

碳质金矿生物预氧化研究进展

李 骞, 齐 伟, 张 雁, 沈 煌, 罗 君, 刘 光, 徐 斌, 杨永斌
(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 碳质金矿是一种难处理金矿, 当原生矿石中有机碳含量大于 0.2% 时, 会严重干扰氰化提金, 进而发生“劫金效应”。生物预氧化法以其条件温和、工艺简便、能耗低、环境友好等优点在难处理金矿预处理方面发展较快。难处理碳质金矿生物预氧化法目前还处于研究阶段, 要实现工业化需从新型添加剂以及开发构建既能氧化硫砷又能氧化碳的新型细菌等方面进行研究。

关键词: 有色金属冶金; 碳质金矿; 碳质物; 劫金效应; 预处理; 生物预氧化

中图分类号: TF831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)03-0072-07

Advances in Bio-preoxidation of Carbonaceous Gold Ore

LI Qian, QI Wei, ZHANG Yan, SHEN Huang, LUO Jun, LIU Guang, XU Bin, YANG Yongbin
(School of Mineral Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Carbonaceous gold ore is a kind of the refractory gold ores. The organic carbon will seriously interfere with cyaniding and then result in the occurrence of "robbing gold effect". As a new method for the pretreatment of refractory gold ores, the bio-preoxidation has been developed rapidly because of its simple, mild and environmentally friendly processing conditions as well as low energy consumption. This paper analyses the causes and bio-preoxidation mechanism of carbonaceous matter in carbon gold deposits. However, the pretreatment of carbonaceous gold ore by bio-preoxidation is still in the research stage. Before the realization of its industrial application, some researches need to be done, such as developing different catalysts and building a new bacterial type which can oxidize not only arsenic sulfur and but also carbon.

Key words: non-ferrous metallurgy; carbonaceous gold ore; carbonaceous matter; robbing gold effect; pretreatment; bio-preoxidation

随着易处理矿石的日益消耗及枯竭, 难处理金矿已逐渐成为黄金工业的主要原料^[1-2]。难处理金矿, 又称难浸金矿, 一般是指那些由于富含碳、硫、砷、铜等杂质, 虽经细磨, 但在常规氰化提金条件下, 金的浸出率仍不高, 通常低于 80% 的金矿石^[3]。其中, 碳质金矿在黄金储量中高达 20% 以上, 严重阻碍了金矿的开采利用, 碳质金矿的处理工艺已备受各界广泛的关注与重视^[4]。碳质金矿是一种产于沉积岩系和黑色(或含碳)岩系中的难处理金矿^[5]。一

般认为含有机碳的化合物在 0.2% 以上会严重干扰金的氰化浸出^[6-7]。

我国的碳质金矿分布非常广泛, 主要分布在滇黔桂、陕甘川和秦岭等地区。和美国著名的卡林型金矿相比, 它们的共同点是矿石多为微细浸染型, 金的粒度多为显微-次显微级^[8]。随着金矿资源的深度开采, 难处理碳质金矿逐渐得到开发利用。但如何才能经济有效地开发利用碳质金矿, 开始逐渐成为当下黄金工业面临的主要问题。

收稿日期: 2017-10-10

基金项目: 国家自然科学基金(51574284)、云南省校科技合作项目(2013IB020)。

第一作者: 李 骞, 男, 博士, 教授, 研究方向: 湿法冶金及矿产资源综合利用。E-mail: csuliqian@126.com

1 碳质金矿的主要预处理方式

碳质金矿之所以难处理,是由于该类型矿中的金不仅被包裹在硫化矿物中,而且矿石中含有碳质物(尤其是有机碳),吸附溶解的氰化络合物,形成“劫金”现象,严重降低了金的浸出率。因而矿石在氰化浸出前要经过一定的预处理,使金与浸出剂有更好的接触^[9],以达到氧化分解包裹金的硫化矿物及消除碳质物吸附金氰络离子能力的目的。目前已发现多种碳质金矿的预处理方法,主要包括焙烧法^[10]、竞争吸附法^[11]、热压氧化法^[12]以及生物氧化法^[13]等。

1.1 焙烧法

焙烧法是应用范围最广的预处理方法。高温焙烧可使碳质物氧化或失活,同时破坏载金硫化物和石英对金的微细粒和显微状态的包裹,使金最大限度地暴露出来,有利于氰化浸出,同时也有利于微细粒金的富集。该方法工艺成熟、适应性强、设备齐全,是一种技术可靠的工艺。但这种方法能耗高,反应过程中的部分产物(SO_2 、 As_2O_3 等有害气体)会对环境产生污染及危害,焙烧温度、时间和气氛等条件要求苛刻,难以达到预期效果;再者,焙烧过度会引起物理包裹体和孔隙的裂纹闭合,进而导致金的二次包裹^[14-15]。

1.2 竞争吸附法

竞争吸附法是在氰化浸出过程中,加入比碳质金矿中的碳质物更强吸附能力的吸附剂,如活性炭、离子交换树脂等,降低碳质物对金的吸附。离子交换树脂比活性炭更能有效地减少或消除碳质物的有害影响,它具有更高的载金容量和更强的吸附性能、能在高体积比(20%~30%树脂)下有效操作、常压和中温(不高于60℃)解吸、以及不易被有机物和黏土所污染等优点。目前活性炭的使用比离子交换树脂浸出普遍,但在碳质金矿领域,树脂浸出更有发展前景。因为某些有机成分较高的碳质金矿,使用活性炭来吸附,这些有机碳极易吸附在活性炭上,严重影响浸出效果,而树脂则不受影响^[16]。

1.3 热压氧化法

热压氧化法是一种效率高、环保的预处理工艺。热压氧化利用高温、高压、富氧条件破坏碳质矿石晶体结构,同时可使碳质物分解或钝化(降低碳质金矿中有机碳含量,同时可使固体碳钝化),金粒裸露,有利于后续金的回收和利用。根据介质不同,

热压氧化法可分为酸性热压和碱性热压。国内传统是以碱性热压为主,但碱性热压氧化原料的适应范围较窄,且试剂费用高,目前应用较少。与此同时,酸性热压法因其对原料适应性强而逐步成为研究热点,但这种方法对设备腐蚀性大,维修费用高^[17]。

1.4 生物氧化法

生物预氧化是从自然界中优选出嗜硫、铁的浸矿微生物,对其进行适应性驯化、培养,在微生物、空气和水等物质组成的体系中,利用微生物的作用将矿物中有价金属以离子形式溶解到浸出液中直接提取,或者除去矿物中有害元素便于有价元素的回收。相比于焙烧法、竞争吸附法等方法,生物预氧化具有操作工艺简单、成本较低、绿色环保等优点,是近二三十年发展起来的一门新生物技术。对于硫化矿物而言,一般利用氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等浸矿细菌生长对营养物的消耗和新陈代谢作用来氧化分解,使硫、砷转变为硫酸盐和砷酸盐溶解在溶液中,从而增大金粒与浸出剂的接触面积,提高金的浸出率。传统硫化矿物的细菌浸出主要涉及的机理^[18-19]有直接作用、间接作用和复合作用。然而,对于含碳矿物而言,细菌与矿物间的作用相对比较复杂,主要包括物理作用、化学作用、电化学作用以及微生物的生长代谢作用等,通过浸矿微生物的直接、间接或复合作用先将载金矿物(黄铁矿、毒砂等)氧化,使金暴露出来,为之后的氰化浸出做好准备。在后续的氰化提金中,碳质物将吸附溶液中金氰络合物,导致最终得到的浸出率降低,严重影响到金的回收^[20]。因此,关于碳质物以及如何利用生物预氧化消除碳质物等问题越来越得到科学工作者们的研究和重视。

2 碳质物及其与金的作用

2.1 碳质物的构成

碳质金矿中的碳质物可以分为元素碳(如石墨等)、腐殖酸类有机酸和高分子烃类,后者合称为有机碳。矿石中存在的碳质,一般认为^[21]是热液活动期带入了少量有机质(可能包括碳氢化合物)的结果。这些碳质物中固体碳质中的无定型碳和有机酸中的腐殖酸在浸金过程中会发生“劫金”现象,长键链碳氢化合物一般存在于活性炭表面,不与 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 发生反应,由于其占据活性炭表面的位置,对活性炭“劫金”有一定的抑制作用^[22-23]。

元素碳有石墨、非晶无定型碳和晶体发育不良

的假石墨(兼有非晶和石墨 2 种构造体系) 3 种结构形式, 主要成分为碳, 但也可能含有一些杂质元素, 如 S、Ti、Al 等, 一般不含金。固体碳, 尤其是无定形碳, 在氰化浸出过程中发挥类似于活性炭的性能, 能将溶出进入溶液的金重新吸附。矿石中天然碳的粒度一般都很细。

腐植酸类有机碳对氰化浸出的溶解金有很强的吸附性能, 在磨矿工艺中会黏结在载金矿物表面, 致使溶解金以配位体的螯合物形式被固定, 减少了与浸金溶剂的有效接触面积, 从而降低了金的回收率, 妨碍金的氰化浸出。

除了受碳质物的有害影响外, 微细粒碳质金矿还具有一般难浸矿的矿物学特性, 如金以硫化物或粘土矿物中的微细(显微和超显微)包裹体存在。这类碳质金矿中多数金与黄铁矿或其它硫(砷)化物共生, 矿石在化学和矿物成分上与正常矿石的差异, 除了含较高的碳外, 铝、钾、钒、磷、钡等几种元素的含量也较高, 也含有较多的石英、热液粘土矿物(主要为高岭土)、重晶石和某些 TiO_2 矿物^[24]。

2.2 碳质物与金的作用

Sibrell 等^[25]关于卡林金矿中碳质物的红外光谱研究表明, 碳质物是介于无烟煤和石墨间的一种物质, 并认为这种物质实质上是一种自然形成的活性炭。活性炭与金氰络合物的相互作用机理目前有 3 种观点:

1) 离子对的吸附作用。高离子强度下, 金氰络合物首先以 $\text{M}^{n+}[\text{Au}(\text{CN})_2]_n^-$ 离子对形式吸附在活性炭的活性位点上。McDougall 等^[26]利用活性炭的各种模拟体系, 对活性炭与金的吸附作用机理研究发现, 离子对吸附机理可以合理地解释中性分子(如 $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 等)、阳离子(如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)对活性炭吸附金的影响。

2) 活性炭表面的静电吸附作用。有氧条件下, 在含活性炭的悬浮液中, 会发生电子转移反应: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$, 活性炭带正电, 进而 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 带负电被吸附到活性炭上。

3) 活性炭表面官能团的离子交换作用。活性炭表面的官能团, 如羧基、酚羟基、内酯基、氧氮等与金氰络合物作用生成一定的化学键。Miller 等^[27]的研究结果表明, 所有具备石墨结构的样品都可某种程度地吸附金, 而金刚石样品虽然与前者有相同的官能团, 但不吸附金。因而官能团在碳吸附金中作用不明显, 而与石墨结构有关的化学键在金吸附中起主要作用, 可能有电子用于成键。

用焦磷酸钠和氢氧化钠的混合溶液从含碳金矿中可以分离得到腐植酸的 2 种主要成分: 胡敏酸和富啡酸^[27]。进一步研究发现, 富啡酸在 pH 为 3~8.4 范围内对金有较强的溶解螯合作用, 而胡敏酸在 pH < 3 时沉淀, 对金的吸附率大于 98%, 因而碳质物与金发生络合主要是由其中的胡敏酸发挥作用。吴敏杰等^[28]为了考察腐植酸类有机酸等碳质物的劫金能力, 对事先已提取的腐植酸做了金的吸附等温线以及人工重砂分析, 结果表明, 金主要赋存在黄铁矿、毒砂等硫化矿物中, 而与腐植酸等碳质物结合的金分布极少, 腐植酸与金的作用方式不是腐植酸类在地质、矿石形成过程中与金相结合, 而是对已溶的氰亚金酸盐有一定的络合作用而发生劫金效应, 从而妨碍金的氰化浸出。

一般认为, 碳质物中的烃类物质不与 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 发生反应, 且大多附着在活性炭表面, 实际上降低了碳的劫金活性, 对金的氰化浸出无害。

3 生物氧化碳质物的机理

3.1 钝化机理

元素碳的吸附主要取决于吸附的活性位, 其成熟度与无烟煤相似。微生物在氧化金属硫化物的同时, 释放出大量的有机物(细菌生长繁殖产生的代谢物, 如胞外聚合物 EPS)使菌液形成胶体状态, 连同细菌附着于有机碳表面, 使其钝化, 通过改变矿物物化性质来降低劫金能力^[29]。而这一过程的产生需要长时间的细菌氧化才能实现。碳质物的钝化机理主要有以下 2 个方面: 其一是碳质物的劫金能力被碳质物表面与表面活性物质间的化学作用和疏水作用所形成静电吸附作用所抑制^[5]; 其二则是有机物通过竞争吸附, 优先吸附在碳质物的表面活性点, 进而降低碳质物吸附金的能力^[30]。

3.2 生物酶自由基氧化机理

有些真菌, 如黄孢原毛平革菌、链霉菌等, 在新陈代谢过程中会合成和分泌大量的生物酶, 这些降解酶包括木质素降解酶系统和芳香环降解酶系统等。酶以碳质物为底物并与其发生相互作用产生大量自由基, 进而破坏金矿中碳质物结构, 降低劫金能力, 提高金的回收率^[31-32]。

白腐真菌自身产生胞外酶—木质素过氧化物酶(Lip)、锰过氧化物酶(MnP)和漆酶(Lac), 其分泌的酶液中存在强氧化剂(例如藜芦醇阳离子自由基 $\text{VA}^{\cdot+}$ 和 $\cdot\text{OH}$)。它们在催化降解木质素的过程中, 白

腐真菌对底物的浓度没有要求,即便底物浓度很低它也能照常启动反应并能彻底降解木质素,与此同时,还能将其矿化成 CO_2 ^[33]。白腐真菌在降解煤炭、工业废水、材料制浆等方面应用广泛^[34-36],并取得良好的效果。然而,白腐真菌在碳质金矿生物预氧化方面的研究较少,而碳质物与煤炭都是古代植物经过物理、化学和生物的变化而形成的复杂大分子化合物,保留有类木质素物质的结构。

3.3 碱化和螯合作用机理

真菌、单细胞细菌和链霉菌能产生和分泌含氮碱基,如多肽和多胺,通过提高反应体系的pH值来降解碳质物。此外,一些微生物在代谢过程中产生的螯合物能螯合和消除多价金属离子(在碳质物中起桥梁作用),破坏碳质物结构,降低劫金能力^[37]。

4 生物预氧化碳质金矿的应用研究现状

4.1 国外应用研究现状

早在20世纪70年代末,国外就开始研究难处理金矿氰化浸出前的生物预氧化工艺。生物预氧化工艺最早是在1964年法国人通过从红土矿物中细菌浸取金后提出的^[19]。1986年南非Fairview金矿最先实现难处理金矿细菌槽浸的工业化^[38],巴西、澳大利亚、美国等国先后建成10多个细菌氧化预处理厂。然而,当时的研究者们发现,生物预氧化工艺仅在含砷金矿等硫化矿上取得了成效,在处理含碳金矿方面尚未有进展。1996年,美国Newmont公司对含碳金矿进行探索,对内华达州的卡林金矿进行了数百吨到百万吨级的一系列细菌氧化堆浸工业试验,并取得成功。随后,加纳Ashanti金矿直接氰化得到金的浸出率仅为5%~40%,而生物预氧化后的氰化金浸出率提高到了94%以上^[39]。

Amankwah等^[40]选用两段生物预氧化法处理含硫、碳双重难浸金矿,第一段利用铁硫氧化菌等化能自养菌氧化硫化物,第二段利用白腐真菌钝化碳质物,经常规的氰化浸金后,金的浸出率由15%提高到82.5%。

此外,国外一些实验室已经开始深入某些能完全抑制、消除或钝化碳质物的微生物组合菌的氧化浸出研究。微生物组合菌具有降低矿石中碳质物吸附金氰络合物的能力,例如,美国Newmont公司培养的组合菌,可将碳质物的吸金率从68%降低至5%^[41]。组合菌发挥的作用是被动地使天然有机碳吸附性钝化,而不是主动地使碳代谢。这种吸附性钝

化作用可能是指通过组合菌或其分泌的胞外多聚物使矿石中的有机成分室塞。

4.2 国内应用研究现状

我国利用细菌处理难处理金矿的研究起步较晚。1998年,陕西中矿公司建成我国第一座规模为10 t/d的细菌氧化提金厂^[42],目前大多数处于实验室研究阶段,但近些年发展较快,建成的处理厂越来越大,如烟台黄金冶炼厂、辽宁天利公司等。

北京有色冶金设计研究院苏平^[43]对杨金沟含砷含碳金精矿进行细菌氧化-氰化浸出试验研究。所用菌种选取氧化亚铁硫杆菌属,该菌群以多年用毒砂矿粉连续培养,具有耐高砷、分解毒砂能力强的特点。矿样系浮选金精矿,主要金属矿物为黄铁矿、毒砂,脉石矿物主要为石英、方解石等,还有少量石墨及含碳有机质,矿样中元素砷、碳分别为8.64%、0.83%。金矿物嵌布以微细粒为主,其余为裂隙金。通过细菌氧化预处理,先脱除矿样中的有害砷,得到的浸渣再经阴离子交换树脂矿浆法提金,从而消除碳质物的影响。细菌氧化脱砷率为95.4%,金的浸出率从<34%提高到90%。

杨凤等^[29]对广东某含碳高砷难浸金精矿进行了细菌氧化试验研究。所用菌种选取繁殖选育的优良生物菌群HYK-2,该菌群以氧化微螺菌及氧化硫化物磺杆菌为主,中等嗜热。试验样工艺矿物学研究表明,精矿中金属硫化物含量较多,占矿石矿物相对含量的64.75%,有害元素砷、碳及有机碳含量高,分别为13.31%、3.60%和1.20%。金矿物嵌布粒度以微细粒和超显微金为主,赋存状态以毒砂包裹金为主。常规氰化金浸出率只有15.02%。采用细菌氧化,使硫化物包裹金暴露或解离,吸附金的有机碳被钝化,硫、砷的氧化率分别为83.26%、68.87%,金的浸出率达到了94.41%,取得了较理想的技术指标。

张治磊等^[44]为了提高广西某黄金矿山含砷碳难处理矿石的选冶回收率,采用全泥氰化法、焙烧法、加压氧化法、细菌氧化法等开展实验研究。结果表明,细菌氧化法的效果最好。原矿中有机碳和石墨含量分别为1.57%和0.87%,自然金主要呈包裹体形态分布在各种矿物中,直接氰化法处理金的回收率只能达到50.3%,选取新生复合优良菌种A,该菌种具有适宜生长温度范围宽、耐砷、钝化碳质物能力强等特点,经细菌氧化后,毒砂包裹金基本全部暴露,碳的品位由原矿时的5.03%降低至氧化后的0.76%,达到了适合后续氰化提金的标准,金

的回收率可达到 95% 的较高指标。

5 结语与展望

与传统工艺相比,在碳质金矿预处理领域,生物预氧化法因其低成本、流程简单及绿色环保等特点,近年来逐渐备受科研工作者的广泛关注。

1) 从国内外研究者的应用研究实例来看,氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等化能自养菌除了能够氧化脱除硫、砷等有害元素外,对预处理碳质金矿进而脱碳也是有可能的。

2) 对于含砷、碳双重难处理金矿的生物氧化预处理,两段处理后氧化提金,金的浸出率不高。再者,两段处理中铁硫氧化菌是嗜酸的,而真菌是嗜中性的,2 种菌不能应用于同一体系中,这可能使得工艺变得更加复杂,大大增加了生产成本。因此,两段法处理在碳质金矿的生物预氧化上仍有待于进一步研究。

3) 碳质金矿的生物预氧化目前还处于实验室研究阶段,其工业上的应用缺乏指导,未来需要在工业生产中大为推广。

4) 为了加快浸出速率,降低碳的影响,探索各种强化碳质金矿生物氧化的方法是未来的研究热点,一些较有代表性的浸矿强化工艺有添加金属阳离子离子催化剂(如 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Co^{3+} 等)、添加活性炭、添加表面活性剂、外加电场或磁场等。

5) 微生物组合菌的生物预氧化已经在抑制碳质物的劫金效应上崭露头角,未来有可能成为碳质金矿的一种有效预处理手段,值得加强此方面的研究工作。

参考文献:

- [1] 俞海平,刘菁.难处理金矿石浸出工艺研究现状[J].广州化工,2011,39(17):25-27.
YU H P, LIU Q. Research on refractory gold ore leaching process[J]. Guangzhou chemical industry and technology, 2011, 39(17): 25-27.
- [2] 李骞.含砷金矿生物预氧化提金基础研究[D].长沙:中南大学,2007.
LI Q. Fundamental research on biooxidation of gold ores containing arsenic[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [3] 胡春融,杨凤,杨迴春.黄金选冶技术现状及发展趋势[J].黄金,2006,27(7):29-36.
HU C R, YANG F, YANG J C. Current status and developing tendency of gold extraction[J]. Gold, 2006, 27(7): 29-36.
- [4] 陈聪,姚香.难处理金矿石预处理方法简述[J].黄金科学技术,2004,12(4):27-30.
CHEN C, YAO X. Sketch of pretreatment method of refractory gold ores[J]. Gold science and technology, 2004, 12(4): 27-30.
- [5] 方兆珩.碳质金矿的矿物特征和提金工艺[J].黄金科学技术,2003,11(6):28-35.
FANG Z H. Mineral characteristic and extractive technology of carbonaceous gold ores[J]. Gold science and technology, 2003, 11(6): 28-35.
- [6] REES K L, DEVENTER J S J V. Preg-robbing phenomena in the cyanidation of sulphide gold ores[J]. Hydrometallurgy, 2000, 58(1): 61-80.
- [7] ABOTSI G M K, OSSEO-ASARE K. Surface chemistry of carbonaceous ores I. Characterization of the carbonaceous matter and adsorption behavior in aurocyanide solution[J]. International journal of mineral processing, 1986, 18(3/4): 217-236.
- [8] 普传杰,高振敏.国内外卡林型金矿对比研究[J].云南地质,2003,22(1):27.
PU C J, GAO Z M. A comparative study on carlin-type gold deposits at home and abroad[J]. Yunnan geology, 2003, 22(1): 27.
- [9] 马方通,高利坤,董方,等.难处理金矿预处理及强化氰化技术研究现状及进展[J].黄金,2016,37(4):51-55.
MA F T, GAO L K, DONG F, et al. Pretreatment of refractory gold ores and current research status and progress of intensified cyanidation process[J]. Gold, 2016, 37(4): 51-55.
- [10] 张雁,李骞,杨永斌,等.含砷砷金矿一段焙烧脱除硫和砷的热力学研究[J].贵金属,2017,38(2):52-57.
ZHANG Y, LI Q, YANG Y B, et al. Thermodynamic analysis for removing sulfur and arsenic from a gold ore by one-stage oxidative roasting[J]. Precious metals, 2017, 38(2): 52-57, 62.
- [11] 郭月琴,张辉民,王中生.某炭质金矿预处理-炭浸新工艺的研究[J].黄金科学技术,2002,10(1):23-26.
GUO Y Q, ZHANG H M, WANG Z S. Experimental study on pretreatment from a gold ores bearing carbon before cyanide leaching in a gold mine-cil[J]. Gold science and technology, 2002, 10(1): 23-26.
- [12] 冯吉福,周卫宁,李尽善,等.微细浸染型金矿酸性热压氧化预处理动力学研究[J].贵金属,2017,38(3):

- 10-16.
- FENG J F, ZHOU W N, LI J S, et al. Study on the kinetics of pretreatment for micro-disseminated sulfide gold ores by acidic autoclave oxidation[J]. *Precious metals*, 2017, 38(3): 10-16.
- [13] 瞿建威, 杨洪英, 巩恩普, 等. 细菌氧化预处理含砷难处理金矿的研究进展[J]. *贵金属*, 2005, 26(1): 66-70.
- ZI J W, YANG H Y, GONG E P, et al. A review on biooxidation pretreatment of arsenic-bearing refractory gold ores[J]. *Precious metals*, 2005, 26(1): 66-70.
- [14] AFENYA P M. Treatment of carbonaceous refractory gold ores[J]. *Minerals engineering*, 1991, 4(7): 1043-1055.
- [15] 邱廷省, 聂光华, 张强. 难处理含铜矿石预处理与浸出技术现状及进展[J]. *黄金*, 2005, 26(8): 30-34.
- QIU T S, NIE G H, ZHANG Q. Present situation and developmental trend of pretreatment and leaching technology for refractory copper-bearing gold ores[J]. *Gold*, 2005, 26(8): 30-34.
- [16] TAN H, FENG D, LUKEY G C, et al. The behaviour of carbonaceous matter in cyanide leaching of gold[J]. *Hydrometallurgy*, 2005, 78(3/4): 226-235.
- [17] 殷书岩, 赵鹏飞, 陆业大, 等. 加压氧化技术在难处理金矿上的应用[J]. *中国有色冶金*, 2018(1): 28-30.
- YIN S Y, ZHAO P F, LU Y D, et al. Application of POX technology on refractory gold ores[J]. *China nonferrous metallurgy*, 2018(1): 28-30.
- [18] 尹升华, 吴爱祥, 苏永定. 低品位矿石微生物浸出作用机理研究[J]. *矿冶*, 2006, 15(2): 23-27.
- YIN S H, WU A X, SU Y D. Study on the bioleaching mechanism of the low-grade ore[J]. *Mining & metallurgy*, 2006, 15(2): 23-27.
- [19] 杨洪英, 杨立. 细菌冶金学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 71-73.
- YANG H Y, YANG L. *Bacterial metallurgy*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 71-73.
- [20] 朱长亮, 杨洪英, 王大文, 等. 含砷含碳双重难处理金矿预处理方法研究现状[J]. *中国矿业*, 2009, 18(4): 66-69.
- ZHU C L, YANG H Y, WANG D W, et al. Current situations of pretreatment method research of the refractory gold ores with as and carbon[J]. *China mining magazine*, 2009, 18(4): 66-69.
- [21] 陈庆年. 贵州卡林型金矿中的有机质及稳定同位素特征的地质意义[M]//中国科学院地球化学研究所有机地球化学开放实验室研究年报(1989-1990). 北京: 科学出版社, 1992: 157.
- CHEN Q N. Geological significance of characteristics of organic matter and stable isotopes in Carlin type gold deposits in Guizhou[M]//Annual report of open laboratory research on geochemistry of geochemical research, Chinese Academy of Sciences (1989-1990). Beijing: Science Press, 1992. 157.
- [22] 崔永霞, 沈艳. 难处理金矿石提炼技术进展[J]. *黄金科学与技术*, 2007, 15(3): 53-57.
- CUI Y X, SHEN Y. The difficult processing gold mine store refines the technique research development[J]. *Gold science and technology*, 2007, 15(3): 53-57.
- [23] 乔江晖, 宋翔宇, 李翠芬, 等. 某碳质氧化金矿矿石性质及可选性实验研究[J]. *矿冶工程*, 2010, 30(5): 49-51.
- QIAO J H, SONG X Y, LI C F, et al. Experimental study on properties and beneficiability of a carbonaceous gold oxide ore[J]. *Mining and metallurgical engineering*, 2010, 30(5): 49-51.
- [24] 杨科佑. 滇黔桂地区微细粒浸染型金矿成矿条件和矿床预测研究[R]. 北京: 中国科学院地球化学所, 1992.
- YANG K Y. Study on prediction of Dianqiangui area of micro-disseminated gold deposits and deposit metallogenic conditions[R]. Beijing: Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, 1992.
- [25] SIBRELL P G, WAN R Y, MILLER J D. Spectroscopic analysis of passivation reactions for carbonaceous matter from carlin trend ores[C]//SME 1990 Annual Meeting, Gold'90 Symposium, Session: Process Mineralogy-Basic Studies of Gold-Carbon Associations, Salt Lake City, Utah, 1990.
- [26] MCDUGALL G J, HANCOCK R D. Gold complexes and activated carbon[J]. *Gold bulletin*, 1981, 14(4): 138-153.
- [27] MILLER J D, WAN R Y, DÍAZ X. Preg-robbing gold ores[J]. *Developments in mineral processing*, 2005, 15: 937-972.
- [28] 吴敏杰, 白春银. 碳质金矿中碳质物的物质组成及其与金的相互作用[J]. *黄金*, 1994, 15(6): 29-35.
- WU M J, BAI C Y. Carbonaceous matter in carbonaceous gold ores: its material composition and interaction with gold[J]. *Gold*, 1994, 15(6): 29-35.
- [29] 杨凤, 徐祥彬, 赵俊蔚, 等. 含碳高砷型难浸金精矿细菌氧化试验研究[J]. *黄金*, 2003, 24(4): 37-39.
- YANG F, XU X B, ZHAO J W, et al. Experimental study

- on bacterial oxidation of carbon-bearing high arsenic refractory gold concentrate[J]. *Gold*, 2003, 24(4): 37-39.
- [30] OSSEO-ASARE K, AFENYA P M, ABOTSI G M K. Carbonaceous matter in gold ores: Isolation, characterization and adsorption behavior in aurocyanide solution[C]//*Precious Metals: Mining, Extraction and Processing*. Los Angeles, California, USA: Metallurgical Society of AIME, 1984: 125-144.
- [31] MESTER T, TIEN M. Oxidation of ligninolytic enzymes involved in the degradation of environmental pollutants [J]. *International biodeterioration and biodegradation*, 2000, 46: 51-59.
- [32] OFORI-SARPONG G, TIEN M, OSSEO-ASARE K. Myco-hydrometallurgy: Coal model for potential reduction of preg-robbing capacity of carbonaceous gold ores using the fungus, *Phanerochaete chrysosporium*[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 102(1/4): 66-72.
- [33] 冯冲凌. 黄孢原毛平革菌及其关键功能酶对木质纤维素降解转化特性的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011.
- FENG C L. Research on characteristics of degradation and transformation of lignocellulose by *Phanerochaete chrysosporium* and its key functional enzymes[D]. Changsha: Hunan University, 2011.
- [34] LI J W. Studies on lignite degradation by white rot fungi[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2009.
- [35] 吴林林, 阮宇鹰, 武琳慧, 等. 白腐真菌在环境保护中研究与应用进展[J]. *上海化工*, 2006, 31(1): 8-10.
- WU L L, YUAN Y Y, WU L H, et al. Research and application advance ments of white rot fungus in environmental protection[J]. *Shanghai chemical industry*, 2006, 31(1): 8-10.
- [36] SINGH P, SULAIMAN O, HASHIM R, et al. Biopulping of lignocellulosic material using different fungal species: a review[J]. *Reviews in environmental science & bio/technology*, 2010, 9(2): 141-151.
- [37] LIU Q, YANG H Y, TONG L L. Influence of *Phanerochaete chrysosporium* on degradation and preg-robbing capacity of activated carbon[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014(6): 1905-1911.
- [38] MARAIS H J, 刘继先. Fairliew 工业化细菌氧化厂的设计与生产[J]. *新疆有色金属*, 1994(2): 38-40.
- MARAIS H J, LIU J X. Design and production of Fairliew industrialized bacterial oxidation plant[J]. *Xinjiang nonferrous metals*, 1994(2): 38-40.
- [39] 尚军刚, 杨要锋, 赵可江. 难选冶矿黄金冶炼工艺和技术[J]. *中国有色冶金*, 2012(2): 30-34.
- SHANG J G, YANG Y F, ZHAO K J. Extracting process and technology of refractory gold ore[J]. *Nonferrous metallurgy in China*, 2012(2): 30-34.
- [40] AMANKWAH R K, YEN W T, RAMSAY J A. A two-stage bacterial pretreatment process for double refractory gold ores[J]. *Minerals engineering*, 2005, 18(1): 103-108.
- [41] 佚名. 碳质金矿石预处理方法[J]. *黄金科学技术*, 2003, 11(1): 32.
- ANON. Pretreatment method of carbonaceous gold ore[J]. *Gold science and technology*, 2003, 11(1): 32.
- [42] 王力军, 刘春谦. 难处理金矿石预处理技术综述[J]. *黄金*, 2000, 21(1): 40.
- WANG L J, LIU C Q. Review of pretreatment technology for refractory gold ores[J]. *Gold*, 2000, 21(1): 40.
- [43] 苏平. 细菌氧化处理杨金沟含砷含碳金精矿的试验研究[C]. 全国金银选冶学术会, 1993.
- SU P. Experimental study on Yangjingou oxidation treatment of arsenic containing carbonaceous gold concentrate[C]. *National Association of Gold, Silver and Metallurgy*, 1993.
- [44] 张治磊, 李勇, 刘志信. 提高含砷碳难处理氧化金矿石选冶回收率的试验研究[J]. *黄金科学技术*, 2013, 21(6): 89-93.
- ZHANG Z L, LI Y, LIU Z X. Test study on cyanide recovery rate improving on the arsenic containing carbon refractory oxidized gold ore separation[J]. *Gold science and technology*, 2013, 21(6): 89-93.