

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ИЗ УПОРНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ

Верхозина^{1,2} В.А., Шкетова^{2,3} Л. Е., Верхозина⁴ Е.В.

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск,
e-mail: verhval@jgc.irk.ru;

²НИУ Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск;

³ОАО «Иргиредмет», г. Иркутск,

⁴Институт Земной коры СО РАН, г. Иркутск, e-mail: verhel@ crust.ru

Разработка и реализация новых экологически чистых технологий для рационального использования природных ресурсов, глубокая переработка сырья и отходов производства становятся все более значимыми для устойчивого развития общества. Тем не менее, добыча и переработка полезных ископаемых – одно из стратегических направлений экономики России. Благоприятная макроэкономическая ситуация способствует интенсивному развитию отрасли. Возрастающая стоимость добычи и обработки ценных металлов из руд, наряду с истощением высококачественных запасов и ужесточением природоохранных мер, делают актуальным развитие природоохранных технологий в горнодобывающей промышленности.

В последние годы наблюдается тенденция к снижению содержания металлов в рудных месторождениях и усложнению минерального состава перерабатываемого рудного сырья, также возросли требования к охране окружающей среды. Все это ведет к удорожанию добычи и извлечения полезных ископаемых. Изменение подходов к добыче и переработке минерального сырья, создание безотходных и малоотходных технологий, обеспечивающих комплексное использование минеральных ресурсов, со временем становится все более острым. Стало выгодным перерабатывать бедные, труднообогатимые руды, техногенные отвалы, вовлекать в эксплуатацию забалансовые запасы, прежде считавшиеся не пригодными для рентабельной добычи по технологическим и экономическим причинам. Одним из подходов к решению этих задач является применение методов биоготехнологии.

В мировой практике за последние десятилетия промышленное применение железозероокисляющих микроорганизмов с целью извлечения ценных компонентов из руд достигло широких масштабов в разных странах. В настоящее время разными компаниями России, Австралии, стран Северной и Южной Америки и Африки используются бактериально-химические технологии при добыче золота, меди, кобальта, никеля, цинка, урана [Alvarez, Jere, 2004; Das et al., 1998; Brierley, 2001; Ehrlich, 2001; Breed et al., 2000].

Одной из главных проблем рудной золотодобычи являются «упорные» руды, содержащие тонковкрапленное в сульфидах золото и серебро. Технология биовыщелачивания основывается на окислительно-восстановительных реакциях, протекающих с участием ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, для которых рудные залежи, рудничные воды являются естественным местом обитания. Окисляя железо, серу и сульфиды, эти микроорганизмы участвуют в разрушении минералов.

Благоприятной экологической нишей для жизнедеятельности многих специфических микроорганизмов являются рудные месторождения. Присутствие в рудах большого числа химических элементов, имеющих различные свойства, обуславливают развитие многих микроорганизмов, а также разнообразие протекающих здесь биогеохимических процессов.

До недавнего времени окисление сульфидных минералов на месторождениях сульфидных руд рассматривалось как чисто химический процесс. Считалось, что основными агентами, участвующими в нем, являются кислород воздуха и продукты окисления сульфидов – серная кислота и сульфаты металлов. Позже, из рудных месторождений были выделены серобактерии, способные окислять двухвалентное железо и сульфидные минералы. Это позволило понять природу выщелачивания металлов из сульфидных руд,

которое ранее считалось чисто химическим процессом окисления сульфидных минералов. Кроме этого, началось интенсивное исследование микрофлоры месторождений, выявление новых видов микроорганизмов, участвующих в геохимических процессах, а также использование их для направленного выщелачивания цветных, редких и благородных металлов из руд и концентратов.

Связь золота с сульфидами общеизвестна, и чаще всего золото встречается вместе с пиритом, галенитом, арсенопиритом, халькопиритом, тетраэдритом, пирротином. Сульфиды являются главным носителем первичного тонкодисперсного золота, которое играет решающую роль в миграции металла в гипергенных условиях. Например, увеличение сульфидов в кварцево-сульфидных рудах влечет за собой более резкое вторичное обогащение. При быстром окислении сульфидов рассеянное в них золото освобождается и становится доступным для миграции. Решающая роль в ускорении этого процесса принадлежит бактериям.

Роль ацидофильных микроорганизмов в окислении сульфидных минералов и выщелачивании металлов из руд доказана вполне основательно [Каравайко и др., 1989]. В настоящее время возникает необходимость разработки конкретных технологий, основанных на деятельности бактерий рода *Thiobacillus*, применительно к отдельным месторождениям или видам сульфидного сырья.

Минеральное золото в рудах часто бывает связано с кремнеземом, сульфидами и сульфосолями железа, меди, цинка и мышьяка. Большинство исследователей, рассматривая формы нахождения золота в рудообразующих минералах, отдают предпочтение не изоморфному вхождению, а наличию микродисперсных фаз или атомарному рассеянию – нахождению его не в кристаллической решетке минералов, а в дислокациях и микротрещинах. Микробная обработка золото-арсенопиритовых углистых концентратов (до 15% углерода) позволяет уменьшить содержание мышьяка до 2% и ниже. Последующая обработка золотосодержащих остатков за 70-90 часов дает выход золота 96-98% против 5-10% при прямом выщелачивании цианидами [Каравайко и др., 1972].

Если рассматривать влияние микроорганизмов на перераспределение золота в рудах, то можно выделить два типа взаимодействия между ними: контактное и неконтактное. Контактное – непосредственное воздействие микроорганизмов и продуктов их метаболизма на золото, приводящее к его растворению (окислению или восстановлению). Неконтактное – взаимодействие микроорганизмов с породами и рудами, окружающими золото. В результате оно становится доступным микроорганизмам, продуктам их метаболизма и другим природным химическим соединениям.

Процесс бактериального вскрытия золота путем окисления сульфидных минералов исследован в лабораторных условиях на ряде концентратов и испытан в замкнутых циклах на полупромышленных установках [Полькин и др., 1982]. Основными типами сульфидных концентратов в этом процессе являются золотомышьяковые и золотопиритные руды, селективное окисление которых приводит к вскрытию тонкодисперсного золота, ассоциированного с сульфидными минералами. Бактериальная трансформация металлов под действием микроорганизмов включает изменение валентности в окислительно-восстановительных реакциях, осаждение, взаимодействие органических и неорганических соединений. Способностью получать энергию в результате окисления восстановленных соединений серы и железа обладают хемолитотрофные ацидофильные бактерии, к ним и относятся бактерии рода *Thiobacillus*. В род *Thiobacillus* входят хорошо изученные облигатные хемолитоавтотрофные виды *T. ferrooxidans* и *T. thiooxidans*. Эти хемолитотрофы имеют очень ограниченные энергетические возможности для роста. Для того, чтобы накопить 1 г биомассы, эти бактерии должны окислить 500 г сернокислого железа, но в силу быстрого окисления восстановителей наблюдается высокая скорость роста.

Thiobacillus ferrooxidans – главный организм для процесса выщелачивания металлов. Он играет важную роль в окислении серы и некоторых нерастворимых серных соединений при низких значениях pH. Двухвалентное железо не окисляет. Особенно интенсивно

выщелачивание происходит в смешанной культуре *Th. ferrooxidans* и *Th. thiooxidans*. Нитчатая термофильная тиобацилла *Thermothrix thiopara* живет при температурах 60-75°C и при нейтральных условиях окисляет сульфгидрильные ионы (HS^-), сульфатные ионы (SO_3^-), тиосульфат и элементарную серу (S^0) с образованием сульфата. Окисление может происходить как в аэробных, так и анаэробных условиях, в последнем случае за счет нитратов. Бактерии могут колонизировать сульфидные руды и создавать благоприятные условия для более ацидофильных форм.

Разнообразие штаммов бактерий рода *Thiobacillus*, выделенных из природных местообитаний, а также физиологические характеристики штаммов, адаптированных к разным субстратам, изучали многие авторы [Грудев, 1985; Silver, 1978]. Установлено, что разные штаммы *Thiobacillus ferrooxidans* по-разному реагировали на условия, оптимальные для их роста (температура, pH, Eh), обладали различной устойчивостью к ионам тяжелых металлов и токсичным элементам, с различной скоростью окисляли один и тот же субстрат. Даже электронный потенциал сульфидов мог меняться в присутствии того или иного штамма. Биологическая природа этого разнообразия штаммов изучена слабо. Однако очевидным является взаимосвязь его с конкретными условиями жизнедеятельности штаммов в различных экологических нишах.

В более поздних исследованиях показано, что процесс штаммовой микроэволюции в конкретных экологических нишах сопровождался изменениями в нуклеотидной последовательности хромосомной ДНК. Особенности структуры хромосомной ДНК у разных штаммов являются настолько стабильным признаком, что могут быть использованы в идентификации новых штаммов, в штаммовом мониторинге в природных условиях и в биотехнологических процессах, при изучении экспериментальной изменчивости [Кондратьева, Каравайко, 1997]. При анализе рестрикционных профилей хромосомной ДНК было показано, что каждому типу руды или концентрата свойственен определенный доминирующий штамм, адаптированный к конкретным факторам среды [Агеева и др., 2001].

В биотрансформации металлов принимают участие и гетеротрофные микроорганизмы (бактерии, грибы, дрожжи). Органотрофы представляют интерес для выделения металлов из медных и никелевых концентратов, извлечения урана из гранитов, марганца из руд. Их растворяющее действие обусловлено выделением некоторых метаболитов (глутаминовой, молочной кислоты), которые могут снижать pH и забирать металлы в растворимые комплексы. Хорошим комплексообразователем для меди, кобальта, цинка служит ион аммония (NH_4^+), выделяемый аммонификаторами.

Бактериальное действие на выщелачивание металлов подразделяют на прямое и непрямое. Прямое действие представляет собой энзиматическое воздействие на компоненты минерала, которые могут окисляться. Во многих случаях более окисленное вещество более растворимо. В процессе получения энергии электроны серы и железа по мембране переносятся на кислород через белковые переносчики. В кислых растворах без бактерий Fe^{+2} довольно стабилен. *Thiobacillus ferrooxidans* усиливает реакцию более, чем в миллионы раз. Непрямое выщелачивание происходит не через прямое воздействие бактерий на атомную структуру металла, а через образование Fe^{+2} и H_2SO_4 , которые аккумулируются при бактериальном окислении пирита (FeS_2 , растворенного FeSO_4 и элементарной серы). Трехвалентное железо (Fe^{+3}) является сильным окислительным агентом, реагирующим с другими металлами, превращая их в растворимую окисленную форму в растворе серной кислоты. В этой реакции опять образуется Fe^{+2} и быстро реокисляется бактериями. Непрямое выщелачивание часто называют бактериальным вспомогательным выщелачиванием.

Количественно трудно различить прямое и непрямое выщелачивание, поскольку большая часть минералов содержит некоторое количество Fe. При бактериальном выщелачивании идет биохимическая трансформация металлов под действием микроорганизмов. Происходит изменение валентности в окислительно-восстановительных реакциях, в результате происходит растворение металлов путем окисления сульфидов в минералах при участии бактерий с последующим выделением металлов из выщелачивающей

жидкости. Остаточная жидкость, содержащая серную кислоту, а также Fe^{2+} и Fe^{3+} , рециркулирует к месту с раздробленной рудой. Процесс не связан с большим вкладом энергии и большими капиталовложениями по сравнению с пирометаллургией. Используется простая техника, загрязнения окружающей среды практически не происходит в силу замкнутости технологических схем.

Таким образом, бактериальное извлечение золота целесообразно использовать при переработке бедного сырья и «хвостов» в связи с истощением природных ресурсов и загрязнением окружающей природной среды. В недалеком будущем, когда кондиционные руды будут выработаны, микробиологические методы добычи металлов из бедных руд приобретут еще большее значение. Такие исследования дают возможность перерабатывать бедные, труднообогатимые руды, техногенные отвалы, вовлекать в эксплуатацию забалансовые запасы, прежде считавшиеся непригодными для рентабельной добычи по технологическим и экономическим причинам. Использование микроорганизмов, а также моделирование биогеохимических процессов при извлечении металлов из руд обусловит создание принципиально новых, экологически чистых производств.

Литература

Агеева С.Н., Кондратьева Т.Ф., Каравайко Г.И. Фенотипические особенности штаммов *Thiobaacillus ferrooxidans* // Микробиология. 2001. Т.70. № 2. С.226–234.

Грудев С.Н. Различия между штаммами *Thiobaacillus ferrooxidans* по способности окислять сульфидные минералы // Биотехнология металлов. – М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1985. С.85-99.

Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. – М.: Наука, 1972. – 248 с.

Кондратьева Т.Ф., Каравайко Г.И. Изменчивость генома *Thiobaacillus ferrooxidans* и ее значение в биогеохимии // Микробиология. 1997. Т.66. №.6. С.735-743.

Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. – М.: Metallurgia, 1989. – 159 с.

Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. – М.: Недра, 1982. – 288 с.

Alvarez S., Jere C. Copper ions stimulate polyphosphate degradation and phosphate efflux in *Acidithiobacillus ferrooxidans* // Applied Environmental Microbiology. 2004. V. 70, P. 5177-5182.

Breed A.W., A.W. Breed, C.J.N. Dempers, G.S. Hansford. Studies on the bioleaching of refractory concentrates // Journal of South African IMM. 2000. V. 100. № 7. P. 161-174.

Brierley C.L. Bacterial succession in bioheap leaching // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. P. 249-255.

Das T., Panchanadikar, G.R. Chaudhury T. Short communication: Biooxidation of iron using *Thiobacillus ferrooxidans* // World Journal of Microbiology and Biotechnology. 1998. V. 14. P. 297-298.

Ehrlich H.L. Past, present and future of biohydrometallurgy // Hydrometallurgy. 2001. V. 59. № 2-3. P. 35-46.

Silver M. Metabolic mechanisms of iron - oxidizing thiobacilli // Metallurgical applications and related microbiological phenomena /Eddis. Murr L. E., Torma A.E., Brierley J.A. – New York, Academic Press. 1978. P.3-17.