а, № 12, с. 61—62.

Гольбрайт А. И. Роль тионовых бактерий в окислении сульфидных руд некоторых месторождений Восточного Казахстана.— В кн.: Мат-лы 1-й науч. конф. молодых ученых АН КазССР. Алма-Ата, 1968б, с. 312—313.

Гольбрайт А. И. Роль тионовых бактерий в окислении сульфидных руд некоторых месторождений Восточного Казахстана.— «Микробиология», 1970а, т. 39, вып. 1, с. 139—145.

Гольбрайт А. И. Численность гетеротрофных бактерий в полиметаллических месторождениях Восточного Казахстана.— «Вестн. АН КазССР», 1970б, № 10, с. 53—55.

Гольбрайт А. И. Распределение гетеротрофных бактерий в некоторых месторождениях Восточного Казахстана.— В кн.: Мат-лы науч. конф. молодых биологов Алма-Аты, 1970в, с. 69.

Гольбрайт А. И. Распространение некоторых групп микроорганизмов в месторождениях Восточного Казахстана.— В кн.: Мат-лы 2-й науч. конф. молодых ученых АН КазССР. Алма-Ата, 1970г, с. 342—343.

Гольбрайт А. И. Микроорганизмы месторождений цветных металлов востока Казахстана и их использование для выщелачивания меди и цинка из руд. Автореф. канд. дис. Алма-Ата, 1973. 28 с.

Гольбрайт А. И., Иляетдинов А. И. Бактериальное выщелачивание меди и цинка из некоторых полиметаллических руд Казахстана.— «Изв. АН КазССР», 1970, т. 1, с. 40—48.

Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., Изд-во АН СССР, 1963. 302 с.

Горжевский Д. И. К вопросу о некоторых колчеданных месторождениях, с проявлениями никелевых и висмутовых минералов.— «Уч. зап. Львовского гос. ун-та», 1955, т. 35, вып. 8, с. 120—128.

Гродзинская К. П. Участие бактерий из рода *Thiobacillus* в высвобождении молибдена из молибденита.— В кн.: Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Киев, «Наукова думка», 1966, с. 50—60.

Гусев Г. М. Исследование физико-химических и структурных изменений минеральных веществ в процессе тонкого измельчения. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1969. 26 с.

Гусев Г. М. О реакциях элементарной серы с металлами в процессе тонкого диспергирования их в водной среде.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 110—119.

Гусев Г. М., Кляровский В. М., Молчанов В. И. О природе самородной ртуть в тектонических зонах.— «Геология и геофизика», 1969, № 6, с. 109—111.

Гусев Г. М., Молчанов В. И. Поведение сульфидов тяжелых металлов при диспергировании.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 55—61.

Гусев Г. М., Молчанов В. И., Голосов С. И. и др. Дискуссия по докладу Е. фон Спантхо «Изменение физических и химических свойств твердых тел при вибрационном измельчении».— «Тр. VIII Междунар. конгресса по обогащению». Л., 1969, т. 1, с. 83—86.

Джантуреев А. Влияние pH на осаждение сульфидов из кислых и сульфидно-щелочных растворов.— В кн.: Мат-лы 1-й науч. конф. молодых ученых АН КазССР. Алма-Ата, 1968, с. 200.

Дир У. А., Хаун Р. А., Зуэман Дж. Породообразующие минералы. Т. .. Несиликатные минералы. М., «Мир», 1966. 408 с.

Дэна Д. Д., Дэна Э. С., Пэлач Ч., Берман Г., Френдель К. Система минералогии. Т. 2, полутом 2. М., ИЛ, 1954. 591 с.

Дятлов В. Д., Полькин С. И., Андрианова В. И., Савинова А. А. Интенсификация процесса бактериального выщелачивания при помощи ионообменных смол.— В кн.: Мат-лы IV науч.-техн. сессии Московского института стали и сплавов (МИСЦ). Тез. докл. М., 1970, с. 67—68.

Жуков А. Золото и микроорганизмы.— «Цветные металлы», 1966, № 10, с. 18.

Заварзин Г. А. Хемосинтез и анергоокислация.— «Усп. микробиол.», 1964, вып. 1, с. 30—60.

Заварзин Г. А. Литотрофные микроорганизмы. М., «Наука», 1972. 323 с.

Зайцев Г. А. Микрофлора отвалов открытых угольных разработок.— В кн.: Охрана природы на Урале. Растительность и промышленные загрязнения. Свердловск, 1970а, с. 144—149. (Тр. УФАН СССР, вып. 7).

Зайцев Г. А. Роль тионовых бактерий в окислении сульфидов железа в грунтах отвалов и терриконов угольных разработок в Подмосковном бассейне.— «Изв. АН СССР. Сер. биол.», 1970б, № 5, с. 747—754.

Зарубина З. М., Ляликова Н. Н., Шмук Е. И. Исследование микробиологического окисления пирита угля.— «Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. Металлургия и топливо», 1959, № 1, с. 117—119.

Звягинцев Д. Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. М., Изд-во МГУ, 1973. 176 с.

Иванов В. И. О применении бактериальных методов в обогащении руд цветных металлов.— В кн.: Геологическая деятельность микроорганизмов. М., 1961, с. 144—146. (Тр. Ин-та микробиол. АН СССР, вып. 9).

Иванов В. И. Влияние некоторых факторов на окисление железа культурами *Thiobacillus ferrooxidans*.— «Микробиология», 1962а, т. 31, вып. 5, с. 795—799.

Иванов В. И. Роль тионовых бактерий в процессе окисления и выщелачивания медно-сульфидных руд. Автореф. канд. дис. Свердловск, 1962б. 16 с.

Иванов В. И., Нагирияк Ф. И. Интенсификация выщелачивания медно-сульфидных минералов тионовыми бактериями.— «Цветные металлы», 1962, № 8, с. 30—36.

Иванов В. И., Нагирияк Ф. И., Степанов Б. А. Бактериальное окисление сульфидных руд. I. Роль *Thiobacillus ferrooxidans* в окислении халькопирита и сфалерита.— «Микробиология», 1961, т. 30, вып. 4, с. 688—692.

Иванов В. И., Степанов Б. А. Применение микробиологических методов в обогащении и гидрометаллургии. Обзор. М., 1960. 30 с.

Иванов М. В. Роль микроорганизмов в образовании и разрушении месторождений серы.— В кн.: Геологическая деятельность микроорганизмов. М., 1964, с. 32—45. (Тр. Ин-та микробиол. АН СССР, вып. 9).

Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. М., «Наука», 1964а. 368 с.

Иванов М. В. Роль микробиологических процессов в генезисе месторождений самородной серы. Докл. к монографии, представленной к защите на соискание учен. степени д-ра биол. наук. М., 1964б. 41 с.

Иванов М. В. Развитие геологической микробиологии в СССР.— «Микробиология», 1967, т. 36, вып. 5, с. 849—859.

Иванов М. В., Каравайко Г. И. Роль автотрофных микроорганизмов в окислении вулканогенной серы.— В кн.: Биология автотрофных микроорганизмов. М., 1966, с. 224—227. (Тр. МОИП. Отд. биол., т. 24).

Иванов М. В., Ляликова Н. Н., Кузнецов С. И. Роль тионовых бактерий в выветривании горных пород и сульфидных руд.— «Изв. АН СССР. Сер. биол.», 1958, № 2, с. 183—192.

Илялетдинов А. Н., Крейнс Р. З., Камалов М. Р. Укрупненно-лабораторный опыт по бактериальному выщелачиванию меди из забалансовых руд Коунрадского месторождения.— «Вестн. АН КазССР», 1973, № 11, с. 38—44.

Илялетдинов А. Н., Новомлинцев А. М., Гольбрайт А. И. Микробиологическое выщелачивание меди на Восточно-Казахстанском медно-химическом комбинате.— «Цветная металлургия», 1971, № 24, с. 15—17.

Имшенецкий А. А. Пятьдесят лет общей микробиологии в СССР.— «Микробиология», 1967, т. 36, вып. 5, с. 766—783.

Ито Фукуо. Горные разработки способа выщелачивания (сообщ. 3). Пер. ВИНТИ № 49525/5 (пер. статьи из ж. «Сайко тохоан», 1962, т. 8, № 2, с. 74—81).

Калабин А. И. Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием.— «Горный ж.», 1967, № 1, с. 39—44.

Калабин А. И. Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием. М., Атомиздат, 1969. 375 с.

Камалов М. Р. Бактериальное выщелачивание меди из забалансовых руд Коунрадского месторождения. Автореф. канд. дис. Алма-Ата, 1970. 23 с.

Камалов М. Р. Адаптация культуры *Th. ferrooxidans* к повышенным содержаниям меди, цинка и молибдена в кислой среде.— «Изв. АН КазССР. Сер. биол.», 1972, № 1, с. 39—44.

Камалов М. Р., Каравайко Г. И., Илялетдинов А. Н., Абдрашитова С. А. Роль *Th. ferrooxidans* в выщелачивании мышьяка из концентрата углистых золотосодержащих руд.— «Изв. АН КазССР. Сер. биол.», 1973, № 1, с. 37—44.

Камалов М. Р., Крейнс Р. З., Илялетдинов А. Н. Бактериальное выщелачивание меди из забалансовых руд Коунрадского месторождения.— «Микробиология», 1969, т. 38, вып. 3, с. 505—510.

Каравайко Г. И. Значение биологического фактора в окислении соединений серы Роздольского месторождения.— «Микробиология», 1959, т. 28, вып. 6, с. 846—850.

Каравайко Г. И. О микроразном распределении окислительных процессов в серной руде Роздольского месторождения.— «Микробиология», 1961а, т. 30, вып. 2, с. 286—288.

Каравайко Г. И. О некоторых задачах изучения биологического серно-кислотного выщелачивания.— В кн.: Геологическая деятельность микроорганизмов. М., 1964б, с. 147—149. (Тр. Ин-та микробиол. АН СССР, вып. 9).

Каравайко Г. И. О химическом и биологическом окислении серы в лабораторных условиях.— «Микробиология», 1962, т. 31, вып. 2, с. 328—331.

Каравайко Г. И. Достижения в технике бактериального выщелачивания сульфидных руд.— «Цветная металлургия», 1965, № 12, с. 21.

Каравайко Г. И. Роль тионовых бактерий в окислении сульфидных руд Кафанского месторождения.— «Микробиология», 1966, т. 35, вып. 6, с. 1004—1011.

Каравайко Г. И. Применение бактериальных и других гидрOMETАЛЛУРГИЧЕСКИХ методов выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд.— «Цветная металлургия», 1967, № 7, с. 46—47.

Каравайко Г. И. Роль тионовых бактерий в гидрометаллургических процессах выщелачивания цветных металлов из руд.— В кн.: Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд. М., 1968а, с. 21—33.

Каравайко Г. И. Бактериальный способ выщелачивания меди из руд (отечественный и зарубежный опыт).— В кн.: Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд. М., 1968б, с. 59—81.

Каравайко Г. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании цветных и редких металлов из руд.— «Усп. микробиол.», 1970, вып. 6, с. 171—198.

Каравайко Г. И. Микроорганизмы рудных месторождений, их физиология и использование в гидрометаллургии. Автореф. докт. дис. М., 1972. 51 с.

Каравайко Г. И., Авакян А. А. Механизм размножения *Thiobacillus ferrooxidans*.— «Микробиология», 1970, т. 39, вып. 6, с. 950—952.

Каравайко Г. И., Авакян А. А. Субмикроскопическая организация *Thiobacillus thiooxidans*.— «Микробиология», 1971, т. 40, вып. 2, с. 322—326.

Каравайко Г. И., Голомзник А. И., Филипенко В. С. Исследование условий бактериальной регенерации сернокислого окисного железа и выщелачивания меди из руды.— «Микробиология», 1966, т. 35, вып. 3, с. 509—516.

Каравайко Г. И., Голомзник А. И., Филипенко В. С. Изучение микробиологических окислительных процессов на Дегтярском медно-колчеданном месторождении.— «Изв. АН СССР. Сер. биол.», 1967, № 3, с. 386—395.

Каравайко Г. И., Иванов М. В., Померанец Л. Б. Микробиологические исследования на Каракумском серном месторождении.— «Изв. АН СССР. Сер. биол.», 1963, № 2, с. 249—260.

Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Голомзник А. И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М., «Наука», 1972. 248 с.

Каравайко Г. И., Кузнецов С. И., Таужнянская З. А., Мошнякова С. А. Применение микроорганизмов для выщелачивания цветных и редких металлов из руд.— В кн.: Мат-лы Всес. конф. по физ.-хим. методам разработки месторожд. полезных ископаемых. М., 1970, с. 65—86.

Каравайко Г. И., Мошнякова С. А. Изучение хемосинтеза и скорости бактериальных и химических окислительных процессов в условиях медно-никелевых месторождений Кольского полуострова.— «Микробиология», 1971, т. 40, вып. 3, с. 551—557.

Каравайко Г. И., Мошнякова С. А. Роль тионовых бактерий в окислении сульфидных руд медно-никелевых месторождений Кольского полуострова.— «Изв. АН СССР. Сер. биол.», 1972, № 3, с. 314—325.

Каравайко Г. И., Мошнякова С. А. Об окислении сульфидных минералов *Thiobacillus thiooxidans*.— «Микробиология», 1974, т. 43, вып. 1, с. 156—158.

Каравайко Г. И., Мубаракова К. Ю. Эффективность применения бактериального выщелачивания для извлечения меди из бедных забалансовых руд Кальмакырского месторождения.— «Цветная металлургия», 1969, № 7, с. 17—20.

Каравайко Г. И., Щетинина Э. В., Пивоварова Т. А., Мубаракова К. Ю. О денитрифицирующих бактериях, выделенных из месторождений сульфидных руд.— «Микробиология», 1973, т. 42, вып. 1, с. 128—135.

Клиентова Г. И., Малахова А. А. Изменение параметра кристаллической решетки сфалерита в зависимости от содержания железа, кадмия и марганца.— В кн.: Рентгенография минерального сырья. Сб. 5. М., «Недра», 1966, с. 10—18.

Ковалев К. Р. Генетические особенности сфалеритов колчеданно-полиметаллических месторождений Салаира и Тувы.— В кн.: Мат-лы по генетической и эксперим. минералогии. Новосибирск, «Наука», 1972, т. 7, с. 20—38.

Кондрашина А. М., Бабусенко А. М., Энкер П. Б. Распространение тионовых бактерий в некоторых хвостохранилищах обогастительных фабрик цветной металлургии.— «Тр. Науч.-исслед. и проект. ин-та по обогащению руд цветных металлов» (Казмахнобр), Алма-Ата, 1970, сб. 4, с. 231—236.

Кондрашина А. М., Боготопова Н. В. Влияние бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* на выщелачивание меди из хвостов Балхашского хвостохранилища.—Тр. Науч.-исслед. и проект. ин-та по обогащению руд цветных металлов» (Казмеханобр), Алма-Ата, 1970, сб. 4, с. 225—230.

Константинов М. М. Происхождение стратифицированных месторождений свинца и цинка. М., Изд-во АН СССР, 1963. 183 с.

Константинов М. М. Экзогенные сульфиды свинца и цинка.—В кн.: Вопросы минералогии осадочных образований. Кн. 1. Львов, изд-во Львовского гос. ун-та, 1954, с. 32—48.

Копылов Г. А., Орлов А. И. Кинетика растворения борнита.—Изв. вузов. Цветная металлургия», 1963, № 6, с. 68—74.

Корнман И. М. Микрористаллоскопия. М.—Л., Госхимиздат, 1947. 320 с.

Коробушкина Е. Д. Роль микроорганизмов и продуктов их метаболизма в растворении золота. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1975. 32 с.

Коробушкина Е. Д., Минеев Г. Г., Прадед Г. П. О механизме микробиологического процесса растворения золота.—«Микробиология», 1976, т. 45, вып. 3, с. 535—538.

Коробушкина Е. Д., Минеев Г. Г., Черняк А. С. Штаммы бактерий *Bac. mesentericus niger* 12, образующие золоторастворимые соединения. Авт. св. СССР, № 351884.—«Бюлл. изобретений и открытий», 1973, № 7.

Коробушкина Е. Д., Черняк А. С., Минеев Г. Г. Растворение золота микроорганизмами и продуктами их метаболизма.—«Микробиология», 1974, т. 43, вып. 1, с. 49—54.

Коростышевский Н. Б., Архинова Г. П., Коган И. А. Бактериальное окисление сульфидных минералов некоторых месторождений Северо-Востока СССР.—«Труды Всес. ин-та золота и редких металлов», Магадан, 1967, т. 24, с. 431—447.

Крамаренко Л. Е. Бактериальные биоценозы в подземных водах месторождений некоторых полезных ископаемых и их геологическое значение.—«Микробиология», 1962 т. 31, вып. 4, с. 694—701.

Крамаренко Л. Е., Призренова И. И. Денитрифицирующие окисляющие серу бактерии в сульфидных месторождениях и метод их выявления при поисковых работах.—В кн.: Мат-лы по региональной и поисковой гидрогеологии. Л., 1961, с. 209—231. (Тр. Всес. науч.-исслед. геол. ин-та ВСЕГЕИ, т. 64).

Крамаренко Л. Е., Тебенкова Р. И., Призренова И. И. Тиновые бактерии в подземных водах редкометальных месторождений Джунгаро-Балхашской металлогенической провинции и их поисковое значение.—В кн.: Мат-лы по региональной и поисковой гидрогеологии. Л., 1962, с. 83—91. (Мат-лы Всес. науч.-исслед. геол. ин-та ВСЕГЕИ, вып. 46).

Крючков В. А., Голомзиг А. И. Влияние магнитного поля на окислительную способность *Thiobacillus ferrooxidans*.—Тр. Уральского науч.-исслед. и проект. ин-та медной промышленности, Свердловск, 1973, вып. 16, с. 160—164.

Крючков В. А., Хрусталева Л. З., Голомзиг А. И., Лаптева А. М. Об оптимизации технологических окислительных процессов при микробиологическом выщелачивании.—Изв. вузов. Цветная металлургия», 1970, № 6, с. 124—128.

Кузнецов С. И. Геологическая деятельность микроорганизмов (основные результаты и задачи исследований).—«Вестн. АН СССР», 1959, № 26, с. 30—33.

Кузнецов С. И. Основные направления исследований геологической деятельности микроорганизмов.—В кн.: Геологическая деятельность микроорганизмов. М., 1961, с. 5—11. (Тр. Института микробиологии АН СССР, вып. 9).

Кузнецов С. И. Итоги совещания по применению микробиологического метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд и задачи дальнейших исследований.—В кн.: Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд. М., 1968, с. 82—94.

Кузнецов С. П., Иванов М. В., Яликова Н. П. Введение в геологическую микробиологию. М., Изд-во АН СССР, 1962. 239 с.

Кузнецова Э. Г. Зарубежный опыт применения микробиологических методов для извлечения урана из забалансовых руд.— «Усп. микробиол.», 1970, вып. 6, с. 153—173.

Кулагов Э. А., Изонтко В. М., Митенков Г. А. Хизлеводит в сульфидных медно-никелевых рудах Талнахского месторождения.— «Докл. АН СССР», 1967, т. 176, № 4, с. 900—902.

Кулебакин В. Г. Бактериальное выщелачивание мышьяка из сложных оловосодержащих продуктов.— В кн.: Микробиология народному хозяйству. Новосибирск, «Наука», 1974, с. 200—205. (Тр. Биол. ин-та СО АН СССР, вып. 27).

Кулебакин В. Г. Бактериальное выщелачивание цинка из сфалеритов с различной степенью изоморфного замещения.— В кн.: Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск, 1975а, с. 90—100.

Кулебакин В. Г. Выщелачивание мышьяка адаптированными штаммами *Thiobacillus ferrooxidans*.— В кн.: Генетика и селекция микроорганизмов. Новосибирск, «Наука», 1975б, с. 130—133. (Тр. Биол. ин-та СО АН СССР, вып. 25).

Кулебакин В. Г. Изменение физико-химических характеристик антимонита в процессе сверхтонкого измельчения.— В кн.: Обогащение полезных ископаемых. Новосибирск, 1975в, с. 81—90.

Кулебакин В. Г. О влиянии некоторых флотореагентов на активность бактерий.— В кн.: Генетика и селекция микроорганизмов. Новосибирск, «Наука», 1975 г, с. 133—136. (Тр. Биол. ин-та СО АН СССР, вып. 25).

Кулебакин В. Г. Потребление кислорода тионовыми бактериями при выщелачивании талнахита и халькоширита.— В кн.: Экология микроорганизмов. Мат-лы 5-го съезда Всес. микробиол. о-ва. Ереван, 1975д, с. 44—45.

Кулебакин В. Г., Камалов М. Р. Влияние тимола и флотореагентов на окислительную активность *Thiobacillus ferrooxidans*.— «Изв. АН КазССР. Сер. биол.», 1977, № 1, с. 55—59.

Кулебакин В. Г., Лантев С. Ф. Влияние адаптации *Thiobacillus ferrooxidans* к фестивальному концентрату на скорость его выщелачивания.— «Тр. Центр. НИИ оловян. промышл.» («Обогащение оловянных руд»). Новосибирск, 1971, № 1, с. 75—76.

Кулебакин В. Г., Мешкова В. С., Розловская В. К., Пурвинский О. Ф. О механизме бактериального выщелачивания арсеноширита.— «Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых», 1974, № 1, с. 81—85.

Кулебакин В. Г., Росляков Н. А., Цимбалист В. С., Мельникова Р. Д., Непенина Л. А. О роли тионовых бактерий в гипергенной миграции и концентрации золота.— В кн.: Минералогия и геохимия руд. месторожд. Сибири. Новосибирск, «Наука», 1977, с. 75—86.

Кулебакин В. Г., Рябов В. В. Поведение сульфидов в процессе бактериального выщелачивания.— «Мат-лы по генетической и экспериментальной минералогии, Новосибирск, 1976, т. 10, вып. 305, с. 209—218.

Кулебакин В. Г., Федоров С. А., Жаркова З. А. Бактериальная обработка монолитных образцов сульфидных руд.— «Мат-лы по генетической и экспериментальной минералогии», Новосибирск, 1976, т. 10, вып. 305, с. 224—227.

Кулебакин В. Г., Юсупов Т. С. Некоторые физико-химические особенности тонкодисперсного халькоширита.— «Мат-лы по генетической и экспериментальной минералогии», Новосибирск, 1976, т. 10, вып. 305, с. 219—223.

Кулебакин В. Г., Юсупов Т. С., Андреева Т. А. Изменение удельной поверхности сульфидных минералов и химического состава водной фазы в процесс сверхтонкого измельчения.— В кн.: Физ.-хим. исследовании механически активированных минеральных веществ. Новосибирск, 1975, с. 27—36.

Кулебакин В. Г., Юсупов Т. С., Кириллова Е. А. О поведении олова в процессе бактериального выщелачивания оловосодержащих продуктов различной крупности.— В кн.: Обогащение полезных ископаемых Сибири. Новосибирск, 1974, с. 14—19.

Кулебакин В. Г., Юсупов Т. С., Молчанов В. И. Изменение структуры и химической активности некоторых сульфидов после сверхтонкого измельчения.— В кн.: Физ.-хим. исследования механически активированных минеральных веществ. Новосибирск, 1975, с. 117—124.

Кулебакин В. Г., Юсупов Т. С., Молчанов В. И., Кириллова Е. А. О возможности интенсификации бактериального и химического выщелачивания мышьяка из оловорудных концентратов на основе их сверхтонкого измельчения.— В кн.: Обогащение полезных ископаемых Сибири. Новосибирск, 1974, с. 19—25.

Купер Дж. А. Де. Бактериальное выщелачивание медных и кобальтовых руд.— В кн.: Гидрометаллургия. М., «Металлургия», 1971, с. 22—37.

Лаптева А. М., Крючков В. А., Голомзик А. И. Применение гелевых пластинок, пропитанных средой 9K, для количественного учета и выделения *Thiobacillus ferrooxidans*.— «Микробиология», 1971, т. 40, вып. 3, с. 572—574.

Лебедев Л. М. О коллоидных сфалерите и галените.— «Тр. Минерал. музея», 1954, вып. 6, с. 122—130.

Лебедев П. Т., Усович А. Т. Методы исследования кормов, органов и тканей животных. М., Россельхозиздат, 1969. 711 с.

Лис Г. Биохимия автотрофных бактерий. М., ИЛ, 1958. 126 с.

Лисенкова Л. Л., Лозинов А. Б. Количественное изучение цитохромов хемосинтезирующих и гетеротрофных микроорганизмов.— «Изв. АН СССР. Сер. биол.», 1966, № 4, с. 532—538.

Листова Л. П., Бондаренко Г. П. Растворение сульфидов свинца, цинка и меди в окислительных условиях. М., «Наука», 1969. 182 с.

Люблина Е. И. Рекомендации по статистической обработке результатов экспериментально-токсикологических исследований. М., 1965. 80 с.

Ляликова Н. Н. Изучение процесса хемосинтеза у *Thiobacillus ferrooxidans*.— «Микробиология», 1958, т. 27, вып. 5, с. 556—559.

Ляликова Н. Н. Физиология и экология *Thiobacillus ferrooxidans* в связи с его ролью в окислении сульфидных руд. Автореф. канд. дис. М., 1959. 16 с.

Ляликова Н. Н. Участие *Thiobacillus ferrooxidans* в окислении сульфидных руд на колчеданных месторождениях Среднего Урала.— «Микробиология», 1960, т. 29, вып. 3, с. 382—387.

Ляликова Н. Н. Роль бактерий в окислении сульфидных руд.— В кн.: Геологическая деятельность микроорганизмов. М., 1961а, с. 134—143. (Тр. Ин-та микробиологии АН СССР, вып. 9).

Ляликова Н. Н. Роль бактерий в окислении сульфидных руд медно-никелевых месторождений Кольского полуострова.— «Микробиология», 1961б, т. 30, вып. 1, с. 135—139.

Ляликова Н. Н. Окисление сульфидов культурой *Thiobacillus ferrooxidans*.— В кн.: Биология автотрофных микроорганизмов. М., 1966, с. 211—216. (Тр. МОИП, отд. биол., т. 24).

Ляликова Н. Н. Окисление антимонита новой культурой тионовых бактерий.— «Докл. АН СССР. Сер. биол.», 1967, т. 176, № 6, с. 1432—1434.

Ляликова Н. Н. Особенности физиологии микроорганизмов, окисляющих сульфиды металлов.— В кн.: Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд. М., 1968, с. 5—20.

Ляликова Н. Н. Роль микроорганизмов в образовании и разрушении сульфидов в рудных месторождениях. «Геол. рудных месторожд.», 1970, № 1.

Ляликова Н. Н. Окисление трехвалентной сурьмы до высших окислов как источник энергии для развития нового автотрофного организма *Stibio-bacter Gen. N.*— «Докл. АН СССР. Сер. биол.», 1972, т. 205, № 5, с. 1228—1229.

Ляликова Н. Н., Куликова М. Ф. Выщелачивание редких элементов из сульфидных руд под действием бактерий.— «Докл. АН СССР», 1965, т. 164, № 3, с. 674—676.

Ляликова Н. Н., Куликова М. Ф. Окисление германийсодержащих сульфидов бактериями.— «Докл. АН СССР», 1969, т. 184, № 5, с. 1194—1196.

Ляликова Н. Н., Соколова Г. А. Микробиологическая характеристика некоторых рудных месторождений Центрального Казахстана.— «Микробиология», 1965, т. 34, вып. 2, с. 335—343.

Ляликова Н. Н., Шлаин Л. Б. Образование сенармонита под действием бактерий.— Докл. АН СССР. Сер. геол., 1969, т. 184, № 6, с. 1419—1422.

Ляликова Н. Н., Шлаин Л. Б., Трофимов В. Г. Образование минералов пентавалентной сурьмы под действием бактерий.— Изв. АН СССР. Сер. биол., 1974, № 3, с. 440—444.

Ляликова Н. Н., Шлаин Л. Б., Унанова О. Г., Анисимова Л. С. О продуктах изменения сложных сульфидов сурьмы и свинца под действием бактерий.— Изв. АН СССР. Сер. биол., 1972, № 4, с. 564—567.

Малахова П. Т., Коваленко Э. В. Микробиологическая характеристика свинцово-цинкового месторождения Кургашикан.— Узб. биол. ж., 1969, № 3, с. 16—23.

Малахова П. Т., Коваленко Э. В. Сравнительные микробиологические и физико-химические показатели некоторых свинцово-цинковых месторождений.— Узб. биол. ж., 1970, № 6, с. 12—16.

Маркосян Г. Е. Новая железоокисляющая бактерия — *Leptospirillum ferrooxidans nov. gen. nov. sp.* — Биол. ж. Армении, 1972, т. 25, № 2, с. 26—29.

Матускин Ю. Д. Возможности интенсификации процесса выщелачивания в гидрометаллургии меди. Автореф. канд. дис. Иркутск, 1967. 34 с.

Мелентьев Б. И., Иваненко В. В., Памфилова Л. А. Исследование растворимости сфалерита в водных растворах различной кислотности.— Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 3, с. 687—690.

Мельников С. М. Metallургия ртути. М., «Metallургия», 1971. 470 с.

Мишеев Г. Г., Черняк А. С., Семенова Л. П. Осаждение золота из хлоридных растворов плесневыми грибами.— Прикладная биохимия и микробиология, 1972, вып. 3, с. 358—362.

Митрофанов С. И., Новин Р. Б., Курочкина А. В. Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных медных руд (теория и практика). М., «Недра», 1970. 286 с.

Михеев В. И. Рентгенографический определитель минералов. М., Госгелтехиздат, 1957. 868 с.

Нестерова Ю. К вопросу о химическом составе галенитов.— Геохимия, 1958, № 7, с. 667—677.

Нифонтов Б. И., Игнатьев О. С., Румянцев В. Г., Седельников В. А., Головкин Э. А., Розов В. Н. Новые процессы добычи и извлечения ценных компонентов из бедных руд Кольского полуострова.— В кн.: Обогащение бедных руд. М., «Наука», 1973, с. 13—17.

Олейников Б. В., Шварцев С. Л., Мандрикова Н. Т., Олейникова Н. Н. Никельгексагидрит — новый минерал.— Зап. Всес. минерал. об-ва. Сер. вторая, 1965, ч. 94, с. 534—547.

Орлов А. И. Интенсификация процесса выщелачивания (на примере гидрометаллургии меди).— Автореф. докт. дис. М., 1971. 52 с.

Парес И. Бактериальное выщелачивание золота. Биологическое исследование этого явления. Проблема практического применения.— Труды VIII Междунар. конгресса по обогащению полезных ископаемых, 1968, т. 2, Е-5, с. 53—70.

Пауэр К. Л. Кучное выщелачивание медных руд на руднике Силвер Белл.— В кн.: Гидрометаллургия. М., «Metallургия», 1971, с. 379—415.

Полькин С. И. О некоторых вопросах развития теории флотации.— Цветные металлы, 1953, № 5, с. 7—16.

Полькин С. И., Адамов Э. В. Обогащение руд цветных и редких металлов. М., «Недра», 1975. 462 с.

Полькин С. И., Каравайко Г. И., Таужиянская З. А., Панин В. В. Применение бактерий при выщелачивании мышьяка и меди из оловосодержащих руд и продуктов.— Цветная металлургия, 1969, № 6, с. 35—37.

Полькин С. И., Каравайко Г. И., Таужиянская З. А., Панин В. В. Бактериальное селективное выщелачивание мышьяка и меди из продуктов обогащения оловянной руды.— В кн.: Мат-лы IV научн.-техн. сессии МИСпС. Тез. докл. М., 1970, с. 65—66.

- Полькин С. И., Лаптев С. Ф. Обогащение оловянных руд и россыпей. М., «Недра», 1974. 478 с.
- Полькин С. И., Таужиянская З. А. Применение методов бактериального выщелачивания при обогащении сульфидно-окисленных руд.— В кн.: Мат-лы III науч.-техн. сессии МИСН С. Тез. докл. М., 1967, с. 60—61.
- Полькин С. И., Таужиянская З. А. О применении бактериального метода выщелачивания при обогащении руд.— «Изв. вузов. Цветная металлургия», 1968, № 3, с. 115—121.
- Полькин С. И., Юдина И. Н., Панин В. В. Использование метода бактериального выщелачивания при переработке упорных арсенопиритно-пиритных золотосодержащих концентратов.— «Цветная металлургия», 1970, № 22, с. 15—17.
- Полькин С. И., Юдина И. Н., Панин В. В., Ким Д. Х. К вопросу о бактериальном выщелачивании мышьяка из арсенопиритного золотосодержащего концентрата в флотных пульпах.— «Тр. Центр. науч.-исслед. геолого-развед. ин-та цветных и благородных металлов», 1973, вып. 107, с. 36—41.
- Померанец Л. Б. Распространение сульфатредуцирующих и тионовых бактерий и их роль в генезисе самородной серы Гаурдак-Кугитангского района (Туркменская АССР). Автореф. канд. дис. М., 1969. 23 с.
- Попова Г. Б. Геохимические предпосылки комплексного подземного выщелачивания металлов из медных руд. В кн.: Мат-лы Всес. конф. по физ.-хим. методам разработки месторожд. полезных ископаемых. М., 1970, с. 57—65.
- Путынь С. Рудная микробиология: проблемы и перспективы.— «Промышленность Армении», 1976, № 1, с. 33—37.
- Рамдор П. Рудные минералы и их сростания. М., ИЛ, 1962. 1132 с.
- Росляков Н. А. Зона окисления сульфидных месторождений Западного Алтая. Новосибирск, «Наука», 1970. 254 с.
- Свешников Г. Б. О факторах, определяющих возникновение естественно-электрического поля на сульфидных месторождениях.— В кн.: Вопросы рудной геофизики. Вып. 2. М., Геолтехиздат, 1961, с. 68—78.
- Семихатова О. А., Чулановская М. В. Манометрические методы изучения дыхания и фотосинтеза растений. М.—Л., «Наука», 1965. 168 с.
- Смирнов В. В. Роль микробиологического фактора в процессах повышения коррозионной агрессивности шахтных вод Кизеловского угольного бассейна.— «Микробиология», 1963, т. 32, вып. 4, с. 695—699.
- Смирнов В. В. Роль тионовых бактерий в формировании физико-химических свойств шахтных вод.— В кн.: Физиология растений и микробиология, 1965, с. 95—102. (Уч. зап. Пермского гос. ун-та, т. 126).
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. М., Изд-во АН СССР, 1955. 332 с.
- Смирных Л. В., Крючков В. А., Голомзик А. И. О влиянии ионного состава бактериальных выщелачивающих растворов на окислительную способность *Thiobacillus ferrooxidans*.— «Тр. Уральского науч.-исслед. и проект. ин-та медной промышленности», Свердловск, 1973, вып. 16, 220—222.
- Соколова Г. А. Получение серы из сульфидных пластовых вод микробиологическим путем.— «Микробиология», 1960, т. 29, вып. 6, с. 888—893.
- Соколова Г. А. Геохимическая деятельность *Th. thioparus*. Автореф. канд. дис. М., 1963. 16 с.
- Соколова Г. А., Каравайко Г. И. Биогенное окисление серы роздольской руды в лабораторных условиях.— «Микробиология», 1962, т. 31, вып. 6.
- Соколова Г. А., Каравайко Г. И. Физиология и геохимическая деятельность тионовых бактерий. М., «Наука», 1964. 333 с.
- Станчев Л., Тосков Н., Машев Н., Цирков Й. Проучвания върху *Thiobacillus ferrooxidans* Colmer et. al. с оглед на използване то му при извличане на мед от медни шлаки.— «Почвознание и агрохимия», 1972, т. 7, № 3, с. 19—28.
- Стенанов Б. А., Иванов В. И., Голомзик А. И., Нагирияк Ф. И. Микробиологическое выщелачивание сульфидных руд.— «Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых», 1965, № 4, с. 118—121.

Степанов Б. А., Иванов В. И., Нагирияк Ф. И. Применение микробиологических процессов в обогащении руд и гидрометаллургии.— «Бюл. цветной металлургии» (ЦИИИ), 1960, № 5, с. 21—23.

Степанов Б. А., Цветков К. С., Милицын Д. С., Притыкин М. И. Перспективы применения бактериального метода выщелачивания меди из забалансовых руд Кальмакырского месторождения.— В кн.: Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд. М., 1968, с. 46—49.

Стругова Л. П. Исследования твердофазного механохимического восстановления двуокиси олова кремнием. Автореф. канд. дис. Новосибирск, 1974. 19 с.

Таужинская З. А. Изучение кинетики, условий и механизма бактериального выщелачивания мышьяка из оловянно-медно-мышьяковых концентратов. Автореф. канд. дис. М., 1970. 21 с.

Удодов П. А. Гидрогеохимия и ее практическое значение при поисках месторождений полезных ископаемых. Докл. на соискание учен. степени д-ра геол.-минер. наук. Томск, 1971. 65 с.

Удодов П. А., Чугунова Г. А., Шамолли В. А. Исследование микрофлоры поровых растворов горных пород Кольвань-Томской складчатой зоны.— «Иzv. Томского политехн. ин-та», 1975, т. 254 (геология, химия), с. 51—53.

Удодов П. А., Шамолли В. А., Коробейникова Е. С., Шамоллина Э. П. Питательная среда для выделения бактерий вида *Thiobacillus ferrooxidans*. Авт. св. СССР, 1973, кл. С12 в 3/02, № 380701.— «Бюл. откр. и изобр.», 1973, № 21, с. 95.

Умбрейт В. В. Манометрические методы изучения тканевого обмена. М., ИЛ, 1951. 359 с.

Урбах В. Ю. Математическая статистика для биологов и медиков. М., Изд-во АН СССР, 1963. 323 с.

Филишова Н. А. Фазовый анализ руд и продуктов их переработки. М., «Химия», 1975. 280 с.

Хитаров Н. И., Козинцева Т. П. Об устойчивости галенита в гидротермальных растворах.— В кн.: Экспериментальные исследования в области глубинных процессов. М., Изд-во АН СССР, 1962, с. 117—121.

Ходаков Г. С. Влияние тонкого измельчения на физико-химические свойства твердых тел.— «Усп. химии», 1963, т. 32, вып. 7, с. 860—884.

Ходаков Г. С. Физика измельчения. М., «Наука», 1973. 307 с.

Хорошавин А. А., Зайцева Т. А., Катаева И. В. Влияние некоторых экологических факторов на жизнедеятельность *Th. ferrooxidans* и *Th. thiooxidans* в условиях шахт Кизеловского угольного бассейна.— «Уч. зап. Пермского гос. ун-та», 1969, № 219, с. 47—54.

Цефт А. Л., Ливинская Д. Я., Выгода Р. М. Изучение кинетики растворения галенита и сфалерита.— «Вести. АН КазССР», 1959, № 2, с. 38—49.

Цефт А. Л., Татарнинова А. А. Пути селективного извлечения железа, меди и серы из медных концентратов Центрального Казахстана.— «Вести. АН КазССР», 1958, № 8, с. 33—42.

Цю Юун-цин, Ван Да-чжэнь. Изучение микробиологических поисков медных руд.— «Вэйшэню сюэбао, Acta microbiol. sinica», 1964, v. 10, № 2, p. 157—167.

Чернышев Е. Т., Чечурина Е. Н., Чернышева Н. Г., Студенцов Н. В. Магнитные измерения. М., Изд-во Госстандарта, 1969. 247 с.

Черняк А. С., Минеев Г. Г. О перспективах бактериальных методов обработки руд.— В кн.: Добыча и обработка руд редких, цветных и благородных металлов. М., «Недра», 1965, с. 367—376. (Научн. тр. гос. ин-та редких металлов, вып. 13).

Черняк А. С., Минеев Г. Г. Бактериальная регенерация растворов  $Fe_2(SO_4)_3$  для использования в гидрометаллургии.— «Цветные металлы», 1966, № 12, с. 22—24.

Черняк А. С., Минеев Г. Г., Семенова Л. П. Использование процессов бактериального окисления при извлечении благородных и редких металлов

из руд.— В кн.: Применение бактериального метода выщелачивания цветных металлов из забалансовых руд. М., 1968, с. 40—43.

Шифрина Э. Д. Совершенствование специальных методов обогащения полезных ископаемых.— В кн.: Обогащение полезных ископаемых. М., 1967, с. 57—102. (Итоги науки и техники, 1966. ВИНТИ АН СССР).

Эллис А. Дж. Растворимость сульфида цинка в воде при высоких температурах.— В кн.: Проблемы эндогенных месторождений. Вып. 1. М., ИЛ, 1960, с. 188—195.

Юсупов Т. С., Голосов С. И., Гусев Г. М., Молчанов В. И., Архипенко Д. К. Деструкция некоторых сульфидов и окислов в процессе тонкого измельчения и механической активации.— «Тр. IX Междунар. конгресса по обогащению полезных ископаемых», Прага, 1970, с. 22—26.

Юсупов Т. С., Молчанов В. И., Архипенко Д. К., Кириллова Е. А., Кривошуккая Л. М. Исследование растворимости и деструкции касситерита после механической активации в центробежных мельницах.— В кн.: Механохимические явления при сверхтонком измельчении. Новосибирск, 1971, с. 135—146.

Ясинская А. А. О зависимости главнейших свойств цинковых обманок от химического состава.— «Минералогич. сб. Львовского гос. ун-та», 1951, № 5, с. 201—210.

Ясинская А. А. Материалы к морфологической характеристике цинковых обманок.— «Научн. зап. Львовского гос. ун-та, Сер. геол.», 1953, т. 23, вып. 6, 67—80.

Ясюкевич С. М., Пантелеева Н. Ф., Перешивкина О. М. Получение олова из сложных сульфидных руд с комплексным извлечением других ценных компонентов.— В кн.: Metallurgy цветных металлов. М., Metallurgizdat, 1958, с. 219—226. (Сб. научн. тр., № 31).

Baas Becking L. G. M., Moore D. Biogenic sulfides.— «Econ. geol.», 1961, v. 56, N 2, p. 259—272.

Beranek J., Tomasek J. Bakteriologische Laugung von Kupferkieshalten.— «Freiberger Forschungshefte», 1975, A 544, p. 189—200. (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1976, № 14, реф. 51, с. 20—26).

Berry J. G., Thompson R. M. X-Ray Powder data for ore minerals: the peacock atlas. N. Y., 1962, 285 p.

Bhappy R. B., Reynolds D. H., Roman R. J. Molybdenum recovery from sulfide and oxide ores.— «J. Metals», 1965, v. 17, N 11, p. 1199—1205.

Brierley C. L. Using the SEM in Mining research.— «Res. Develop.», 1973, v. 24, № 8, p. 24—28. (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1974, № 2, реф. 9, с. 3—5).

Brimball D. B., Wadsworth M. E. Oxygen consumption in dump leaching.— «Trans. Soc. Mining Eng. AIME», 1973, v. 254, N 4, p. 68—75.

Brissette C., Champagne J., Jutras J. R. Bacterial leaching of cadmium sulphide.— «Can. Min. and Met. Bull.», 1971, v. 64, N 714, p. 85—88. (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1972, № 33, реф. 67, с. 18—23).

Bryner L. C., Anderson R. Microorganisms in leaching sulfide minerals.— «Ind. and Eng. Chem.», 1957, v. 49, N 10, p. 1721—1724.

Bryner L. C., Beck J. V., Davis D. M., Wilson D. G. Microorganisms in leaching sulfide minerals.— «Ind. and Eng. Chem.», 1954, v. 46, N 12, p. 2587—2592.

Bryner L. C., Jameson A. K. Microorganisms in leaching sulfide minerals.— «Appl. Microbiol.», 1958, v. 6, N 4, p. 281—287.

Bruynesteyn A., Duncan D. W. Microbiological leaching of sulphide concentrates.— «Can. Met. Quart.», 1971, v. 10, N 4, p. 57—63. (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1971, № 42, реф. 70, с. 1—11).

Butlin K. R., Postage J. R. Microbiological formation of sulphide and sulphur.— «Symposium metabolismo microbica», Roma, 1953, p. 127—142.

Capes C. E., Mellhinney A. E., Sirianni A. F., Puddington I. E. Bacterial oxidation in upgrading pyritic coals.— «Can. Min. and Met. Bull.», 1973, v. 66, N 739, p. 88—91.

Colmer A. R., Hinkle M. E. The role of microorganisms in acid mine drainage: a preliminary Report.—"Science", 1947, v. 106, N 2754, p. 253—256.

Colmer A. R., Themple K. L., Hinkle M. E. An iron = oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines.—"J. Bacteriol.", 1950, v. 59, N 3, p. 317—328.

Coran C. J. M., Duncan D. W., Walden C. C. Growth of *Thiobacillus ferrooxidans* on various substrates.—"Can. J. Microbiol.", 1969, v. 15, N 1, p. 135.

Cuyper J. A. de. Bacterial leaching of low grade copper and cobalt ores.—"Unit. Processes Hydrometallurgy". Cordon and Breach Science Publishers, N. Y.—L., 1963, p. 126—142.

Downes K. W. Recent developments in the treatment of uranium ores from the Elliot Lake district.—"Processing Low-Grade Uranium ores", Vienna, 1967, p. 79—88.

Duncan D. W., Bruynesteyn A. Enhancing bacteriological activity in a uranium mine.—"CIM Bull. Can. Min. and Met. Bull.", 1971, v. 64, N 709, p. 32—36.

Duncan D. W., Trussell P. C., Walden C. C. Leaching of chalcopyrite with *Thiobacillus ferrooxidans*: effect of surfactants and chalking.—"Appl. Microbiol.", 1964, v. 12, N 2, p. 122—126.

Duncan D. W., Trussell P. C., Walden C. C. Biological leaching of mill Products.—"Can. Min. and Met. Bull.", 1966, N 653, p. 1075—1079.

Dutrizac J. E., McDonald R. J. C. Percolation Leaching of Pentlandite Ore.—"Can. Min. and Met. Bull.", 1974, v. 67, N 743, p. 169—176.

Ebner H. G., Schwartz W. Geomikrobiologische Untersuchungen. XII. Verhalten von Mikroorganismen auf uranhaltigen Gesteinen.—"Z. allg. Microbiol.", 1974, Bd 14, N 2, S. 93—102.

Ehrlich H. L. Bacterial action on orpiment.—"Econ. geol.", 1963a, v. 58, N 6, p. 991—994.

Ehrlich H. L. Microorganisms in acid drainage from a copper mine.—"J. Bacteriol.", 1963b, v. 86, N 2, p. 350—352.

Ehrlich H. L. Bacterial oxidation of arsenopyrite and enargite.—"Econ. geol.", 1964, v. 59, N 7, p. 1306—1312.

Fisher J. R. Bacterial leaching of Elliot Lake uranium ore.—"Can. Min. and Met. Bull.", 1966, v. 59, N 6, p. 588—592. (Trans. Can. Inst. Min. and Met., 1966, v. 69, p. 167—171).

Gaidarjiev S., Groudev S., Genchev F. Direct mechanism of bacterial oxidation of sulphide minerals.—"XI-th Int. Mineral Processing Congr.", 1975, № 35, p. 1—13. (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1975, № 27, реф. 110, с. 1—15).

Goni J., Greffard J., Gugalski T., Leleu M. La geomicrobiologie et la biomineralurgie.—"Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr.", 1973, v. 96, N 4—5, p. 252—266.

Gupta R. C., Sant B. H. Beneficiation of low grade ores by microbial leaching.—"J. Sci. Ind. Res.", 1970, v. 29, N 8, p. 372—378.

Habashi F. Die Auflösung von Sulfidmineralien. Ihre theoretische Grundlage and technische Anwendungen.—"Metall", 1970, Bd 24, N 10, S. 1074—1082. (Экспресс-инф. «Цветная металлургия», 1971, № 4, реф. 8, с. 1—30).

Harrison V. F., Gow W. A., Ivarson K. C. Leaching of uranium from Elliot Lake ore in the presence of bacteria.—"Can. Min. J.", 1966, v. 87, N 5, p. 64—67.

Harrison V. F., Gow W. A., Hydhson M. R. Uranium rare earth and miner metals. I. Factors influencing the application of bacterial leaching to a Canadian uranium ore.—"J. of Metals", 1966, v. 18, N 11, p. 1189—1194.

Imai Kazutami, Sakaguchi Hiromichi, Sugio Tsuyoshi, Tano Tatsuo. On the mechanism of chalcocite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*.—«Хакко когаку дзасси; J. Ferment. Technol.", 1973, v. 51, N 12, p. 865—870.

Jennings P. H., Tarassoff P., Ford R. E. Heap leaching tests on Gaspe copper oxide ore.—"Trans. Soc. Min. Eng. AIME", 1973, v. 254, N 4, p. 80—88.

Lacerda J. de. Traitment par lixiviation naturelle des mineraux uraniferes Portugais.—“Processing Low-Grade Uranium Ores”, Vienna, 1967, p. 101—118.

Lange A. Entwicklungstendenzen und Schwerpunktaufgaben der NE—Metallurgie.—“Neue Hutte”, 1966, Bd 41, H. 1, S. 2—11.

Le Roux N. W., North A. S., Wilson J. C. Bacterial oxidation of pyrite. (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1974, № 10, реф. 34, с. 4—13).

Leathen W. W., Kinsel N. A., Braley S. A. *Ferrobacillus ferrooxidans*: a chemosynthetic autotrophic bacterium.—“J. Bacteriol.”, 1956, v. 72, N 5, p. 700—703.

Leathen W. W., McIntury L. D., Braley S. A. A medium for the study of the bacterial oxidation of ferrous iron.—“Science”, 1951, v. 114, N 2959, p. 280—281.

Lorbach M. Die Anwendung der technologie der Kohlenwasserstoffgewinnung zur Gewinnung fester Mineralien.—“Glückauf—Forschungshefte”, 1972, Bd 33, № 4, S. 150—157. (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1972, № 36, реф. 75, с. 23—33).

Luchterowa A. *Thiobacillus ferrooxidans*. Wybrane zagadnienia.—“Post. mikrobiol.”, 1973, v. 13, N 1, p. 67—81.

Malouf E. E. Dump leaching.—“Surface Min.”, 1972, p. 762—770.

Malouf E. E., Prater J. D. Role of bacteria in the alteration of sulfide minerals.—“J. Metals”, 1964, v. 13, N 5, p. 353—356.

Malouf E. E., Prater J. D. New Technology of Leaching waste Dumps.—“Min. Congr. J.”, 1962, v. 48, N 11, p. 82—85.

McCreedy H. H., Harrison V. F., Gow W. A. A proposed method using bacteria for the continuous leaching of a uranium ore.—“Can. Min. and Met. Bull.”, 1969, v. 62, N 682, p. 135—140.

McGregor R. A. Recovery of  $U_3O_8$  by underground leaching.—“Can. Min. and Met. Bull.”, 1966, v. 59, N 649, p. 583—587.

McGregor R. A. The bacterial leaching of Uranium.—“Nucl. Appl.”, 1969, v. 6, N 1, p. 68—72.

Michell F. B. Mineral processing.—“Min. Ann. Rev.”, 1971, p. 201—222. (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1972, № 15, реф. 15. 14 с.).

Miller R. P. Formation of metal sulphides through the activities of sulphatereducing bacteria.—“Contributions Boyce Thompson Inst. plant research”, 1950, v. 16, p. 85.

Mizoguchi T., Izaki K., Takahashi H., Okabe T. Bacterial pre-treatment of ores in bismuth leaching.—“Koguo Kogaku zasshi”, 1970, v. 73, N 8, p. 1811—1817.

Nielsen A. M., Beck J. V. Chalcocite oxidation and coupled carbon dioxide fixation by *Thiobacillus ferrooxidans*.—“Science”, 1972, v. 175, N 4026, p. 1124—1126.

Norman W., Le Roux N. W. Mining with microbes.—“New Scientist”, 1969, v. 43, N 668, p. 12—16.

O'Connor L. T., Brierley J. A., Bhappu R. B. Bacterial leaching process (The Regents). Патент США, 1972, кл. 75—101 (B 22 в 3/00) № 3679397.

Pinches A. Bacterial leaching of sulphide minerals.—“Min. and Miner. Eng.”, 1971, v. 7, № 9, p. 14—16. (Экспресс-инф. «Цветная металлургия», 1974, № 47, реф. 136, с. 5—8).

Razzell W. E. Bacterial leaching of metallic sulphides.—“Can. Min. and Met. Bull.”, 1962, v. 55, N 599, p. 190—191.

Razzell W. E., Trussell P. C. Isolation and properties of an ironoxidising *Thiobacillus*.—“J. Bacteriol.”, 1963, v. 85, N 3, p. 595—603.

Sharma P. D. Ferric chloride as a potential solvent of importance in the hydrometallurgical processing of base metallic sulphide ores.—“Met. and Miner. Rev.”, 1972, v. 11, p. 21—25. (Экспресс-инф. «Цветная металлургия», 1973, № 30, реф. 130, с. 22—25).

Silverman M. P. Mechanism of bacterial pyrite oxidation.—"J. Bacteriol.", 1967, v. 94, N 4, p. 1046—1051.

Silverman M. P., Ehrlich H. L. Microbial formation and degradation of minerals.—"Advances in Appl. Microbiol.", Acad. press. v. 6, N. Y.—L., 1964, p. 153—206.

Silverman M. P., Lundgren D. G. Studies on the chemoautotrophic iron bacterium *Ferrobacillus ferrooxidans*. 2. Manometric studies.—"J. Bacteriol.", 1959, v. 78, N 3, p. 326—331.

Simons H. Metallurgical bacteria go commercial.—"Chemistry", 1958, v. 31, N 8, p. 21.

Stirkov P., Semkov N., Nestorova P., Merazchiev G., Michailov M., Popov P. Technological and economical aspects of the bacterial and chemical leaching of waste ores and refractory-to-dress copper ores in the peoples republic of Bulgaria.—"XI Int. Mineral Processing Congr.", 1975, N 34, p. 1—19. (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1975, № 29, реф. 116, с. 2—9).

Stumm — Zollinger E. Die bakterielle Oxydation von Pyrit.—"Arch. Microbiol.", 1972, Bd 83, H. 2, p. 110—119.

Sutton J. A., Corrick J. D. Microbial leaching of copper minerals.—"Min. Eng.", 1963, v. 15, N 6, p. 37—40.

Tabita R., Lundgren D. G. Heterotrophic metabolish of the chemolithotroph *Thiobacillus ferrooxidans*.—"J. bacteriol.", 1971a, v. 108, N 1 (2), p. 334—342.

Tabita R., Lundgren D. G. Glucose-6-Phosphate Dehydrogenase from the Chemolithotroph *Thiobacillus ferrooxidans*.—"J. bacteriol.", 1971b, v. 108, N 1 (2), p. 343—352.

Temple K. L., Le Roux N. W. Syngeneses of sulfide ores: sulfatereducing Bacteria and copper Toxicity.—"Econ. Geol.", 1964, v. 59, N 2, p. 271—278.

Thunaes A. Status report from Canada.—"Processing Low-Grade Uranium Ores", Vienna, 1967, p. 9—14.

Toombs R. B., Janes T. H. The Canadian mineral industry in 1965 and its position in Provincial economics 1950—1964.—"Can. Min. J.", 1966, p. 113—132 (Экспресс-инф. «Цветная металлургия», 1966, № 22, реф., 88, с. 26—39).

Torma A. E. Microbiological oxidation of synthetic cobalt, nickel and zinc sulfides by *Thiobacillus ferrooxidans*.—"Rev. can. biol.", 1971, v. 30, N 3, p. 209—216.

Torma A. E., Legault G. Role de la surface des minerais sulfures lors de leur biodegradation par *Thiobacillus ferrooxidans*.—"Ann. Microbiol.", 1973, v. 124A, N 1, p. 111—121.

Torma A. E., Subramanian K. N. Selective bacterial leaching of a lead sulphide concentrate.—"Int. J. Miner. Process", 1974, v. 1, N 2, p. 125—134.

Torma A. E., Walden C. C., Branion R. M. R. Microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate.—"Biotechn. and Bioeng.", 1970, v. 12, N 4, p. 504—517.

Torma A. E., Walden C. C., Duncan D. W., Branion R. M. R. The effect of carbon dioxide and particle surface area on the microbiological leaching of a zinc sulfide concentrate.—"Biotechn. and Bioeng.", 1972, v. 14, N 5, p. 777—786.

Trudinger P. A. Microbes metals and minerals.—"Miner. Sci. and Eng.", 1971, v. 3, N 4, p. 13—25.

Trudinger P. A. Panel discussion: developing techniques in mineral extraction, machinically, chemically and biologically. Developing biological techniques mineral extraction. Extr. address.—"Austral. Min.", 1974, v. 66, N 11, Suppl., p. 38 (Экспресс-инф. «Обогащение полезных ископаемых», 1975, № 22, реф., 91, с. 2).

Trussell P. C. The new miners: acid-loving bacteria.—"Can. Chem. Process", 1964, v. 48, N 7, p. 55—57.

Trussell P. C., Duncan D. W., Walden C. C. Biological mining.—"Can. Min. J.", 1964, v. 85, N 3, p. 46—49.

Trussell P. C., Walden C. C., Duncan D. W. Bacterial extraction of Metall.—"West. Miner.", 1964, v. 37, N 7, p. 26—29.

Tuovinen O. H., Kelly D. P. Biology of *Thiobacillus ferrooxidans* in relation to the microbiological leaching of sulphide ores.—"Z. allg. Mikrobiol.", 1972, Bd 12, H. 4, p. 311—346.

Tuovinen O. H., Kelly D. P. Use of microorganisms for the recovery of metals.—"Int. Met. Revs.", 1974, v. 19, N 3, p. 21—31.

Tuovinen O. H., Nimela S. J., Gyllenberg H. G. Effect of mineral nutrients and organic substances on the development of *Thiobacillus ferrooxidans*.—"Biotechn. and Bioeng.", 1971, v. 13, N 4, p. 517—527.

Wagner M., Schwartz W. Geomikrobiologische Untersuchungen. VIII. Über das Verhalten von Bakterien auf der Oberfläche von Gesteinen und Mineralien und ihre Rolle bei der Verwitterung.—"Z. allgem. Mikrobiol.", 1967a, Bd 7, H. 1, S. 33—52.

Wagner M., Schwartz W. Geomikrobiologische Untersuchungen. IX. Verwertung von Gesteins- und Mineralpulvern als Mineralsalzquelle für Bakterien.—"Z. allgem. Mikrobiol.", 1967b, Bd 7, H. 2, S. 129—141.

Wesnes A. L. Ore dressing makes significant.—"Min. World", 1960, v. 22, № 5. (Экспресс-инф. «Горнорудная промышленность», 1960, № 43, реф. 311, с. 16—22).

Williams K. L. Determination of the iron content of sphalerite.—"Econ. Geol.", 1965, v. 60, N 8, p. 1740—1747.

Wolf G. Bakteriellcs Laugen.—"Neue Bergbautechnol.", 1975, Bd 5, N 4, S. 303—311. (Экспресс-инф. «Горнорудная промышленность», 1975, № 28, с. 3—11).

Предисловие . . . . .	3
Глава I. Роль бактерий в геологических процессах и выщелачивании элементов из сульфидных минералов . . . . .	5
Краткие сведения о геологической деятельности бактерий зоны сульфидных рудных месторождений и их видовом составе. Биология и экология <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> . . . . .	—
Бактериальное выщелачивание металлов из сульфидов, сульфидных руд и продуктов их переработки . . . . .	8
Факторы, влияющие на бактериальное выщелачивание . . . . .	20
Глава II. Задачи, объекты и методы исследования . . . . .	24
Постановка задач . . . . .	—
Подготовка минералов и сложных продуктов . . . . .	27
Проведение экспериментов и анализов . . . . .	31
Глава III. Изменение физико-химических характеристик сульфидных минералов и сложных продуктов в процессе сверхтонкого измельчения . . . . .	36
Минералогическая характеристика сульфидов . . . . .	37
Удельная поверхность сульфидов и химический состав водной фазы . . . . .	39
Рентгенографические характеристики сульфидов . . . . .	52
Электроннографические характеристики сульфидов . . . . .	76
Химический состав сверхтонких фракций сульфидных продуктов . . . . .	81
Глава IV. Бактериальное выщелачивание золотосодержащих сульфидов . . . . .	95
Глава V. Бактериальное выщелачивание мышьяка из арсенопирита и оловянно-мышьяковых продуктов . . . . .	105
Характеристика выщелачиваемых продуктов . . . . .	—
Бактериальное выщелачивание мышьяка и меди из мышьяк-медьсодержащих оловянных продуктов различного состава . . . . .	107
Поведение олова в процессе бактериального выщелачивания оловянных мышьяксодержащих продуктов и станнина . . . . .	110
Влияние предварительной адаптации бактерий к мышьяксодержащим продуктам и их исходной концентрации на скорость выщелачивания мышьяка . . . . .	111
Бактериальное выщелачивание мышьяка из оловянных мышьяксодержащих концентратов различной степени измельчения . . . . .	115

	Влияние некоторых флотореагентов на окислительную активность бактерий . . . . .	117
Глава VI.	Изменение рН выщелачивающих растворов при воздействии бактерий на сульфиды различной дисперсности . . . . .	121
	Значение рН растворов после выщелачивания сульфидов . . . . .	122
	Динамика изменения рН . . . . .	125
Глава VII.	Бактериальное выщелачивание меди, цинка и никеля из сульфидов различной дисперсности . . . . .	131
	Извлечение меди в процессе бактериального выщелачивания халькопирита и талнахита . . . . .	—
	Извлечение меди в процессе бактериального выщелачивания халькозина, борнита и кубанита . . . . .	133
	Извлечение цинка из клейофана и марматитов в процессе бактериального выщелачивания . . . . .	136
	Извлечение никеля в процессе бактериального выщелачивания пентландита . . . . .	140
Глава VIII.	Бактериальное и химическое окисление механически активированных сульфидов . . . . .	141
	Бактериальное окисление сульфидов флотационной крупности . . . . .	143
	Бактериальное окисление тонкодисперсных сульфидов . . . . .	152
	Химическое окисление некоторых сульфидов различной дисперсности . . . . .	193
Глава IX.	Минеральные новообразования как продукты деятельности бактерий . . . . .	203
	Минеральные новообразования на поверхности монолитных образцов сульфидов, подвергнутых воздействию бактерий . . . . .	204
	Минеральные новообразования на поверхности монолитных образцов сульфидных оловянных руд, подвергнутых воздействию бактерий . . . . .	212
	Разрушение структуры и минеральные новообразования при воздействии бактерий на сульфиды различной дисперсности . . . . .	215
Литература	. . . . .	244

*Виктор Григорьевич Кулебакин*

**БАКТЕРИАЛЬНОЕ  
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ  
СУЛЬФИДНЫХ  
МИНЕРАЛОВ**

Ответственный редактор  
*Сергей Сергеевич Трофимов*

Редактор *Л. Н. Спиридонова*  
Художник *В. В. Подкопаев*  
Художественный редактор *Т. Ф. Каминина*  
Технические редакторы *Ф. Ф. Орлова, Ю. А. Пономарев*  
Корректоры *А. М. Каргавин, О. А. Максеева*

---

ИБ № 9744

Сдано в набор 5 апреля 1977 г. Подписано в печать  
9 марта 1978 г. МН 02027. Бумага типографская № 2.  
Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. 16,5 печ. л., 19 уч.-изд. л. Тираж  
1200 экз. Заказ № 518. Цена 3 р. 10 к.

---

Издательство «Наука», Сибирское отделение. 630099,  
Новосибирск, 99, Советская, 18.  
4-я типография издательства «Наука». 630077, Ново-  
сибирск. 77, Станиславского, 25.

**ИЗДАТЕЛЬСТВОМ «НАУКА»  
(СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ)**

**в 1978 г. будет выпущена книга**

**Применение аэрозолей  
для борьбы с вредными насекомыми**

**Объем 11 л. Цена 1 р. 65 к.**

Авторами разработана технология применения инсектицидных аэрозолей в борьбе с вредными насекомыми, позволяющая, не снижая эффективности (смертности вредителя), снизить расход ядохимикатов до нескольких десятков граммов на гектар. Излагаются теоретические основы аэрозольного метода борьбы с вредными насекомыми, приводится описание конструкции мощного аэрозольного генератора, даны сведения об остаточных количествах ядохимикатов после аэрозольных обработок, о влиянии инсектицидных аэрозолей на членистоногих, о производительности различных способов химических обработок и их рентабельности.

*Книги высылаются наложенным платежом.  
Заказы направляйте по адресу:  
630090, Новосибирск, 90, Морской проспект, 22,  
магазин «Наука».*

Цена 3 р. 10 к.

2403



ИЗДАТЕЛЬСТВО «ЗНАК»  
СВЯТОСЛАВСКАЯ ОБЛАСТЬ