

УДК 553.3/4:573.6

Мусич Е. Г., Демихов Ю. Н.

ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»

БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАК ПРАКТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ

Приведен обзор прогрессивных технологий биологического выщелачивания некоторых цветных металлов и урана для создания экологически чистых технологий обогащения минерального сырья.

Минерально-сырьевая база Украины обеспечивается главным образом за счет разработки руд центральной части Украинского Щита (УЩ). Руды этой формации относятся к рядовым и бедным, трудно поддаются обогащению, что определяет их высокую стоимость и низкую конкуренцию на мировом рынке. Применение новых технологий дает возможность вовлечь в переработку огромные запасы забалансовых руд, а также отходы обогатительных фабрик и сложные по составу сульфидные концентраты.

Целью данной статьи является обзор прогрессивных технологий биологического выщелачивания некоторых цветных металлов и урана как очень важного элемента для народного хозяйства, для создания экологически чистых технологий обогащения минерального сырья. В предыдущей публикации [1] отмечено, что данный метод экономичен и чист в экологическом плане. К сожалению, трудности в биогидрометаллургии связаны, прежде всего, с необходимостью поддержания активности культуры в заданных условиях и взаимосвязи процессов выщелачивания со скоростью роста ее.

Известно, что по условиям образования среди урановых руд различают: эндогенные руды, отложившиеся при повышенных температурах и давлениях из пегматитовых расплавов и водных (предположительно постмагматических) растворов [2], экзогенные руды, сформировавшиеся в приповерхностных условиях и на поверхности Земли в процессе осадконакопления (сингенетические руды) или в результате циркуляции грунтовых вод (эпигенетические руды); метаморфогенные руды, возникшие путем перераспределения первично рассеянного урана в процессе метаморфизма осадочных толщ. Как пример, можно назвать месторождения Южнобужского рудного района (бучакские отложения) с содержанием U в породе от 0,07 до 0,2%, в среднем, составляя около 0,1% [3]. Есть перспективы выявления более богатых руд с содержанием U 0,2-0,7% и даже до 4-6% (рудопроявления «Червоний шахтар» и «Північна Берізка») [4].

Если в осаждении сульфидов главная роль принадлежит сульфатредуцирующим бактериям, то в окислении сульфидных руд принимают участие тионовые бактерии, среди которых основную роль играет *Th. ferrooxidans*.

Жизнедеятельность *Th. ferrooxidans* в геологической среде различных месторождений зависит от ряда условий, прежде всего от состава руд. Хотя эти бактерии окисляют практически все сульфиды, их развитию способствует наличие пирита в месторождении, так как пирит является дисульфидом, и при его окислении образуется большое количество серной кислоты. В связи с тем, что для развития бактерий нужна кислая среда, большое значение имеет состав вмещающих пород. Если они состоят из карбонатов, которые реагируют с кислотой и создают щелочную среду, то *Th. ferrooxidans* обычно распространяется не очень широко. Массивные руды предпочтительнее для развития бактерий, чем мелковкрапленные. Но важно, чтобы руды были трещиноватыми, так как в этом случае они обладают большей поверхностью и более доступны для бактерий. Отсутствие кислорода в подземных водах часто является фактором, лимитирующим бактериальное окисление. Поэтому при промышленной разработке месторождения, когда увеличивается приток кислорода, окислительная деятельность бактерий усиливается [5].

В месторождениях U находится в 4-х валентной форме – в виде самостоятельных минералов (оксидов и силикатов). Однако, определенное количество U всегда окислено, причем даже в пределах одного месторождения соотношение U^{4+}/U^{6+} не является постоянным. В области pH <3,0 U находится в равновесии с минералами UO_2 и $USiO_4$ (в природе это застойные болота) [6,7]. Для перехода U^{4+} в U^{6+} необходимы два момента: гидратация (наличие воды) и окисление (доступ свободного кислорода или растворимые окислители).

Имеет значение и климатическая зона, в которой расположено месторождение. При высоких температурах в теплом климате окисление протекает быстрее, чем в условиях полярного климата. Хотя возможно, что среди *Th. ferrooxidans* встречаются психрофильные расы, все же процесс окисления у них протекает медленнее, чем у обычных рас при более высокой температуре [5].

Степень окисления урановых минералов сказывается на технологии их переработки и поведении в гидрометаллургическом переделе. Способность бактерий легко окислять различные сульфиды не всегда соответствует легкости их химического окисления. Так, сфалерит, который относится к легкоокисляемым сульфидам, более устойчив к микробному воздействию, чем галенит, трудно разлагаемый сульфид [8].

По химическому составу нерудной составляющей среди урановых руд различают: силикатные (в основном из силикатных минералов); карбонатные (более 10-15% карбонатных минералов); железоокисные, представляющие собой железо-урановые руды; сульфидные, содержащие более 8-10% сульфидных минералов; каоустобиолитовые, состоящие, в основном, из органического вещества.

Установлено, что при окислении пирита резко повышается кислотность окружающей среды, что часто приводит к нежелательным последствиям.

Так, при сооружении Киевского метрополитена (глубина 104 м) строители проходили пласт бучакских песков, содержащий пирит, кессонным методом. На этой глубине находятся так называемые палеогеновые отложения, представленные глауконитовыми песками. Сравнительно легко разлагаясь, глауконит при благоприятных условиях может вызвать изменение свойств породы. Характерный зеленоватый цвет глауконитовой породы при попадании воздуха изменяется. Она покрывается ржавыми пятнами. Вот почему использование сжатого воздуха при кессонных работах привело к быстрому окислению пирита, количество *Th. ferrooxidans* при этом возросло, повысилась кислотность воды и началась коррозия железобетонного туннеля метро. Окислительный процесс удалось приостановить через несколько месяцев после прекращения подачи воздуха [9].

По сути, механизм бактериального окисления сульфидов сводится к следующему:

- окисление сульфидных минералов с помощью бактерий происходит по законам электродных (коррозионных) процессов, в которых сульфид-донор занимает по отношению к бактериальным клеткам анодное положение;
- бактериальное окисление сульфидов ощутимо интенсифицируется, когда минералы образуют смеси друг с другом. В смесях (полиминеральных рудах) минерал, обладающий более высоким электродным потенциалом, наряду с бактериальными клетками является дополнительным катодом, усиливающим процесс окисления низкопотенциального минерала;
- в практике бактериального выщелачивания сульфидных руд учитывают минеральный тип руды, наличие в ее составе высокопотенциальных минералов и характер сочетаний их друг с другом.

Известно, что по ресурсам и запасам U Украина входит в первую десятку стран мира и занимает ведущее место в Европе. В настоящее время открыто и разведано более 20-ти месторождений.

Добычей U в Украине занимается, единственный в Украине и крупнейший в Европе, ВостГОК, активы которого расположены в Днепропетровской и Кировоградской областях. В 2010г. ГП «ВостГОК» начало опытно-промышленную добычу урана на Новоконстантиновской шахте в Кировоградской области. Содержание U в руде

Новокозантиновського месторождения составляет 0,14%. Этой сырьевой базы хватит, как минимум, на 50 лет добычи [10]. В 2015 г. планируется добыть 1336 т концентрата U, что даст возможность с учетом Смолинской и Ингульской шахт полностью обеспечить потребности отечественной атомной энергетики (табл.1, 2) и, согласно словам А.Сорокина, генерального директора ГП «ВостГОК», тогда можно будет смело заявить, что наша атомная энергетика использует U собственного производства.

Основная продукция ВостГОКа – оксидный концентрат природного U. В состав комбината, кроме строящейся Новокозантиновской шахты, входят действующие Ингульская и Смолинская шахты (Кировоградская обл.), гидрометаллургический завод для переработки урановой руды (г.Желтые Воды, Днепропетровская обл.), ремонтно-механический завод, сернокислотный завод, ряд лабораторий и др. Проводятся работы по мониторингу окружающей природной среды на отработанном Братском месторождении в Николаевской обл. Готовится к разработке Сафоновское месторождение. В северной части рудного района Криворожья содержание сульфидов в породе составляет 1-2% (пирит, галенит, сфалерит), в южной части – есть участки с высоким содержанием U (до 0,1-0,5%) и участки бедных руд (0,03-0,05%). Тип руд – вкрапленный (калькопирит, пирит и сфалерит).

Таблица 1. Планируемые объемы добычи концентрата урана из руд Новокозантиновского месторождения, т

Год	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Объем добычи, т	99	184	184	234	1336	1723	2865	3710	2518	2517

Таблица 2. Сырьевая база производственных мощностей ГП «ВостГОК», по состоянию на 2012 г.

Месторождения в ураноносной области	Балансовые запасы руды, млн т	Состояние промышленного освоения
Ватутинское/ Украинский Щит (УЩ)	5,9	эксплуатируется
Мичуринское/ УЩ	10,3	эксплуатируется
Центральное (восточная зона)/ УЩ	9,9	эксплуатируется
Центральное (западная зона)/ УЩ	50,4	планируется к эксплуатации
Северинское/Центральная часть УЩ	57,6	планируется к эксплуатации
Сафоновское/ Центральная часть УЩ	17,0	планируется к эксплуатации
Новокозантиновское/УЩ	93,6	строится

На территории Украины находятся крупнейшие в Европе хвостохранилища отходов, образовавшиеся от добычи и переработки урановой руды. К примеру, Днепродзержинское и Сухачевское хвостохранилища занимают общую площадь 600 га и содержат порядка 42 млн. т «хвостов». Для сравнения: по различным оценкам, масса радиоактивных отходов, находящихся внутри саркофага Чернобыльской АЭС, составляет примерно 2,5 млн. т (объем до 1,74 млн. куб. м). При этом общая активность радионуклидов в Чернобыльской зоне составляет менее двух третей активности зоны только Днепродзержинского хвостохранилища.

В настоящий момент заскладированные хвостохранилища представляют собой серьезную экологическую проблему в Украине, так как требуют значительных затрат по их содержанию и рекультивации традиционным способом, к тому же не позволяющим в полной мере осуществить обеззараживание от радиационного излучения.

Вот почему актуальны новые технологии в горнодобывающей промышленности, которые используют в качестве сырья, кроме руды, еще и отходы (отвальные породы и хвосты) при ее добыче.

Одной из таких технологий, применяемой группой компаний ТЕХНОЕВРОЛЮКС, является биовыщелачивание – альтернатива традиционным физическим и химическим методам обогащения руд [17].

Группа компаний ТЕХНОЕВРОЛЮКС предлагает эффективное решение по утилизации и рекультивации территории под урановыми отвалами по технологии БИОЛЮКС ПРО:

- возможность извлечения урана из пород, имеющих малое содержание (ниже 0,1%) урана в своем составе. Увеличение объема производства урана при малых затратах;
- возможность извлечения других металлов из отвальных урановых пород.

Таковыми металлами являются редкие и редкоземельные металлы. Проведение рекультивации территории, на которой находятся отходы уранодобывающих и ураноперерабатывающих предприятий с помощью жидких органических отходов по технологии БИОЛЮКС ПРО.

Известно также, что некоторые бактерии помогают человеку добывать полезные ископаемые. При этом отпадает необходимость строить дорогостоящие рудники, шахты, при добыче используется меньше рабочей силы. Такие «бактериальные заводы» уже работают на благо человека, а в Дакаре (Сенегал) с помощью бактерий намного ускоряется выщелачивание, например золота [11].

А как обстоят дела на Украине? Пока Украина находилась в составе Советского Союза, перспективы золотоносности ее территории не представляли государственный интерес и должным образом не оценивались. Ситуация резко изменилась в начале 90-х годов после получения Украиной независимости. В настоящее время установлено, что Украина имеет мощный золоторудный потенциал и способна занять одно из ведущих мест в Европе по запасам и добыче золота. Украинский золотодобывающий комплекс расположен в с. Мужиево Береговского района Закарпатской обл. Мужиевское месторождение подготовлено к эксплуатации еще в 1990 г. и теперь его руда добывается Мужиевским рудником ЗАО «Полиметаллы Украины». В границах Раховского рудного района открыто и частично эксплуатируется золоторудное месторождение Сауляк [4]. К металлогеническим провинциям относятся месторождения Балка Широкая и Сергеевское, расположенные в Криворожско-Кременчугском и Чертомлыцком рудных районах УЩ.

В Мужиевском золото-полиметаллическом месторождении представлены:

- золото-серебро-свинцово-цинковые руды;
- золото-серебро-малосульфидные и золото-серебро-свинцовые окисленные руды.

Запасы золота в месторождении оцениваются в 25-30 тонн. Структура месторождения содержит сульфидные и кварц-сульфидные руды.

В границах Раховского рудного района открыто и частично эксплуатируется золоторудное месторождение Сауляк. Рудная минерализация представлена свободным и высокопробным золотом и сульфидами. Среднее содержание золота в рудных телах 5-10 г/т, серебра – до 30 г/т; содержание сульфидов не превышает 1-2% [4, с.459].

Пожалуй наиболее изученным объектом металлогенической провинции Украинского Щита (УЩ) (Криворожско-Кременчугский район) является Сергеевское месторождение. Рудные тела характеризуются бедной сульфидной минерализацией колчеданного типа (пирит, пирротин, реже халькопирит) и имеют форму жил с содержанием до 20% сульфидов [4, с.469].

Определенный интерес вызывает месторождение Балка Широкая (Чертомлыцкий рудный район УЩ) с разведанными 3-мя основными типами минеральной руды: золото-кварцевый; золото-сульфидно-кварцевый и золото-полиметаллический, с содержанием сульфидов от 3 до 15%, иногда до 90% (второй тип). Главными рудными минералами являются магнетит, пирит, пирротин и самородное золото [4, с.473-474].

Украина, как видим, является уникальной металлической провинцией. Здесь выявлены рудопроявления многих цветных металлов и урана, но через экономические трудности и специфику сульфидных руд добыча традиционным способом невозможна. С

другой стороны, именно биогетехнология и ее развитие на Украине позволит целенаправленно использовать микроорганизмы для пополнения сырьевой базы, перерабатывая бедные и некондиционные руды.

В настоящее время разрабатываются и находят все большее применение процессы биосорбции металлов из растворов, намечены подходы и начинают применяться биологические методы в процессах обогащения руд и концентратов.

Отечественные ученые-технологи разработали и внедрили в практику БВ медь, цинк и золото из бедных медно-цинковых и мышьяково-золотых руд, при этом бактерии могут перерабатывать до 250 тыс. т руды в год, превращая ее из сернистых соединений в хорошо растворимые. В КОУкрГГРИ предложена комплексная биотехнология переработки различных типов золотосодержащих руд, продуктов их обогащения и техногенных отходов. Технология включает новые способы переработки минерального сырья: биовыщелачивание золота экологически чистым биореагентом – заменителем цианидов; биогравиационное обогащение и биофлотацию мелкого и тонкого золота; биоокисление высокомышьяковистых сульфидных руд и концентратов [14].

Разработан биореагент ЮГ-2, который можно использовать как экологически чистый заменитель цианидов. В промышленных условиях были получены и успешно испытаны опытные партии биореагента ЮГ-2, изготовленные в виде сухого порошка и 50%-го раствора, которые можно разбавлять до необходимой концентрации. Время биовыщелачивания 48-72 ч, рабочая концентрация реагента 0,2-1,0%. По предварительным расчетам, цена реагента составит 550 дол. США/т, что ниже стоимости цианидов. Возможность регенерации выщелачивающих растворов в значительной степени удешевит процесс биовыщелачивания.

Биореагент переводит в раствор от 68 до 96% золота, меди, цинка, кобальта. Испытания опытной партии показали, что его можно успешно использовать для извлечения металлов из хвостов гравиационного обогащения и флотации, лежалых хвостов и шламов хвостохранилищ, создавая тем самым, предпосылки для переработки техногенных отходов. Стоимость биореагента ЮГ-2 в 1,5 раза ниже, чем цианидов. [13].

В ряде зарубежных стран, таких как ЮАР, Бразилия, Австралия, США, успешно используется технология BIOX компании Gencor для биоокисления сульфидных минералов [17].

Так, казахстанскими учеными был выделен уникальный штамм бактерий, способных к жизнедеятельности в агрессивных выщелачивающих растворах. С использованием этих бактерий в АО «ЦНЗМО» была разработана технология биохимического извлечения золота из упорных руд месторождений Акбакай, Васильковское и Бестюбе. Это способствовало повышению на 15-20% извлечения этого металла по сравнению с классической цианидной технологией. Также была разработана технология обогащения лежалых хвостов месторождений Прибалхашской и Акбакайской обогатительных фабрик, позволяющая получать кондиционные золотосодержащие концентраты с содержанием благородного металла 25-30 г/т при его извлечении до 70% [15].

Микроорганизмы приспособились к существованию в практически любых условиях, встречающихся на нашей планете. При этом многие из них не просто «терпят» неблагоприятную среду, а «подстраивают» ее под себя. Механизм извлечения золота детально раскрыт в работах канадских ученых [16, 17]. Бактерии *Delftia acidovorans* выделяют вещество, способствующее биоминерализации золота.

Группа канадских ученых обнаружила новый механизм нейтрализации бактериями токсичных для них ионов золота. Оказалось, что бактерии *Delftia acidovorans*, обитающие на поверхности золотых самородков, выделяют специальное вещество, переводящее ионы золота из раствора в частицы металлического золота. Это вещество — пептид дельфтибактин — избирательно связывается с ионами золота даже если в среде обитания бактерий много ионов других металлов. В отличие от своих собратьев по среде обитания — бактерий *Cupriavidus metallidurans*, которые нейтрализуют ионы золота, накапливая его

внутри клетки, бактерии *Delftia acidovorans* выделяют дельфтибактин во внешнюю среду, в результате чего золото образуется вне клетки.

Авторы открыли соединение – метаболит бактерии *Delftia acidovorans* – дельфтибактин. Иными словами, чтобы защитить себя, бактерии «разработали» собственную систему детоксикации среды – ионы золота они переводят в безопасные для себя наночастицы золота (рис. 1). Интересно, что наночастицы золота из-за малого размера выглядят совсем не так, как большие частицы. В частности, вода, насыщенная ими, совсем не выглядит как золотой поток – ее цвет ярко-фиолетовый.

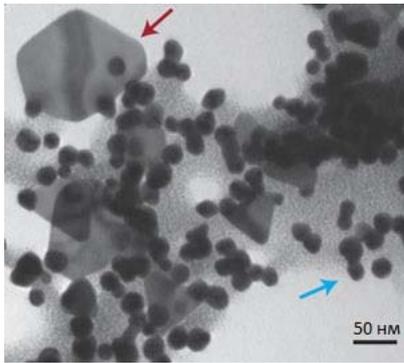


Рис. 1. Электронная микрофотография комплекса дельфтибактина с золотом.

Дельфтибактин добавили к раствору солей золота за 10 минут до того, как была сделана микрофотография. На микрофотографии видны коллоидные частицы золота и октаэдрические частицы золота, образовавшиеся под действием дельфтибактина.

В работе австралийского ученого из Центра Кооперативных Исследований Ландшафтной Окружающей среды и Рудных Месторождений (Cooperative Research Centre for Landscape Environments and Mineral Exploration) Фрэнка Рейза (Frank Reith) речь идет о золоте – сильнейшем антисептике, антимикробном агенте, который, как оказалось, не действует по крайней мере на один вид бактерии, *Ralstonia metallidurans*. Автор изучал крупницы золота в месторождениях Нового Южного Уэльса и на севере штата Квинсленд (Австралия), расположенных на расстоянии 3400 километров друг от друга, и пришел к выводу, что специфический микроб, обнаруженный на этих крупницах, обеспечивает осаждение или выпадение золота из раствора при образовании так называемого вторичного или самородного золота. Микроорганизм обитает только на поверхности самородков и выживает в растворе токсичного хлорида золота; и в этих условиях он еще и очищает золото. Более того, используя методы молекулярной биологии, автор обнаружил на поверхности золотых самородков живую биопленку. Генетический анализ выделенной из нее ДНК позволил обнаружить около 30 видов бактерий, характерных только для этих золотых крупниц и не имеющих отношения к окружающему грунту (то есть не обитают в почве).

На следующем этапе исследований доктор Рейз поместил культуру этой бактерии в раствор, содержащий золото (как правило, высокотоксичное для микробов), и наблюдал активный процесс выпадения металла (рис.2). «Бактерия, способная осаждать золото из раствора, свидетельствует о возможности создания нового метода биологической обработки, обогащения золотоносных рудников», – так считает исследователь.



Рис. 2. Чашка Петри с бактериальной культурой *Ralstonia metallidurans* CH34.

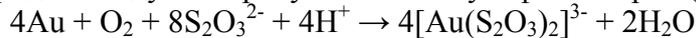
Многие золотопромышленники уже планируют использовать “золотоносных” бактерий для поиска новых залежей золота. А некоторые учёные предлагают эксплуатировать природную “уловку” бактерий.

Технология переработки комплексных золото- и урансодержащих руд интересна прежде всего тем, что представляет собой яркий пример проникновения одной подотрасли в другую (урановой в золотодобывающую и наоборот), обеспечивая при этом большой технологический и экономический эффект.

Золото и уран в рудах, как правило, не образуют совместных минеральных ассоциаций, т.е. генетически не связаны между собой. В комплексных золотоурановых рудах основная масса урана представлена обычно уранинитом (UO₂), а золото, преимущественно, ассоциировано с пиритом, массовая доля которого в рудах колеблется в пределах 3-5%. При этом очень часто золото в пирите образует тонкую и эмульсионную вкрапленность, что придает золотоурановым рудам «упорный» характер. Поэтому, современная технология их переработки базируется на 4-х основных технологических процессах: сернокислотном выщелачивании урана, цианировании, флотации и окислительном обжиге, которые могут применяться в различной последовательности и в различных сочетаниях, удачно дополняя друг друга. Это позволяет организовывать производство золота и урана из комплексных руд в рамках одного и того же предприятия, работающего по схеме с полностью законченным циклом обработки руды.

Промежуточным продуктом окисления сульфидов тионовыми бактериями, в частности, минеральных рудных сульфидов, является тиосульфат. Этот процесс используют в горнорудной промышленности для извлечения серебра и золота.

Процесс тиосульфатного выщелачивания основан на окислении золота и серебра кислородом воздуха в присутствии тиосульфата натрия (тиосульфатное выщелачивание):

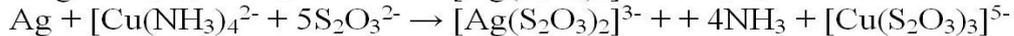
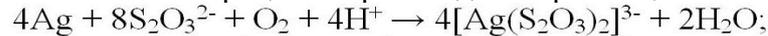


в кислой среде или двухвалентной медью:



в щелочной среде (тиосульфатно-аммиачное выщелачивание).

Аналогичные процессы происходят и при выщелачивании серебра:



БВ различно для сульфидов различных металлов. Существует два пути:

- тиосульфатный механизм для окисления кислото-нерастворимого сульфида металла (пирит – FeS₂ и молибденит – MoS₂);

- полисульфидный механизм для кислото-растворимых сульфидов (сфалерит – ZnS, халькопирит – CuFeS₂ и гален – PbS).

В первом случае, ион Fe атакует кислото-нерастворимый сульфид металла с образованием тиосульфата и сульфатов как основных конечных продуктов реакции:



Во втором случае, солибилизация кислоторастворимого сульфида металла происходит благодаря комбинированной атаке иона железа и протонов, причем основным промежуточным продуктом является элементарная сера:



Это объясняет роль и специфику сероокисляющих бактерий *Acidithiobacillus thiooxidans* и *A.caldus* в выщелачивании определенных металлов из сульфидных руд. Образующий ион Fe при растворении металла повторно окисляется бактерией до иона Fe³⁺:



Таким образом, роль микроорганизмов в солюбилизации сульфидов заключается в выработке серной кислоты [5], активизации протона для перевода иона Fe^{2+} в Fe^{3+} и дальнейшем освобождении металла из руды.

Аналогично осуществляется БВ меди из водонерастворимых медных сульфидов (Cu_2S и CuS) в водо-растворимые сульфаты меди, причем ион Fe , образуемый бактериями, играет важную роль в образовании последних:



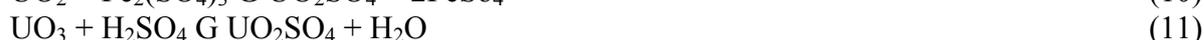
И более практично. Обработка кварцсодержащей сульфидной руды силикатными и тионовыми бактериями обеспечивает 82% извлечения Cu из бедных труднообогатимых руд [24].

Биовыщелачивание золота осуществляется в несколько этапов.

На первой стадии бактерии с помощью окислительно-восстановительных ферментов клеточной мембраны катализируют разрушение арсенопирита $FeAsS$ окислением серы и металла:



На второй стадии, бактерии окисляют Fe^{2+} в Fe^{3+} , уменьшая содержание молекул O_2 ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$), затем окисляют металл, переводя его в высокую окисленную форму ($M^{3+} \rightarrow M^{5+}$) и завершают цикл. Подобно меди, уран из нерастворимых урановых окислов переходит в растворимые сульфаты благодаря действию иона Fe и серной кислоты, образуемой микроорганизмами [17]:



С другой стороны, альтернативным сульфату конечным продуктом окисления сульфидов тионовыми бактериями являются полиитионаты. Результаты по выщелачиванию никеля при различных температурах и величинах pH показали, что полученные накопительные культуры были активными в биовыщелачивании [19]. Самые активные процессы шли при биовыщелачивании руды C при pH 2 и $45^\circ C$: выход никеля составил приблизительно 75% от расчетного, внесенного в эксперимент с рудой (табл. 3). Однако, активное окисление минеральных сульфидов, сопровождаемое выходом металлов, происходило и при $pH=4$. Поскольку промышленное химическое получение полиитионатов из тиосульфата дорого, используют ацидофильные бактерии, которые при окислении сульфидов преимущественно образуют сульфаты.

Исследование геохимической активности природной микрофлоры в отвалах сульфидной никелевой руды показало возможность активного биовыщелачивания при pH 4 с помощью умеренно ацидофильных или даже нейтрофильных (pH 5-7) бактерий, окисляющих сульфидные минералы. Авторы провели работу с образцами сульфидной руды при засевах а) самой рудой, то есть без внешнего засева, б) отвалами руды, в) культурой нейтрофильных (умеренно ацидофильных) тионовых бактерий *Halothiobacillus halophylus*; показателем выщелачивания служил выход в раствор никеля (табл. 4).

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения умеренно ацидофильных тионовых бактерий для выщелачивания пород. Это означает, что вскрытие пород может происходить не только за счет высококислотного окисления сульфидных минералов, но и с помощью метаболитов живых культур микроорганизмов.

Тиосульфат не извлекал в раствор никель из камчатской сульфидной руды ни при использовании синтетических микробиологических питательных сред, где его концентрация достигала 5 г/л, ни в специальном отдельном опыте, где использовали раствор тиосульфата в дистиллированной воде (табл. 5). Установлено, что полиитионаты действительно способствуют переходу никеля в раствор. Тиосульфат, входящий в состав сред культивирования тионовых бактерий, такого эффекта не давал. Таким образом, бактериальное окисление рудных сульфидов до сульфатов и полиитионатов ведет к увеличению перехода никеля из минерального сырья в раствор. Полученный вывод

позволяет вести отбор перспективных для промышленности штаммов бактерий по способности образовывать полиитионаты.

Проба	t, °C	pH	Источник микробов	Конечная концентрация никеля, мг/л
Руда В	28 °	2	Отвалы В	24±1
	45 °			32±2
	28 °	4		16,4±0,6
	45 °			0,0
Руда С	28 °	2	Руда С	28±2
	28 °		Отвалы С	50±1
	45 °	75±5		
	28 °	52±1		
	45 °	31,4±0,3		

Таблица 3. Выход никеля в раствор после выщелачивания руд природной микробиотой

Руда	Микроорганизмы: засев	Исходная величина pH	Концентрация никеля, мг/л	
			Время, сутки	
			4	54
В	рудой		0,09	2
	отвалом		0,25	11
	<i>H. halophylus</i>	7	0,19	114
С	рудой		1,68	28
	отвалом		1,43	28
	<i>H. halophylus</i>	7	0,36	131

Таблица 4. Сравнительное выщелачивание никеля из образцов руд и отвалов, засеянных микроорганизмами

Таблица 5. Выщелачивание никеля из камчатской сульфидной руды В (табл. 3.)

Условия химического выщелачивания	Концентрация Ni, мг/л		
	Время, сутки:		
	2	6	8
Тиосульфат, 5 г/л	0	0	0
Тетратионат, 5 г/л	12,5±0,1	22,2±0,1	36,0±0,3
Без добавок (контроль)	0	0	0

Также известен способ получения золота из сульфидных золотосодержащих измельченных руд после их вскрытия, который включает выщелачивание раствором смеси гидросульфита и тиосульфата натрия и аммония, сорбцию комплекса тиосульфат-золота с применением 0,2-10% р-ра полиитионатов органических и неорганических оснований [20].

В данное время в ЮАР работают ряд предприятий «Vaal Reefs», «Buffelsfontein Gold» и «ERGO» с учетом особенностей вещественного состава комплексных руд, содержащих уран и золото [21].

В состав «Vaal Reefs» входит несколько урановых и золотоизвлекательных фабрик с общей производительностью порядка 6 млн. т и годовой добычей золота более 35 т.

Классическая технология переработки руды, добываемой подземным способом, первоначально состояла из следующих основных операций: тонкое измельчение, выщелачивание золота цианистыми растворами с последующей адсорбцией металла из нефилтрованных пульп гранулированным активированным углем (процесс СІР), выщелачивание урана (H₂SO₄), нейтрализация и складирование хвостов. В последующие годы для данного объекта разработана концепция FUG («флотация-уран-золото»), согласно которой руду перерабатывают по схеме: грубое измельчение; коллективная флотация золота и урана; сернокислотное выщелачивание урана из концентрата; нейтрализация и цианирование остатков кислотной обработки; доизмельчение и цианирование хвостов флотации, СІР.

Известно, что многие пириты и пиритные концентраты содержат инкапсулированное золото, извлечение которого цианированием возможно только после предварительного его

вскрытия химическим или термохимическим способом. Одним из таких способов является автоклавное окисление, широко применяемое в золотодобывающей промышленности. Извлечение U в растворы из пиритсодержащего U-Au концентрата усиливается благодаря генерации серной кислоты при окислении пирита, а также разрушению некоторых упорных минералов урана (brannerite). Одновременно с этим происходит освобождение из пирита ассоциированного с ним упорного золота, которое становится доступным для последующего цианирования.

На Vaal Reefs была построена опытно-промышленная установка бактериального окисления сульфидов — BIOX (15 т/сут.), предназначенная для проведения испытаний технологии извлечения урана и золота. В ходе испытаний был установлен целый ряд интересных зависимостей между степенью окисления пирита, коэффициентом извлечения урана в сернокислые растворы и степенью вскрытия золота при BIOX. Выявлено влияние флотореагентов, ионов CN⁻, CNS⁻ на эффективность деятельности микроорганизмов. Данные результаты представляются весьма важными и для других предприятий, осуществляющих переработку упорных золотосодержащих руд по технологии «флотация-BIOX-цианирование».

На «Buffelsfontein Gold» переработку руды производят по схеме, включающей кислотное выщелачивание урана, цианирование золота, флотацию пирита из хвостов цианирования, обжиг пиритного концентрата (с получением H₂SO₄) и цианирование огарка.

Горнодобывающий комплекс «ERGO» является крупнейшим предприятием мира, осуществляющим переработку лежалых хвостов обогащения золото- и урансодержащих руд. Сырьевую базу предприятия составляют хвосты цианирования 18-и старых хвостохранилищ района East Rand с общими запасами (по состоянию на начало 2005 г.) 370 млн т, средним содержанием Au 0,47 г/т, U — 34 г/т и массовой долей пиритной серы — 0,63%. Годовая производительность комплекса составляет 20 млн т руды, 7,2 т золота, 160 т U₃O₈ и 475 тыс. т серной кислоты. В составе предприятия функционирует самая крупная в мире фабрика, работающая по угольно-сорбционной технологии извлечения золота (90 тыс. т руды в сутки).

Важным примером «сотрудничества» урановой и золотой технологии является использование золотосодержащих пиритов. Республика Узбекистан обладает значительными запасами золотосодержащих сульфидных руд [21], но их переработка затруднена ввиду их технологической «упорности» (тесная ассоциация золота с сульфидами — пирит, арсенопирит). В последнее время наряду с динамично развивающейся технологией в золотодобывающей промышленности стало окисление сульфидных минералов с применением микроорганизмов. Примером может служить технология биовыщелачивания для бедных сульфидных руд, применяемая фирмой Ньюмонт на месторождении Кармен, США [19]. Для опытов использовалась ассоциация микроорганизмов K-1, с преимущественным содержанием *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Исследованиями по биоокислению сульфидной руды было извлечено до 50% золота, против 25,7% при прямом цианировании. В дальнейшем, процесс интенсифицировали за счет изменения состава материала (концентрации железа и серы сульфидной), что увеличило окислительную активность бактерий.

С другой стороны, каково соотношение золота и пустой породы? Оказывается, золото добывают из руды, которая содержит 0,02 унции золота на тонну руды (унция = 28,35 грамм). Следовательно, чтобы найти крупинку из тонны, используют «посредника» — это процесс цианирования.

Золотоносную руду обрабатывают цианидами и получают комплексы, состоящие из ионов золота и ионов цианида: Au³⁺₂CN⁻₆, Au²⁺CN⁻₂, (Au⁺CN⁻)₂. Потом из комплекса «ион золота — ион цианида» выделяют чистое золото. При этом токсичность цианидов для окружающей среды аннулируется с помощью «биологического эффекта».

Схематически процесс можно представить так:

- некоторые микроорганизмы (водоросли, бактерии) продуцируют ионы цианида (реакция «цианогенез»): NH₂CH₂COOH → HCN + CO₂ + 4H₂

где: $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ – глицин (аминоуксусная кислота) – одна из наиболее распространенных аминокислот, входящих в состав белков,

HCN – синильная кислота.

- культуру микроорганизмов вводят в контакт с золотоносной рудой, получая комплекс "ион золота - ион цианида". Например: $\text{Au}^{3+}_2\text{CN}^-_6$, $\text{Au}^{2+}\text{CN}^-_2$, $(\text{Au}^+\text{CN}^-)_2$.

- биосорбция, то есть внутриклеточная аккумуляция золота микроорганизмами. Затем ион золота восстанавливается до уровня металлического золота.

- бактериально-рудную пульпу оставляют на час, чтобы дать руде осесть. Затем бактерии отделяют центрифугированием. Собранные бактерии высушивают, прокаливают и так выделяют из них чистое золото.

Таким образом, цианид накапливается внутри микроорганизмов и не вредит окружающей среде, а остаточные цианиды разлагаются одним из микроорганизмов по реакции:



где DNA – ДНК – (деоксирибонуклеиновая кислота).

Микробиологическое выщелачивание металлов из сульфидных руд продемонстрировали с чистой культурой *Thiobacillus ferrooxidans* и с тремя штаммами культур ацидофилов [23]. Органический углерод (глюкоза) необходим в среде для процесса БВ. Усилить процесс БВ возможно, изменяя концентрации дрожжевого экстракта (от 0,002 до 0,012%) в питательной среде, добавляя TWEEN 80 (10, 50, 100 и 1000 мг/л), Triton X100 (10, 50, 100, 1000 мл/т) и комплекс минеральных элементов. В лабораторных опытах авторам удалось выделить из пульпы до 81-85% Zn, 80% Ni, 69-73% Co, 50-60% Au, 32-34% Cu.

Однако авторы отметили, что процессы окисления рудных компонентов ведут к саморазогреву среды выщелачивания, что приводит к гибели выщелачивающих микроорганизмов или требует установки системы водного охлаждения. Отсюда следует, что перспективный поиск новых выщелачивающих микроорганизмов для развития новых технологий должен включать термофильные формы.

Выводы

Таким образом, новые разработки в области БВ сведены к таким направлениям:

- Предподготовка минерального сырья (обжиг сульфидной руды: разделение общей технологической схемы выщелачивания на несколько стадий).
- Инновации в БВ металлов (изменение условий обработки – температуры, кислотности, аэрации, внесение дополнительных реагентов или субстратов).
- Селекция новых выщелачивающих микроорганизмов (адаптация микроорганизмов как за счет переноса плазмид с геном, повышающим устойчивость, так и перенос плазмид с геном устойчивости к тяжелым металлам от природной микрофлоры рудных отвалов к псевдомонадам как промежуточным хозяевам – переносчикам гена, а также путем искусственных микромутаций).

Биовыщелачивание – это многообещающая технология переработки сульфидных руд. Затраты на данную технологию ниже, чем на обычные пирометаллургические и гидromеталлургические операции. Обработывающие установки могут быть построены в непосредственной близости к рудным залежам, что сократит транспортные расходы.

Роль микроорганизмов в процессах биовыщелачивания заключается в окислении Fe^{2+} до Fe^{3+} (мощного окислителя сульфидов металлов), окислении элементной серы и восстановленных соединений серы, образовании серной кислоты, поддержании кислой реакции среды. Окисление соединений серы микроорганизмами высвобождает протоны водорода, которые также способствуют выделению металлов из кислото-растворимых сульфидов.

Микроорганизмы – уникальные существа, так как «разработали» собственную систему детоксикации среды: ионы металла переводят в безопасные для себя наночастицы,

например золота. Ученым удалось подтвердить важность этого механизма для защиты бактерий с помощью генной инженерии. При отсутствии гена, кодирующего образование дельфтибактина, бактерии погибали в среде хлорида золота а добавление белка извне – спасало ситуацию.

1. Мусич Е.Г., Демихов Ю.Н. Биовыщелачивание металлов из горных пород и отвалов: проблемы и перспективы. Зб.наук.праць, ДУ «ІГНС НАНУ», 2012, в.20, с.120-124.
2. Шаров В.И. О новой трехслойной сейсмической модели континентальной коры. Геотектоника, М. «Наука», 1987, с.19-30.
3. Калашиник А.А. Геолого-структурные особенности экзогенно-инфильтрационных месторождений урана в Южно-Бугском рудном районе Украинского щита. Зб.наук.праць УкрДГРІ, № 3, 2012, с.35-47.
4. Металічні і неметалічні корисні копалини України. Т.1 Металічні корисні копалини. Під ред. М.П. Щербака та О.Б. Боброва, Київ-Львів, «Центр Європи», 2006, с.564-586.
5. Андреев Б.Н., Куча П.М. Особенности освоения месторождений урановых руд с использованием горно-химических технологий. Зб.наук.праць ДонНТУ, сер. «Гірничо-геологічна», в.10, 2009, с. 125-128.
6. Кузнецов И.В., Кольцов В.Ю. Электрохимическая обработка растворов кучного и подземного выщелачивания урана. Вестник МИТХТ, 2011, т.6, №6, с. 88-92.
7. R.Venter, M.Boylett. The evolution of various oxidants used in acid leaching of uranium. Hydrometallurgy Conference 2009. The South African Inst. of Mining and Metallurgy, 2009, p.445-455.
8. Фонд им. Акад. В.И. Смирнова. Смирновский сборник. Лаб. Эконом. Геологии, ГЗ МГУ, Ц-01, 1994.
9. В.Д. Ильичев «Биологические повреждения». Газета «Биология», № 19, 2003.
10. Ливень О. Урановый клондайк. Агентство атомных новостей, 2011, 20.07
11. Коробушкина Е., Королева Г. Микроорганизмы областей активного вулканизма и новообразования золота. Докл. АН СССР, т.303, № 1г, 1989.
12. Мельник А. Золотая лихорадка по-украински. Бюллетень. Золотодобыча. Обзор, 2012, 47 с.
13. Сидякина Г.Г., Носальская Т.В., Смирнова О.М. и др. Экологически чистая биотехнология обогащения золотосодержащих руд техногенных отходов. Мат. Крым. отд. Укр. госуд. Геологоразведоч. ин-та, Украина, Симферополь, 2010, с. 18-42.
14. Сидякина Г.Г. Новые экологически чистые технологии в обогащении сульфидных руд.//Строительство и техногенная безопасность. 2005. В.10, с. 169-173.
15. Биотехнология и бионеорганическая химия благородных металлов: состояние и перспективы. Матер. науч.-практ. конф. «Химия и хим. технология на рубеже тысячелетий», Томск, 2000, т.1, с.169-172.
16. Chad W.Yohnson, Morgan A. Wyatt, Xiang Zi at .al. Yold biomineralization by a metallophore from a gold-associated microbe.// Nature Chem. Biology, 2012, №10, p.1038-1079.
17. Бюллетень. Золото: химия, поиск, добыча. Обзор, 2009, 10.10.
18. Mond. Haris Siddigni, Ashish Kumar at. al. Biomining – a useful approach Toward Metal Extraction.- Amer.-Eur.J.of Agronomy, 2009,2, №2, p. 84-88.
19. Трухин Ю.П., Степанов В.А., Сидоров М.Д. Камчатская никеленосная провинция.// докл. АН, 2008, т.418. № 6, с. 802-805.
20. Y.Puhakka, Ollim.Tuovinen. Effect of organic compounds on the microbiological leaching of a complex sulphide ore material. Mircen Journal, 1997, 3, p.429-436.
21. Лодейщиков В.В. Комплексное использование золотоурановых руд. Золотодобыча, № 135, 2010.
22. Веклов В.А., Митраков О.Е., Зайнетдинова Л.И. и др. Лабораторные исследования по биоокислению сульфидной руды.
23. Y.A.Brierley, D.Z. Hill. Biooxidation process for recovery of metal values from sulfur-containing ore materials. Patent (USA) №5,834,294,NOV.10,1998.
24. St.Yrondev, R.Schutte. Two-stage microbial leaching of copper and precions metals from a snephide ore. St. Ivan Rilski, 2002, v.44-45, pp. 171-173.

Мусич О. Г., Деміхов Ю. М. БІОВИЛУГОВУВАННЯ ЯК ПРАКТИЧНИЙ ПІДХІД ДО ЕКСТРАКЦІЇ МЕТАЛІВ

Наведено огляд прогресивних технологій біологічного вилугування деяких кольорових металів та урану для створення екологічно чистих технологій збагачення мінеральної сировини.

Musych O. G., Demihov Yu. M. BIOLOGICAL LEACHING AS A PRACTICAL APPROACH TO THE EXTRACTION OF METALS

A review of advanced technologies of bioleaching of some non-ferrous metals and uranium for the development of environmentally friendly technology for enriching of mineral raw material.