

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"НАВОИЙСКИЙ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ"
НАВОИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ ИНСТИТУТ**

Санакулов К.С., Сагдиева М.Г., Тагаев И.А.

**БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ
(БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ)**

Учебное пособие

для направлений обучения:

5310300 - Metallургия

5320400 – Химическая технология

Ташкент-2019

УДК 579: 5572:669.213.6

ББК

С

Санакулов, К.С

Биотехнологические процессы в металлургии (Биогидрометаллургия)
[Текст]: / Санакулов К.С., Сагдиева М.Г., Тагаев И.А. – Ташкент: Muharrir
nashriyoti 2019. – ...стр.

ISBN 978-9943-.....-.....-.....

В книге рассматриваются научные основы и современное состояние технологических процессов переработки минерального сырья с использованием микроорганизмов и продуктов их метаболизма.

Учебное пособие рассчитано на студентов биотехнологического, химического и горно-геологического профиля, специализирующихся по биотехнологическим и геотехнологическим методам разработки месторождений полезных ископаемых в Навоийском государственном горном институте, Национальном университете Узбекистана имени Мирзо Улугбека, Ташкентском государственном техническом университете имени Ислама Каримова, Ташкентском химико-технологическом институте.

УДК 579: 5572:669.213.6

ББК

Рецензенты:

Мухиддинов Б.Ф.,

профессор, доктор химических наук

Хужжиев С.О.

доцент НГПИ, кандидат биологических наук

ISBN 978-9943-.....-.....-.....

Ташкент, 2019

ВВЕДЕНИЕ

Бактериальные методы выщелачивания относятся к одному из современных направлений научно-технического прогресса в области переработки минерального сырья - биотехнологии металлов, которая позволяет значительно повысить комплексность использования этого сырья и обеспечить эффективную защиту окружающей среды.

Роль бактерий в круговороте веществ известна давно, однако, как считалось ранее, деятельность всех видов микроорганизмов сводится только к разрушению и преобразованию различных органических соединений. Известно более 2500 видов микроорганизмов и среди них немало тех, которые принимают участие в деструкции и синтезе неорганических веществ, в геохимических процессах на Земле. Открытие С.Н. Виноградским явления хемосинтеза – автотрофного усвоения углекислоты микроорганизмами, окисляющими неорганические вещества, - положило начало исследованиям геохимической деятельности микроорганизмов [1].

Начало нашего столетия характеризуется рядом факторов, усложняющих освоение минерально-сырьевых ресурсов: исчерпание месторождений в наиболее доступных природно-климатических условиях; постоянное снижение содержания ценных компонентов в рудах, усложнение их состава; неизбежное возрастание экологических требований к горно-геологической деятельности человека и нарастающий рост цен на благородные, цветные металлы и редкоземельные элементы. И в обозримой перспективе эти природные и социальные факторы будут еще ощутимее усложнять решение вопросов обеспечения страны минеральным сырьем и топливом.

В этой связи обращается особое внимание на необходимость комплексного освоения месторождений, изыскания средств повышения экономической эффективности, полноты использования минеральных богатств недр и привлечение в переработку низкосортных отвальных руд и

различных отходов металлургического производства.

Переход Узбекистана к рыночной системе хозяйствования вызвал необходимость детального изучения практики экономической деятельности предприятий в изменившихся условиях. В первую очередь это касается минерально-сырьевой отрасли, которая в современной экономике многих государств занимает базовое место.

Необходимость активного стимулирования роста региональной конкурентоспособности, базирующейся на экономическом, образовательном, научном, кадровом, технико-технологическом, минерально-сырьевом и институциональном потенциале, обусловили развитие региональных инновационных систем.

В этом ключе исследование проблем развития цветных и благородных металлов, представляющего собой уникальный экономико-географический комплекс с огромной минерально-сырьевой базой, представляет важный интерес. Социально-экономическое развитие страны связано в первую очередь с предприятиями, работающими, в силу своих значительных производственных потенциалов, разветвленной инфраструктуры, наличие больших многонациональных трудовых коллективов, вносящих весомый вклад в социально-экономическое развитие страны.

Современный мировой рынок цветных металлов и золота переживает время явного дефицита минерального сырья. Запасы месторождений с высоким содержанием металлов и легко извлекаемые руды в настоящее время практически истощены, а в разработку вовлекаются труднодоступные по добыче и сложные по переработке руды, которые относятся к категории упорных и особо упорных.

При этом за счет более широкого вовлечения в эксплуатацию этих месторождений в текущем столетии можно обеспечить значительный прирост производства золота и цветных металлов.

В связи с этим, научно-технические проблемы, стоящие перед современной горнодобывающей промышленностью по извлечению ценных

компонентов из технологически упорных и особо упорных руд, а также техногенных образований, должны быть отнесены к числу наиболее важных проблем.

В мировой практике проводятся примеры комплексных исследований по разработке и внедрению в промышленном масштабе нетрадиционных методов переработки упорного и особо упорного сырья цветных и благородных металлов. Также проводятся исследования по обработке руды ускоренными электронами, ультразвуком, мощными электромагнитными импульсами, а также сверхвысокочастотная, магнитно-импульсная и др.

Большинство научных разработок и публикаций последних лет в области обогащения и металлургической переработки руд благородных и цветных металлов, так или иначе, связаны с проблемами их извлечения. В их решении принимают участие научно-исследовательские организации, предприятия и фирмы всех стран, являющихся основными (или просто крупными) производителями этих металлов из рудного сырья.

Одним из главных путей повышения эффективности процесса переработки, труднообогащаемого сырья является интенсификация процесса вскрытия упорной матрицы химическими, биологическими, физическими методами. Кроме того, в меньших масштабах испытывались также сверхтонкое измельчение, хлоринация, электрогидравлическая и электрохимическая обработка, микроволновое облучение, облучение электронным пучком, магнитно-импульсная обработка и другие.

В то же время, необходимо учесть, что показатель извлечения этих металлов является главным, но не единственным критерием выбора технологии переработки указанных руд. Следует учитывать эксплуатационные и капитальные затраты, запасы сырья, географию района, наличие развитой инфраструктуры и квалифицированных кадров. Для каждого конкретного золоторудного месторождения необходимо проводить технологические исследования и технико-экономическое

обоснование разработанной технологии [2].

Интенсивное развитие биотехнологии обусловлено успехами биологической науки за последние 50 лет, венцом которых стала разработка технологии генетической и клеточной инженерии; развивающимся кризисом традиционных технологий, что связано с исчерпанием (или удорожанием) природных ресурсов. Развитие биотехнологии сулит в будущем экономические и экологические выгоды.

Разнородные производства на основе микробиологической технологии носят многостадийный характер и включают наряду с микробиологической стадией большое число других процессов, характерных для горнорудной и химической технологии. Объектом научного исследования является не только собственно микробиологическая стадия — стадия окисления сульфидных руд, но и использование различных культур и штаммов в промышленных исследованиях.

Мировой опыт работы в области биоокисления концентратов упорных сульфидных руд свидетельствует о том, что, как нет одинаковых сульфидных руд по составу и соотношениям входящих в них сульфидных минералов и соотношениям основных химических элементов (Fe, S, As, Sb, C и др.), так и нет одинаковых по видовому и штаммовому составу ассоциаций микроорганизмов, участвующих в биоокислении.

Каждый новый энергетический субстрат, предназначенный для биогидрометаллургической переработки, окисляется определенной ассоциацией микроорганизмов и требует адаптации к применяемой технологии, плотности пульпы, температуры процесса, допустимых значений pH, уровня аэрации, оптимального состава минеральных солей, наличия органических веществ в воде для приготовления жидкой фазы пульпы (питания), устойчивости микроорганизмов к высоким концентрациям Fe^{3+} , As, Sb и др. токсичных элементов.

Вместе с вышеперечисленными проблемами, для их решения, появляются новые, альтернативные способы промышленного извлечения

ценных компонентов из вторичного сырья, техногенных и нерентабельных для освоения месторождений. Развиваются как хорошо известные технологии переработки и обогащения, так и совершенно новые направления, в частности метод фитодобычи, фиторазведка (в частности биогеохимия).

Извлечение металлов из отходов весьма перспективное направление, необходимое для рекультивации рудников, очистки и подготовке хвостохранилищ и других типов отходов для увеличения сельхозугодий [3].

С первого дня независимости Республики Узбекистан, руководство страны сосредоточило свои усилия на решении накопившихся за многие годы экологических проблем. За годы независимости был принят ряд законов Республики Узбекистан (Закон «Об охране природы», Закон «О недрах», Закон «Об отходах» и др.), которые обеспечили надежную правовую основу стратегии развития экологически чистых технологий при освоении месторождений полезных ископаемых, комплексного освоения природных богатств и переработки отходов производств.

АО «Алмалыкский горно-металлургический комбинат» (АГМК), являясь одним из крупнейших предприятий Узбекистана, включает в себя медный и цинковый производственный комплексы. Несмотря на используемые передовые технологии, горно-металлургическое производство не является безотходным.

В настоящее время, на территории АГМК в результате многолетней переработки медных руд накопилось огромное количество отходов производства и отвальных забалансовых руд - более 14 млн. тонн отвальных шлаков медеплавильного завода с содержанием железа до 35-40%, меди – до 0,7%, золота – 0,2-0,4 г/т; более 1 миллиарда тонн хвостов флотации с содержанием железа до 3-5%, меди – до 0,11-0,19%, золота – 0,2-0,5 г/т; более 150 млн тонн отвальных забалансовых руд с содержанием железа до 4-8%, меди – до 0,25-0,349%, золота – 0,5-0,9 г/т. Отвальные забалансовые руды занимают огромные площади, которые составляют десятки гектаров

площадей земли, в том числе плодородной. Большой объем шлаков с ценными компонентами, образовавшийся при переработке медных руд, определяет актуальность проблемы их рационального использования. Благодаря успешному проведению исследований, специалистами АГМК, этот вопрос частично решен положительно и успешно внедряется в производственном масштабе. Количество меди и благородных металлов, содержащихся в техногенных месторождениях, могло бы обеспечить работу АГМК без вовлечения в переработку руды на много лет вперед. Несомненную ценность представляют также содержащиеся в нем оксиды железа, кремния, алюминия, которые вполне могут быть использованы для получения дополнительной продукции.

Задачи, нацеленные на переработку хвостов и техногенных отвалов действующих добывающих предприятий с внедрением современных технологий решаются и на крупнейшем Государственном предприятии «Навоийский горно-металлургический комбинат». В частности, объектами переработки руд будущих периодов могут служить склады минерализованной массы рудника Мурунтау и хвосты Марджанбулакской ЗИФ.

С начала отработки золоторудного месторождения Мурунтау в отвалах складского хозяйства рудника накоплено около двух миллиардов тонн минерализованной массы с содержанием золота в ней около 0,3 г/т. Сегодня эти минеральные отходы горного производства стали техногенными рудами, которые могут быть подвергнуты рентабельной переработке для выделения полезных компонентов. Навоийским ГМК ведутся целенаправленные исследования по совершенствованию технологических процессов обогащения техногенных руд и извлечения основных ценных компонентов. Проводится паспортизация отвалов минерализованной массы, обогащение техногенных руд с применением различных методов сортировки, извлечение золота по технологии глубокой гравитации, кучного выщелачивания, биовыщелачивания золотосодержащих руд и других методов.

Породные отвалы и хвостохранилища в настоящее время рассматриваются как техногенные месторождения. Создание производств для комплексной разработки техногенных месторождений позволит решить ряд проблем горняцких городов и районов: уменьшить нагрузку на местные рынки труда, увеличить объемы средств, поступающих в местные бюджеты, снизить экологическое загрязнение окружающей среды, вернуть в оборот земли, находящиеся в настоящий момент под терриконами, получить ценную продукцию, востребованную на рынке. Разработка техногенных месторождений позволит перейти к рациональному природопользованию с обеспечением взаимосвязей разных экологических и социально-экономических факторов с целью снижения негативного влияния последствий техногенной деятельности горных предприятий, на окружающую среду, при условии учета интересов социально-территориальной общности.

Задача создания безотходной технологии для любого предприятия, как правило, состоит из двух этапов. На первом этапе организуется переработка образующихся в процессе производства отходов, накопление которых в этом случае прекращается. На втором этапе организуется переработка уже скопившихся отходов, что позволит в течение определенных сроков ликвидировать эти отвалы. С этой точки зрения задача определяемой оптимальной производственной мощности по переработке отходов эквивалентна задаче определения производственной мощности при переработке руд месторождений с ограниченными запасами. Однако при переработке отходов дополнительно решается задача ликвидации загрязнения окружающей среды и высвобождение занимаемых земельных площадей, тем более, что АГМК расположен в густонаселенном районе [2].

Таким образом, биотехнология - закономерный результат развития человечества, признак достижения им важного, можно сказать повторного, этапа развития.

Глава I

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ - НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В ГЕОТЕХНОЛОГИИ

1.1. История развития микробиологического выщелачивания минеральных соединений

Наиболее ранние сведения о самопроизвольном выщелачивании меди из руд найдены в записях об античных горных производствах. Около 160 г. до н.э., натуралист и врач Клавдий Гален сообщил о методе выщелачивания меди в древних медных рудниках о-ва Кипр. В научно-исследовательских работах приводятся сведения о том, что в 1497 г. в северном районе Венгрии получали медь из растворов, поступающих из руды, методом цементации на железном скрапе. В 1566 г. там же осуществили полный цикл выщелачивания меди с использованием системы орошения. Примерно с 1750 г. ежегодно получали гидрометаллургическим способом 200 т цементной меди. На территории Германии выщелачивание меди из отвалов практиковалось с XVI в. В Испании на руднике Rio-Tinto начали применять принудительное кучное выщелачивание медных руд с 1725 г. Из рудничных вод медь здесь извлекалась еще в 1670 г. До сих пор на этом руднике осуществляется этот процесс.

Кучное выщелачивание осуществлялось в Кедабеке в конце XVIII в. Выщелачивание меди успешно проводилось на Белореченском, Пышминском, Блявинском, Николаевском, Волковском, Коунрадском и Кальмакырском рудниках. В 1949 г. на Урале было добыто 5730 т меди из сточных вод. В отдельных случаях проводилось орошение руды водой или рудничными растворами. Извлечение меди из растворов, поступающих из шахт медноколчеданных месторождений, активно практиковали на Урале в середине 40-50 гг. XX в. В 1964 г. были проведены первые опытно-

промышленные испытания подземного бактериально-химического выщелачивания меди на Дегтярском руднике на Урале.

Микробиологические методы добычи и переработки полезных ископаемых исторически ведут свое начало от геологической микробиологии - науки, изучающей процессы преобразования минералов, руд, горных пород при участии микроорганизмов. Естественно, что данная область знаний не могла возникнуть раньше самой микробиологии - науки о микроскопически малых живых существах. Микроорганизмы открыты в XVII в. голландцем Антонием Ван Левенгуком в связи с изобретением им микроскопа. Более века микробиология развивалась, прежде всего, как наука о микроскопических возбудителях инфекционных болезней.

До середины XIX века большинство исследований в области микроорганизмов носило чисто описательный характер. Основоположником современной нам микробиологии как науки считают выдающегося французского ученого Луи Пастера. Хотя во второй половине XIX в. микробиологи уже знали о "бесконечно большой роли бесконечно малых" организмов, но лишь на рубеже XIX-XX вв. и в первой половине текущего столетия установлено деятельное участие микроорганизмов во многих естественно протекающих на Земле геологических процессах и положено начало новой науке - геологической микробиологии. Большой вклад в создание и становление этой науки внесли видные ученые В.И. Вернадский, С.Н. Виноградский, В.Л. Омелянский, Б.Л. Исаченко, Г.А. Надсон, В.В. Перфильев, Н.А. Красильников, А.Г. Вологдин, С.И. Кузнецов и многие другие. Так, С.Н. Виноградским было открыто явление окисления микроорганизмами неорганических соединений и заложено начало учения о хемосинтезе микроорганизмов. По мнению В.И. Вернадского, в поверхностных слоях земли (биосфере) основные агенты, определяющие перемещение и концентрирование химических элементов - это живые существа. Оценивая роль микроорганизмов, он указывал, что их действие "по своей мощности ни с чем, ни с какой геологической силой не может быть

сравниваемо по своей интенсивности и непрерывности во времени". По оценке Б.Л. Исаченко, "микробы - нарушители равновесия в природе. Бесчисленное множество их своим неустанным участием приводит в беспокойство чуть ли не все элементы менделеевской системы".

В последнее время отмечается констатация результатов, происходящих при слиянии микробиологических и геологических исследований, где вырабатывается единая точка зрения на результаты важнейших исследований. Идеи Вернадского о том, что микроорганизмы являются мощными агентами дезагрегации и концентрации, рассеивающими и аккумулирующими отдельные элементы, получили полное признание. На данном этапе развития геологической микробиологии вряд ли кто-либо из геологов возьмется утверждать, что микроорганизмы отсутствуют на значительных глубинах и категорически отрицать их роль в образовании различных ископаемых и некоторых рудных месторождений [4].

За несколько десятилетий развития геомикробиологии установлено участие микроорганизмов в следующих процессах:

- в концентрировании и рассеивании более 65 элементов;
- в формировании ореолов их рассеяния;
- химического состава подземных вод;
- в генезисе месторождений серы, цветных и редких металлов, железных и железомарганцевых, нефтяных и газовых месторождений;
- в процессах выветривания;
- в формировании зоны гипергенеза сульфидных месторождений.

Внутри геомикробиологии сложились такие направления, как нефтяная, рудная микробиология. Понимание механизма участия микроорганизмов имеет не только теоретическое значение, а в принципе может и должно быть использовано для регулирования их деятельности в ту или другую сторону интенсификации, если она полезна или, наоборот, подавления, если она вредна.

Микробиологическое выщелачивание металлов возникло как результат изучения деятельности автотрофных тионовых бактерий - окисления сульфидных минералов, закисного железа, различных форм серы и ее соединений - и установления путей интенсификации этой деятельности.

В 1922 году появилось первое сообщение о микробиологическом выщелачивании металлов при использовании не идентифицированных автотрофных бактерий и высказано предположение о возможной экономичности этого процесса для извлечения металлов из низкокачественных руд, но этой идеей пренебрегали более 45 лет. Первые установки по выщелачиванию металлов появились в Германии, Испании и других странах значительно раньше - в XVII-XIX веках, но в те годы не было известно об участии в этом процессе микроорганизмов, и поэтому, естественно, не могло быть и речи об их активном использовании. В 1947 году американские микробиологи А.Р. Колмер и М.Р. Хинкль выделили кислотолюбивые автотрофные тионовые бактерии *Thiobacillus ferrooxidans* (ныне *Acidithiobacillus ferrooxidans*). В 50-60-е годы прошлого века было изучено участие бактерий в окислении сульфидных минералов и руд, содержащих цветные металлы - здесь следует отметить большой вклад российских ученых С.И. Кузнецова, Н.Н. Ляликовой, М. В. Иванова, Г.И. Каравайко, С.И. Полькина.

В 1958 г. в США получен первый патент на выщелачивание цветных металлов при помощи бактерий *T. ferrooxidans*, реализованный в промышленных условиях при кучном выщелачивании меди в Бингамском каньоне.

В 1964 г. впервые были проведены опытно-промышленные испытания подземного выщелачивания меди с использованием микроорганизмов на Дегтярском руднике (Россия) (Голомзик А.И., Нагирняк Ф.И., Каравайко Г.И.) Таким образом, было положено начало научно-практическому использованию микроорганизмов в технологии переработки руд цветных металлов.

Исследования в области геологической микробиологии в были начаты в 1968 году в Институте микробиологии Республики Узбекистан. Основным направлением явилось бактериальное выщелачивание меди из отвалных сульфидных руд месторождения Кальмакыр, а в 1979 году в Институте биоорганической химии была создана отраслевая лаборатория. Целью данной лаборатории являлась разработка биотехнологии переработки труднообогатимых руд и концентратов Узбекистана [5].

Вопросы:

1. Дайте определение термину «биогидрометаллургия»?
2. Какие возможности появляются при использовании биогидрометаллургии?
3. Опишите основные исторические вехи формирования биогидрометаллургии?
4. Какие основы были заложены для развития биометаллургии в Узбекистане?
5. Какие перспективы заложены в развитии этой науки?
6. В формировании каких природных процессов участвуют микроорганизмы?

1.2. Промышленное использование микроорганизмов

Промышленное использование микроорганизмов предполагает знание условий жизнедеятельности микроорганизмов и умение культивировать их, т.е. выращивать в искусственных условиях, направляя их деятельность на выработку того или иного ценного продукта. Для освоения культивирования микроорганизмов большое значение имело учение об их росте и развитии, разработанное известными учеными В.Н. Шапошниковым, Н.Д. Иерусалимским, М.И. Ивановым, С.И. Егоровым, Г.И. Каравайко, В.А. Работновой, М.Г. Сагдиевой и другими.

В настоящее время освоено искусственное выращивание микроорганизмов всех основных типов (вирусов, бактерий, актиномицетов,

грибов, дрожжей, простейших) и получение с их помощью более 100 продуктов. В хлебопекарной, пивоваренной и ряде других отраслей промышленности микробиологическая технология является основой производства. В 1966 году ряд разрозненных предприятий микробиологического профиля был выделен в самостоятельную и быстро развивающуюся отрасль – микробиологическую промышленность. Эта отрасль включает производство кормовых дрожжей, белков, витаминных концентратов, аминокислот, ферментов, антибиотиков немедицинского назначения, некоторых витаминов, бактериальных средств защиты растений и других ценных продуктов. Для становления и развития микробиологической технологии большое значение имели работы П.И. Николаева, Г.К. Скрыбина, Н.Д. Иерусалимского.

В процессе развития промышленности наблюдается не только рост объемов производства, но и изменение структуры продуктов, получаемых с применением микроорганизмов. В стадии разработки и внедрения находится микробиологическая технология производства 90 видов продукции. В настоящее время биотехнология объединена со многими естественнонаучными дисциплинами (рис. 1.1).

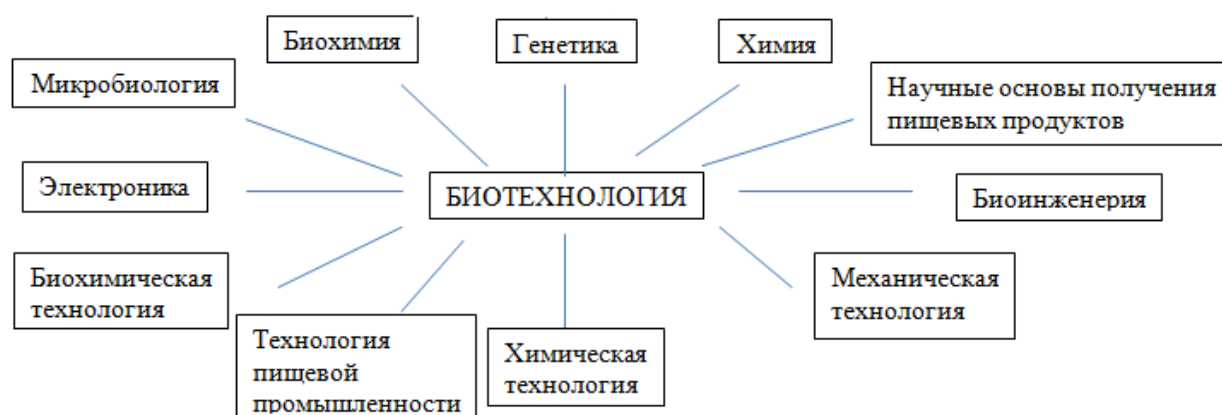


Рис.1.1. Связь биотехнологии с другими научными дисциплинами.

В принципе микроорганизмы могут вырабатывать практически любые известные вещества, а быстро развивающиеся методы генной инженерии позволяют влиять на интенсивность этих процессов. По оценкам физико-

химиков академиков Н.Н. Семенова и И.В. Петрянова-Соколова, живая клетка "безмерно превосходит любой завод необыкновенной слаженностью процессов, ювелирной точностью результатов, экономичностью и рациональностью". Представляет интерес как получение при помощи микроорганизмов определенных целевых продуктов (антибиотиков, аминокислот, лимонной кислоты), так и использование всей биомассы микроорганизмов (кормовые дрожжи) или отдельных ее компонентов (белков, жиров). Так, микробный белок пытаются использовать для получения волокон и пленок, близких к натуральному шелку и шерсти, для улучшения свойств искусственного каучука, для повышения прочности бетона. Изучается возможность использования микробного жира в технических целях вместо пищевых растительных масел.

В последнее время возрос интерес к биотехнологии и в ряде новых отраслей, в том числе в тяжелой промышленности: среди них качественная металлургия, химия и машиностроение, нефтеперерабатывающая и авиационная промышленность. Видимо, все это свидетельствует о своеобразной "биологизации" производства, являющейся одним из важнейших направлений научно-технического прогресса [3].

В свете изложенного проникновение микробиологической технологии в горнометаллургическую промышленность представляется закономерным, и по оценкам ряда крупных ученых - А.А. Баева, Б.Н. Ласкорина, Ю.А. Овчинникова, А.С. Садыкова, Г.А. Заварзина, М.И. Иванова, Г.И. Каравайко, М.Г.Сагдиевой и других, данное направление является весьма перспективным [6].

1.3. Значение микробиологических знаний в практической деятельности специалистов горно-геологического профиля

Использование микробиологической технологии при добыче и переработке полезных ископаемых требует участия специалистов разного

профиля: микробиологов, технологов, химиков, металлургов-горняков, геологов, гидрогеологов, поскольку чрезвычайно широк круг решаемых при этом теоретических и технологических вопросов. Залог успешного развития направления в комплексном подходе, заключающемся, однако не только в привлечении комплекса специалистов, но и в овладении ведущими специалистами отрасли (горняками, геологами, гидрогеологами) комплексом необходимых знаний, в том числе и микробиологических. При проведении комплексных работ, принципиально различный подход специалистов к одному и тому же объекту исследований, например, горняки рассматривают жизнедеятельность микроорганизмов лишь как один из многих факторов, влияющих на сложные процессы в месторождениях, микробиологи же часто рассматривают горные выработки, руды, рудничные воды лишь как среду обитания микроорганизмов, может приводить к взаимному непониманию и вследствие этого низкой эффективности совместных усилий.

В статье "Биотехнология: канун взлета" приведены материалы за активное распространение специальных знаний – "биотехнологический всеобуч", поскольку "биологизация производства – это новый уровень требований к персоналу". Во многих отраслях, где микробиологическая технология уже завоевала более или менее прочные позиции, ведущими специалистами являются инженеры по биотехнике или инженеры-биотехнологи. Пока это в основном обычные инженеры определенного профиля, но с несколько более широким образованием, имеющие знания в области биологии, что позволяет им применять в своей области техники на практике достижения микробиологии, биохимии и других биологических наук. В некоторых отраслях уже начата подготовка специалистов именно по биотехнологии [7].

Для развития и внедрения геотехнологических методов в Навоийском государственном горном институте ведется подготовка специалистов-геотехнологов, владеющих не только науками горно-геологического, но и физико-химико-биологического цикла. Для развития микробиологических

методов в геотехнологии эти специалисты должны обладать и определенными микробиологическими знаниями.

Как видно из изложенного в разделе 1.1, незнание микробиологических аспектов в геологии, гидрогеологии, геохимии, обедняет представление о природных и органогенных процессах, а иногда и искажает его. Правильные представления о микрофлоре месторождений полезных ископаемых, ее преобразующей деятельности, зависимости направления и интенсивности этой деятельности от комплекса природных факторов на месторождении помогает понять условия формирования и перестроения месторождений, пути миграции рудных веществ, пути формирования химического состава подземных вод. Эти знания, в свою очередь, помогают поднять на новый уровень научные основы поисков полезных ископаемых, правильно оценивать условия сохранности месторождений и добытых руд, зависимость ее от способов разработки и темпов отработки месторождений, проводить разведку с учетом последующего способа разработки, и, наконец, непосредственно использовать микробиологические методы при добыче и переработке полезных ископаемых.

Внедрение новых прогрессивных методов будет способствовать ускорению решения задач, поставленных в директивных документах партии и правительства по укреплению сырьевой базы, повышению эффективности производства, комплексному и экономному освоению минерально-сырьевых ресурсов, рационализации природопользования.

Таким образом, сейчас не только геотехнологам, но и специалистам других областей геологии и горной науки необходимы представления о микроорганизмах - обитателях месторождений полезных ископаемых и подземных вод, их морфологии, физиологии, принципах культивирования, управлении их жизнедеятельностью и других. Материал далее излагается в расчете на студентов-геотехнологов применительно к использованию микробиологических методов в геотехнологии. Однако частично материал

может быть полезен горнякам, геологам и другим специалистам, интересующимся микробиологическими методами [7].

Вопросы:

1. Каким образом сформировалось учение о микробиологическом выщелачивании?
2. Роль микроорганизмов в формировании ореола полезных ископаемых?
3. В каких геологических процессах формирования месторождений полезных ископаемых принимают участие микроорганизмы?
4. С какими естественнонаучными дисциплинами связана биотехнология?
5. Какое значение имеют микробиологические знания для практической деятельности специалистов горно-геологического профиля?

Глава II

ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О МИКРООРГАНИЗМАХ

Микроорганизмы можно определить как живые существа исключительно малой величины и относительно простого строения. Размеры их составляют от долей микрон до нескольких микрон. О ничтожности размеров микроорганизмов дает представление следующий факт: в 1 г их массы может находиться 10^{12} индивидуальных организмов. Микроорганизмы в основном существуют как одиночные клетки или относительно неорганизованные многоклеточные организмы, не обладающие способностью регулировать свою температуру. Даже наиболее простые из них устроены, чрезвычайно сложно; простота их строения лишь относительна и проявляется при сравнении с более сложными живыми организмами. Несмотря на малые размеры, все микроорганизмы в совокупности имеют большой удельный вес в живой природе. Их общая масса значительно превосходит массу мира животных (рис. 2.1).

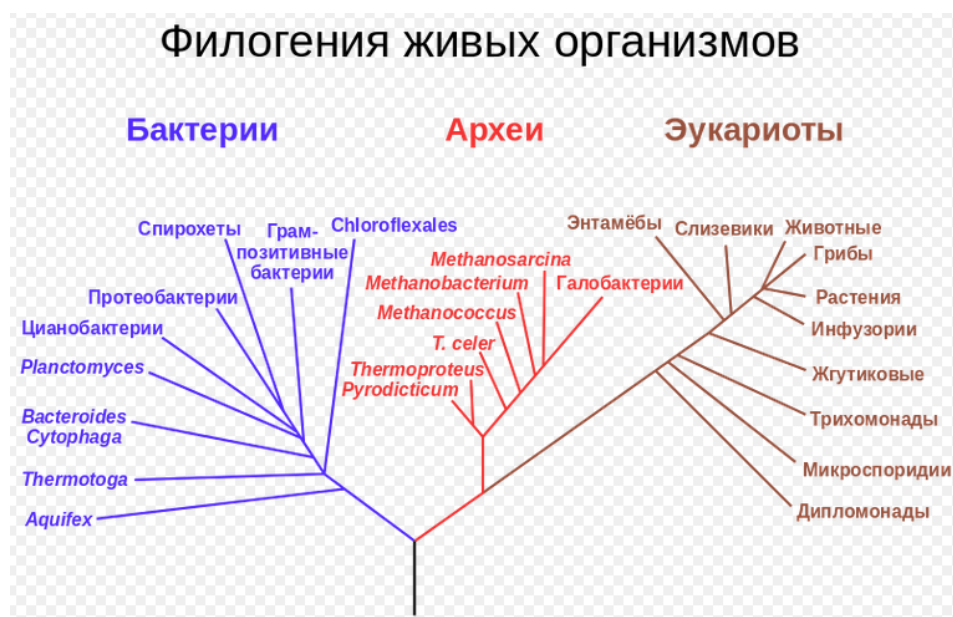


Рис. 2.1. Эволюционная схема связи живых организмов

друг с другом.

Разные микроорганизмы находятся в очень тесных и сложных взаимоотношениях друг с другом, с растениями, животными, человеком; в одних случаях это могут быть отношения симбиоза, в других - антагонизма. По отношению к человеку микроорганизмы разделяют на вредные (болезнетворные) и полезные. Болезнетворные микроорганизмы изучает санитарная микробиология, медицина и ветеринария.

Существует два вида систематики микроорганизмов: филогенетическая или естественная, основанная на объединении родственных форм, связанных общностью происхождения, и искусственная. Пока из-за недостаточности данных применяют в основном искусственную систематику, используя для практических целей специально издаваемые определители.

Основная единица в систематике - это штамм - культура, развившаяся из одной клетки. Штаммы объединяют в виды (лат. *Species*), виды в роды (лат. *genes*, множ. число *genera*), роды - в семейства (латинское название оканчивается на -*aceae*), семейства могут быть объединены в порядки(-*ales*), а порядки в классы (-*mycetes*).

В горно-геологической литературе чаще всего приводят бинарные наименования микроорганизмов - родовое и видовое. Например, *Acidithiobacillus ferrooxidans*- первое слово в названии обозначает род, второе - вид. Родовое название часто приводят сокращенное - вместо *Acidithiobacillus* -А Или Ас.

Для идентификации микроорганизмов используют совокупность многих признаков: морфологических и цитологических (форма и размеры клеток, соединение клеток, подвижность, количество и расположение жгутиков, образование спор, капсул и т.д.), культуральных (форма, размеры, цвет, структура колоний, особенности роста на жидких питательных средах) и физиолого-биохимических (источники углерода, образование газов, отношение к кислороду, температурным условиям, минерализации и т.д.) [8].

2.1. Типы микроорганизмов

По строению клетки микроорганизмы делят на низшие - прокариоты - (к ним относят бактерии) и высшие - эукариоты (к ним относят грибы, водоросли, простейшие). Не имеют клеточного строения вирусы.

Бактерии. Наиболее типичные из них - это одиночные клетки, способные к самостоятельному росту. Есть и многоклеточные бактерии. Самые распространенные формы бактерий показаны на рис.2.1.1.

Это шаровидные бактерии - кокки 1-6, палочковидные или палочки 7-11, просто изогнутые палочки, вибрионы – 12, и длинные спирали с большим или меньшим числом завитков - спириллы - 6 и спирохеты -14. Распространены также нитчатые формы - нити 16, расчлененные или не расчлененные на отдельные клетки. Существуют палочковидные формы с одним (17) или несколькими жгутиками на одном конце – 18, или наличием жгутиков на обоих концах – амфитрихи (19), а также с жгутиками по всему периметру клетки – перитрихи (20).

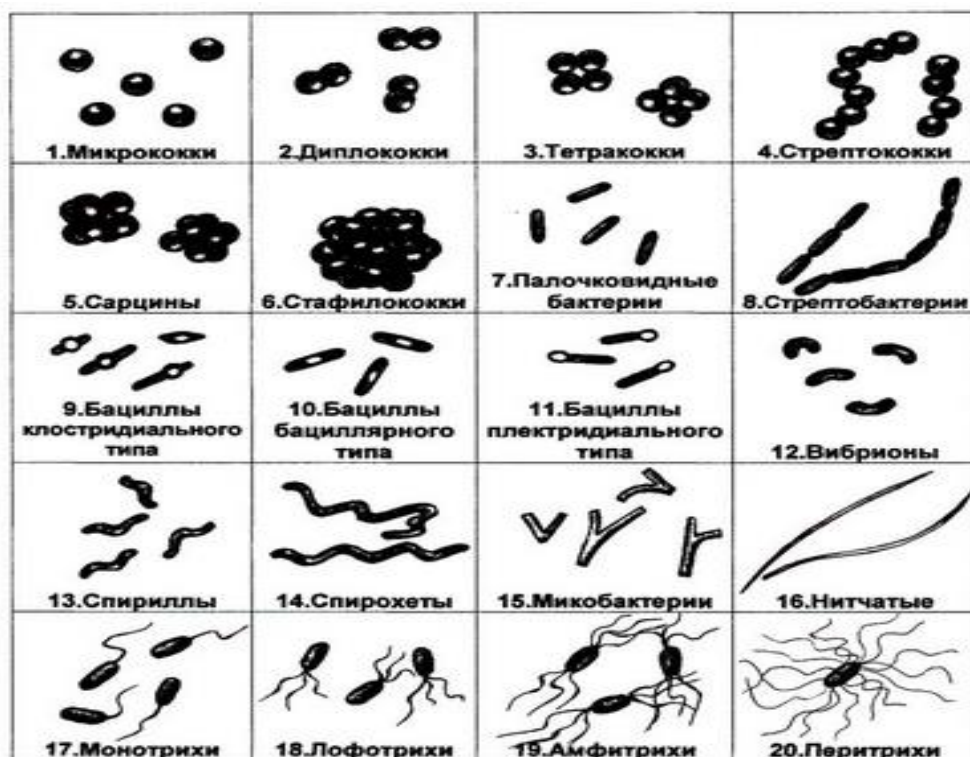


Рис.2.1.1. Различные формы бактерий

За последнее время открыты новые формы: в виде тончайших нитей с

почками на конце, звездчатые, напоминающие початок кукурузы и др. Линейные размеры бактерий 0,3-4 мкм (диаметр или ширина) x 0,5 - 20 + 30 мкм (длина). Размеры бактерий в среднем значительно меньше, чем размеры эукариотических микроорганизмов.

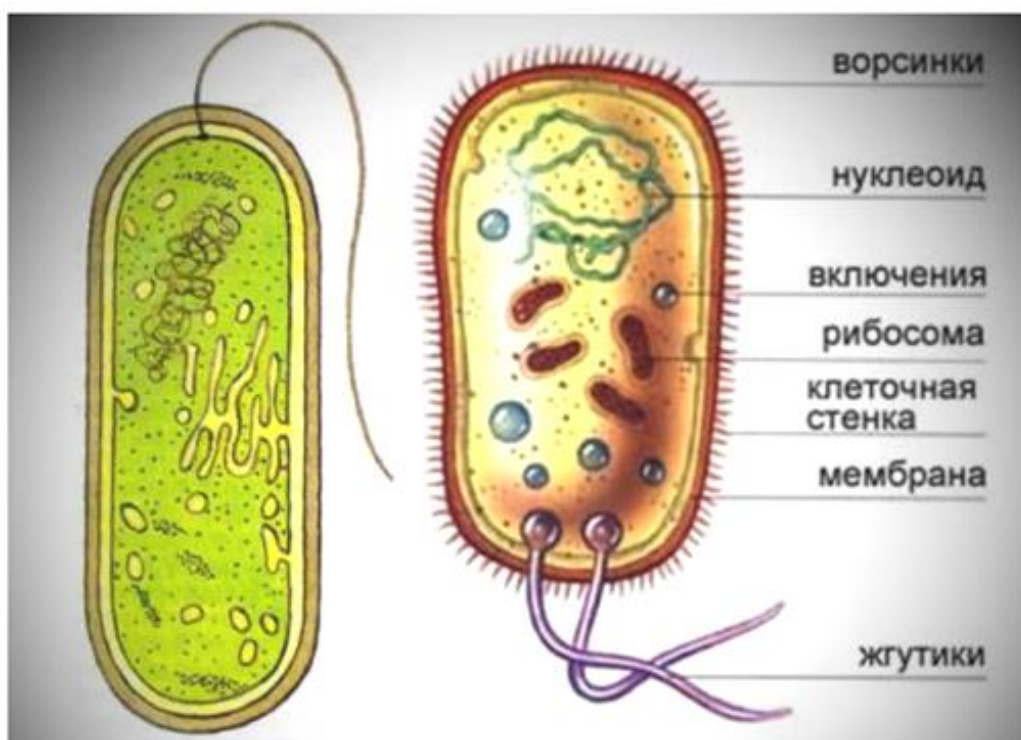


Рис. 2.1.2. Строение бактериальной клетки.

Строение бактериальной (прокариотической) клетки схематически представлено на рис. 2.1.2. Клетки бактерий обычно одеты плотной оболочкой - это клеточная стенка. Она придает клетке постоянную форму и представляет собой как бы ее скелет. Клеточная стенка составляет около 20% сухого веса клетки, толщина ее 0,01-0,04 мкм. Клеточная стенка достаточно рыхлая, чтобы пропускать в клетку питательные вещества и выпускать наружу продукты обмена.

Существуют и бактерии, не имеющие клеточной стенки – микоплазмы (рис. 2.1.3). Их клетки пластичны и легко деформируются. Некоторые бактерии имеют на поверхности выросты (пили или простеки), обычно обеспечивающие их способность к адгезии.

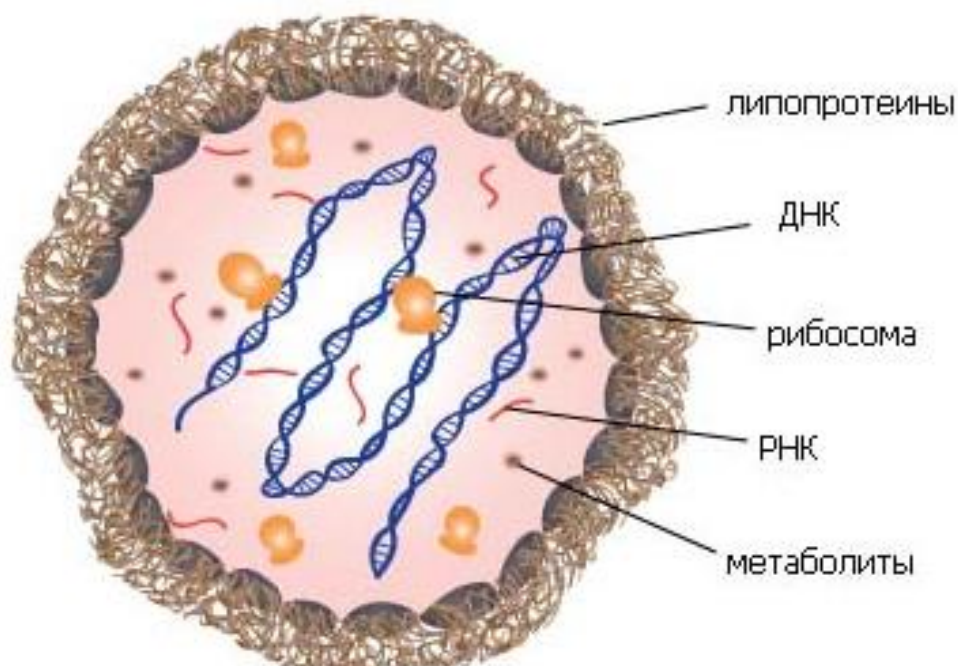


Рис.2.1.3. Структурное строение микоплазмы

Клетки бактерий заполнены цитоплазмой. Слой цитоплазмы, прилегающий к клеточной стенке, уплотнен и носит название цитоплазматической мембраны. Мембрана составляет несколько процентов сухого веса клеток, толщина ее около $80\text{\AA}$. Это очень важная часть клетки - она обладает избирательной проницаемостью и регулирует поступление веществ в клетку. Ее называют осмотическим барьером клетки. В цитоплазме помещаются обязательные органы клетки (органеллы) и различные включения (резервные вещества или отходы жизнедеятельности). В центральной части клетки локализовано ядерное вещество, состоящее из дезоксирибонуклеиновых кислот (ДНК) и являющееся носителем наследственности. Ядерное вещество не ограничено оболочкой и не является оформленным органом.

Многие бактерии способны активно передвигаться. Типичный орган движения - жгутик, отходящий от плотного тельца в цитоплазме. Бактерия может иметь один жгутик, пучок жгутиков на одном или обоих концах тела, они могут быть расположены и на всей поверхности тела. Жгутики имеют толщину около $0,01\text{ мкм}$, а длина их может во много раз превосходить длину

тела. Бактерии имеют жгутики только в молодом возрасте, а потом сбрасывают их. Сброшенные жгутики часто склеиваются в пучки, напоминающие косы. По химическому составу жгутики являются белковыми нитями. Бактерии, имеющие жгутики, развивают скорость до 50 мкм/с. Клетки, потерявшие жгутики, теряют подвижность. Однако некоторые бактерии, вовсе не имеющие жгутиков, могут двигаться, скользить по твердой поверхности, хотя и со значительно меньшей скоростью, около 5 мкм/с. Некоторые бактерии способны к змеевидному сокращению тела и обладают вращательно-поступательным движением (спирохеты).

Бактерии размножаются в основном делением. Растущие клетки увеличивались в объеме. По мере роста клеточная стенка и клеточная мембрана растягиваются и при этом, они начинают втягиваться внутрь до тех пор пока не встретятся в центре. В то же время ядерный материал удваивается. Клетка приобретает гантелеобразную форму с перетяжкой на месте будущей стенки. Цитоплазма и ядерный материал распределяются поровну между двумя клетками, причем между материнской и дочерней клеткой не имеется никаких различий.

Основу строения грибов, водорослей и простейших составляет, как уже указывалось, эукариотическая клетка, которая значительно сложнее прокариотической. В частности, эукариотическая клетка имеет ряд мембранных систем (эндоплазматический ретикулум, митохондрии и др.), ядро ее окружено ядерной мембраной, в ней проявляется направленное движение внутренних компонентов.

Грибы. В основном свободно живущие организмы, но некоторые паразитируют на животных, многие являются вредителями растений. При повышенной влажности грибы могут вызывать порчу пищевых продуктов, бумаги, стройматериалов. Грибы - неподвижные организмы, состоят они из длинных нитевидных ядерных клеток - гиф, которые могут сильно разветвляться и разрастаться во все стороны. Диаметр гиф 4-20 мкм. Строение грибной гифы представлено на рис. 2.1.4.

Ядра грибов не заключены в определенные клетки, клеточные перегородки необязательны; при этом, если и имеются перегородки, то у большинства видов в них есть пора, через которые цитоплазма и ядро могут переходить из клетки в клетку. Всю совокупность гиф называют мицелием. Мицелий на твердой среде может давать зону роста от 2 мм до 2 м и даже более в зависимости от вида гриба и особенностей среды.

По внешнему виду колония грибов бывают пушистые, нитевидные, паутинообразные, ватоподобные, порошкообразные. Молодые колонии - белые или сероватые. По мере развития они приобретают зеленую, желтую, черную или другую окраску. У грибов много способов размножения: спорообразование, почкообразование, распад гиф на отдельные клетки и др.

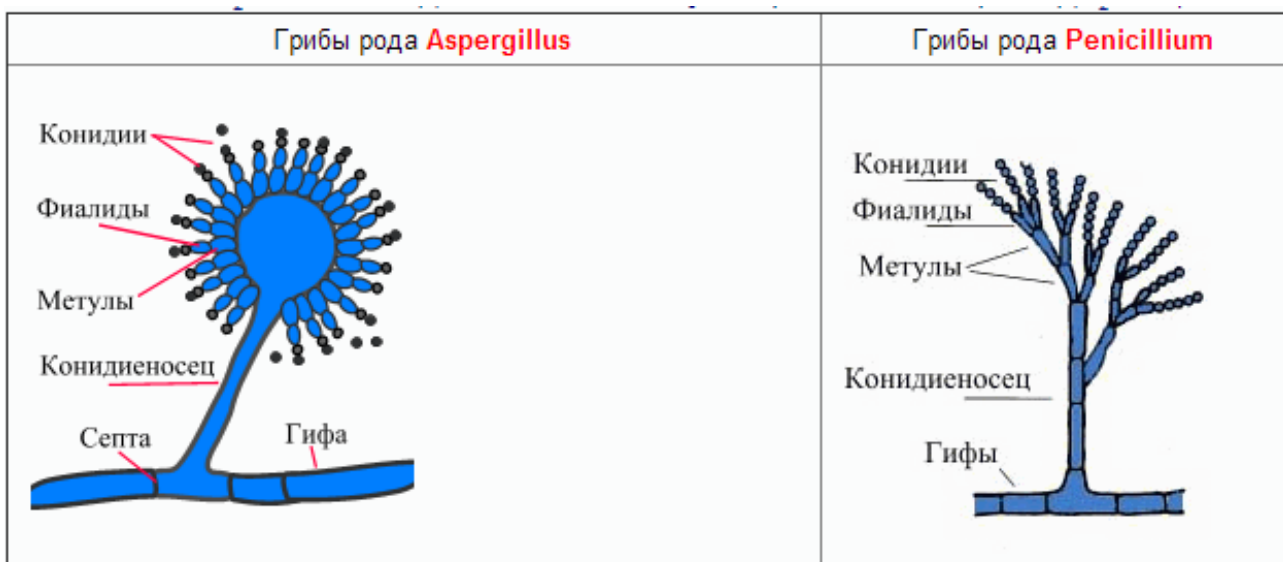


Рис. 2.1.4.Строение грибной гифы.

Для грибов типичен рост за счет удлинения гифы, при этом более старые участки перестают активно поглощать питательные вещества и постепенно отмирают. У большинства грибов к росту способна любая часть мицелия, достаточно маленького кусочка для возникновения нового организма.

Дрожжи. Клетки имеют эллипсоидальной или почти сферической формы размером (3-5)х(8-15)мкм, могут образовывать и гифы но более короткие, чем у мицелиальных грибов. Размножаются почкованием или

делением (как бактерии). В первом случае на дрожжевой клетке образуется небольшая выпуклость - почка. При этом материнское ядро увеличивается и мигрирует в направлении почки, ядерная мембрана перетягивает ядро пополам, затем между почкой и материнской клеткой формируются клеточная мембрана и клеточная стенка, и почка отшнуровывается (рис. 2.1.5).

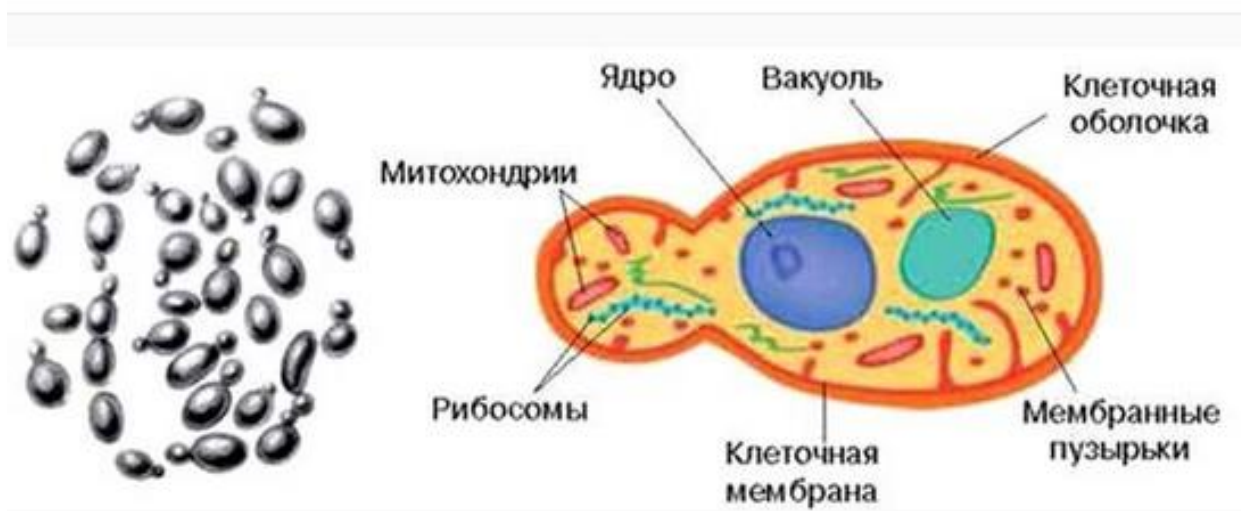


Рис. 2.1.5. Строение клетки дрожжевых организмов.

Актиномицеты. Развиваются в виде мицелия и этим морфологически напоминают грибы (рис. 2.1.6). Размножаются спорами или фрагментацией мицелия. По целому ряду признаков (размеры их значительно меньше грибов диаметр гиф 0,5-1,4 мкм; ядерный материал не окружен ядерной мембраной и т.д.) они ближе к прокариотам - бактериям.

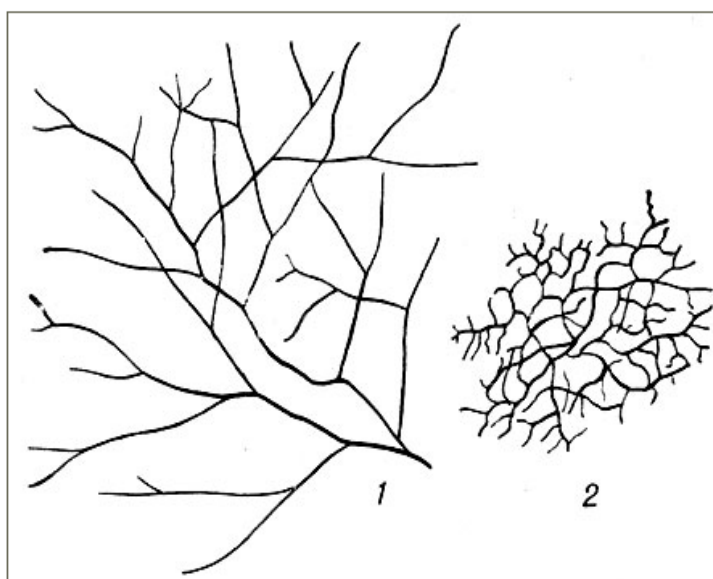


Рис. 2.1.6. Строение мицелия актиномицетов (5-суточная культура на синтетической среде):

1. *Actinomyces albus* (длинные, редко ветвящиеся нити);
2. *Actinomyces auriefaciens* (короткие, сильно искривленные и часто ветвящиеся нити).

Водоросли. Существуют разные формы - одноклеточные, многоядерные, многоклеточные. Многие одноклеточные подвижны благодаря наличию жгутиков. В природе встречаются свободно живущие в симбиозе с другими организмами. Наиболее общее свойство водорослей, роднящее их с растениями - это их способность к фотосинтезу (рис. 2.1.7). Но встречаются и нефотосинтезирующие - бесцветные водоросли, или лейкоциты. Сине-зеленые водоросли сейчас относят к цианобактериям.



Нитчатые
водоросли
Spirogyra



Цианобактерия
*Anabaena
spiroides*

Рис. 2.1.7. Нитчатые фотосинтезирующие водоросли и цианобактерия.

Простейшие не обладают фотосинтетической активностью, напоминают низших животных. Известны разнообразные простейшие организмы: жгутиковые, амeboидные и др. Некоторые простейшие имеют довольно сложный жизненный цикл. Инфузории представляют собой вершину биологической дифференциации на клеточном уровне (рис. 2.1.8).

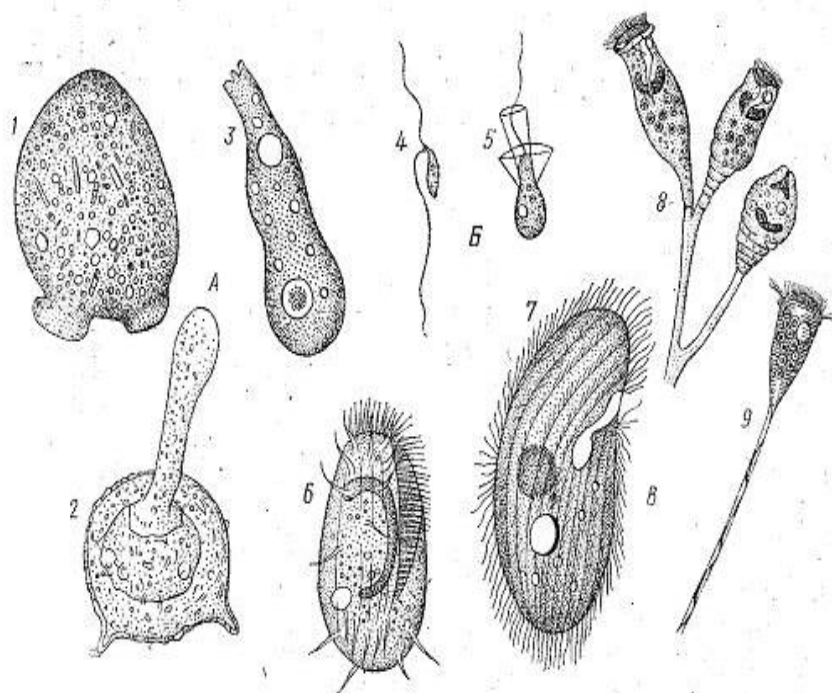


Рис. 2.1.8.
Представители различных классов простейших.
А-саркодовые: 1-*Pelomyxa polistris*, 2-*Centropixis aculeate*, 3-*Amoeba limax*.
Б-жгутиковые: 4-*Bodo putrinus*, 5-*Diplosiga socialis*.
В-инфузории: 6-*Euplotes shorn*, 7-*Colpidium colpoda*, 8-*Epistilis plicatilis*, 9-*Vorticella convallaria*.

Некоторые простейшие питаются другими микроорганизмами, например, амeбы поедают бактерии.

Вирусы, самые мелкие микроорганизмы. Не имеют клеточного строения. Это шаровидные или палочковидные тельца размером десятые и сотые доли микрон, или 10-300 нм. Вирусы являются внутриклеточными паразитами животных, насекомых, растений и других микроорганизмов. Вирусы, паразитирующие на бактериях, называются бактериофагами. Бактериофаги специфичны к виду бактерии-хозяина, который они поражают.

Вирусы не содержат воды и сами по себе не способны синтезировать нужные для жизни вещества. Они просты по химическому строению. Их структурные единицы - вирионы - состоят из рибонуклеиновой кислоты - РНК (часто лишь из одной молекулы), заключенной в белковую оболочку (рис.2.1.9).

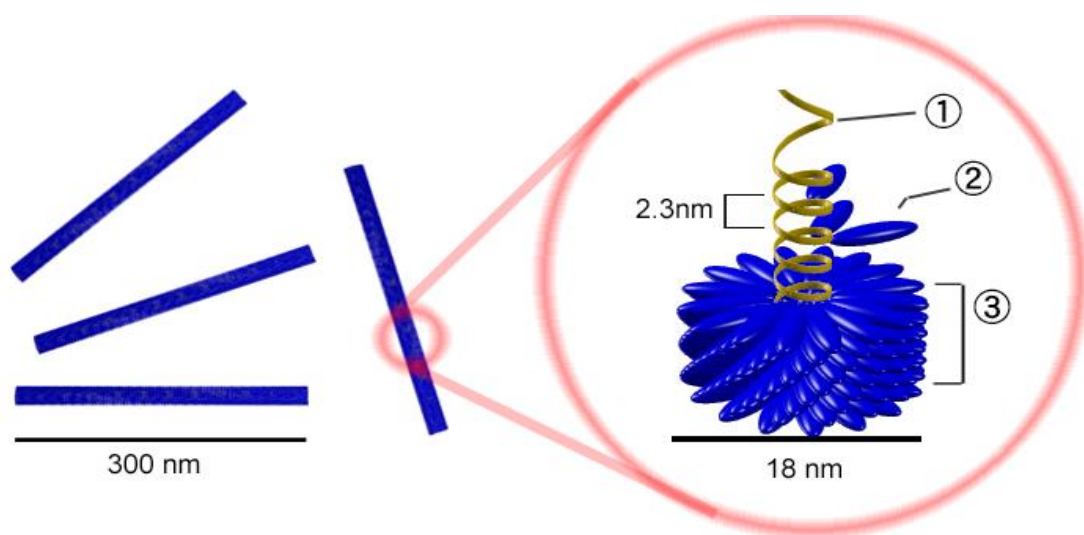


Рис. 2.1.9. Палочковидный вирион вируса табачной мозаики. Цифрами обозначены (1) РНК геном вируса, (2) капсомер, состоящий всего из одного протомера, (3) зрелый участок капсида.

Размножаются и проходят цикл развития только в организме восприимчивого хозяина, внутри его клеток. При этом вирус заставляет клетку хозяина синтезировать новые вирусы, что часто приводит к повреждению клетки хозяина или даже ее смерти. Происходит это следующим образом: вирус адсорбируется на клетке-хозяине, проникает через клеточную стенку, сбрасывает белковую оболочку, высвобождая вирусную РНК. При этом в клетке-хозяине подавляются необходимые ей жизненные процессы, и весь обмен веществ направляется по пути образования необходимых вирусу компонентов. В определенный момент клетка-хозяин разрывается, освобождая вновь образовавшиеся вирусы [9].

Вопросы:

1. Дайте характеристику филогении микроорганизмов?
2. Опишите морфологическое строение бактерий?
3. По каким признакам были выделены вирусы?
4. Дайте определение грибам?
5. Опишите строение водорослей?

2.2.Условия жизнедеятельности микроорганизмов и особенности их обмена веществ

Для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов, как и для других живых существ, необходимы источник энергии, питательные вещества и определенное сочетание условий внешней среды (температуры, давления и др.).

Микроорганизмы используют энергию окисления каких-либо веществ-компонентов среды; для жизни некоторых из них, называемых фототрофами, необходима световая энергия. Клетки микроорганизмов усваивают энергию, запасают ее и по мере необходимости расходуют на свои нужды - транспортировку веществ, ростовые процессы.

Питательные вещества необходимы для построения веществ тела. Все микроорганизмы, кроме вирусов, на 80% состоят из воды; большую часть сухого веса (у бактерий 40-50%) составляют белки, на втором месте (у бактерий 13-25%) - нуклеиновые кислоты. Важнейшие необходимые микроорганизмам элементы - это углерод, кислород, азот, водород, фосфор, содержание их в бактериальной клетке соответственно 50, 20, 10-15, 10, 2-6%. В значительных количествах в клетках обнаруживаются сера, кальций, калий, магний. Многие элементы нужны микроорганизмам в очень маленьких количествах - это микроэлементы (медь, цинк, кобальт, ванадий и др.).

Предложена классификация микроорганизмов по способу питания (табл. 2.2.1), принимающая во внимание три важнейших признака: источник энергии, вещество-донор электронов для живой клетки и вещество-источник углерода. Всем возможным способам питания, образованным комбинациями приведенных в таблице терминов, соответствуют реально существующие микроорганизмы. Пример такого обозначения способа питания - хемолитоавтотрофный организм.

Таблица 2.2.1.

Классификация микроорганизмов по способу питания

Признак	Способ питания	Примечания
Источник энергии: Живой организм Химическая реакция Фотохимическая реакция	Паратрофия Хемотрофия Фототрофия	1. греч. trophe- питание
Донор электрона: Неорганические вещества Органические вещества	Литотрофия Органотрофия	2. Микроорганизмы, использующие органические вещества отмерших организмов называются сапрофиты
Источник углерода для построения клеток Углекислота Органические вещества	Автотрофия Гетеротрофия	

В целом, мир микроорганизмов чрезвычайно разнообразен по источникам питания. Огромным разнообразием форм отличаются гетеротрофные организмы - от нуждающихся в сложнейших органических веществах (витаминах, компонентах нуклеиновых кислот) до форм с простейшими потребностями, близкими к автотрофам.

Микроорганизмы могут использовать любые природные органические вещества растительного и животного происхождения, а также искусственно синтезированные вещества, не встречающиеся в природе. Существуют также формы микроорганизмов, использующие смешанный способ питания, например, могущие использовать органические вещества и обходиться только минеральным питанием, покрывая все потребности в углероде исключительно за счет углекислоты - их называют миксотрофными, или миксотрофами.

Если взять достаточно широкий диапазон значений какого-либо параметра, то в нем можно выделить три кардинальные точки (рис. 2.2.1): оптимальное, максимальное и минимальное значение параметра. При оптимальном значении все физиолого-биохимические процессы в организме протекают наиболее активно. Максимальное (минимальное) - наибольшее (наименьшее) значение параметра, при котором еще протекает нормальная

жизнедеятельность организма, но с незначительной активностью, т.е. обмен веществ совершается с малой скоростью. За пределами максимального и минимального значений находятся летальные (смертельные) значения параметра.

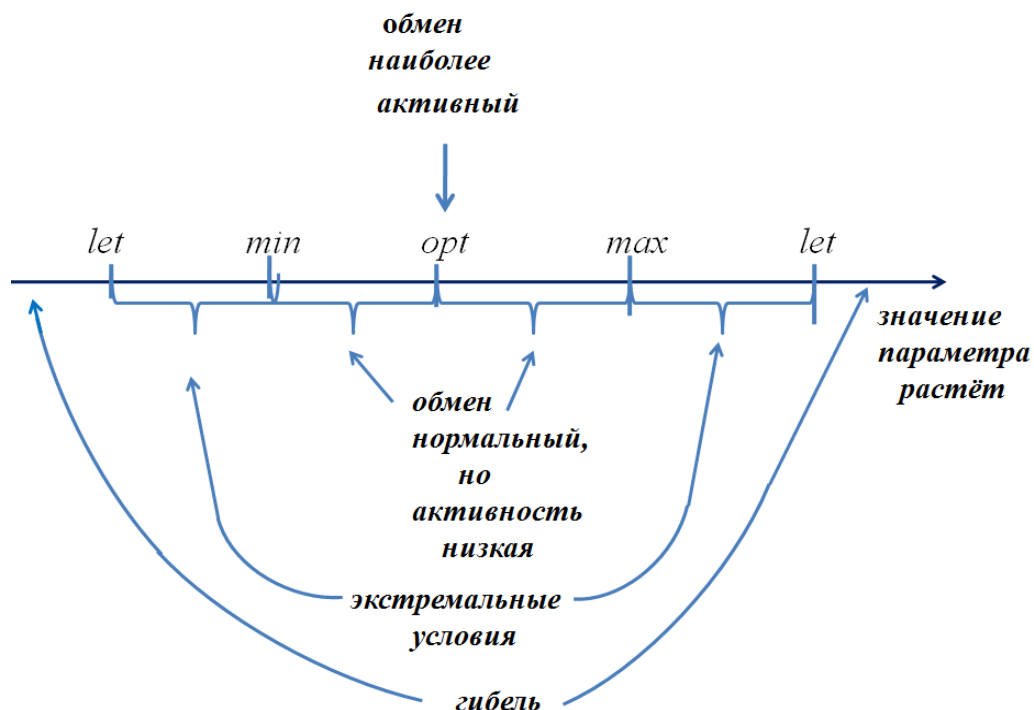


Рис. 2.2.1.
Важнейшие значения параметров среды обитания

Области между низкими летальным и минимальным и максимальным и верхним летальным значениями параметров называются областями экстремальных условий. В экстремальной зоне активная жизнь организма частично или полностью прекращается, но организм сохраняет способность вернуться к нормальной жизнедеятельности при уменьшении уровня параметра ниже максимального или соответственно при увеличении его выше минимального значения.

Особенностью всех живых организмов является постоянный обмен с внешней средой - поглощение питательных веществ, превращение их в другие вещества, выделение ненужных веществ - отходов жизнедеятельности. Существует два основных направления обмена веществ: конструктивные процессы - построение составных частей клетки из веществ среды и энергетические процессы, поставляющие энергию, необходимую для конструктивных, ростовых процессов. Оба направления обмена связаны

между собой теснейшим образом.

Всю совокупность обменных процессов в организме называют метаболизмом, вещества среды, подвергающиеся превращениям - субстратами, а всевозможные вещества, возникающие в процессе обмена - метаболитами.

Микроорганизмы в природе постоянно находятся в резко меняющихся условиях - изменяются влажность, температура, освещение концентрации огромного количества окружающих веществ. В процессе эволюции у микроорганизмов выработались пути приспособления к неблагоприятным условиям.

При наступлении неблагоприятных условий жизнедеятельность микроорганизмов может замедляться на длительные сроки, а при условиях, допускающих хотя бы слабую жизнедеятельность, обмен веществ возобновляется. Некоторые бактерии способны в стадии покоя образовывать споры, обладающие чрезвычайной устойчивостью - они переносят высушивание, высокие температуры вплоть до длительного кипячения. Другое направление приспособления - это наличие у микроорганизмов приспособительного обмена, т.е. способности активно изменять некоторые параметры среды в зависимости от своих потребностей [7].

2.3. Важнейшие параметры среды обитания, влияющие на жизнедеятельность микроорганизмов

Влажность. Для жизни бактерий содержание воды должно быть не менее 20%; грибы более устойчивы к условиям затрудненного водоснабжения и обычно могут расти, если содержание воды чуть выше 12%. Бактериям необходима капельножидкая вода; грибы могут расти на твердых поверхностях во влажной атмосфере. Существуют и микроорганизмы, способные развиваться при очень незначительном содержании влаги в среде (даже 1% и менее) – это ксерофиты.

Такие микроорганизмы обнаружены в песчаных почвах Сахары, засушливых почвах высокогорных пустынь, в Антарктике.

Для жизни микроорганизмов очень важны концентрации растворенных веществ. Микроорганизмы, как правило, не могут развиваться в дистиллированной воде и при слишком высоких концентрациях растворенных веществ. Нарушение осмотического давления в клетках приводит в первом случае к их разбуханию (явление плазмолиза), во втором – к обезвоживанию (обычно при концентрации в среде 3-5% соли или 70-80% сахаров). В то же время в природе встречаются так называемые «осмофилы», приспособившиеся к перенесению высокого осмотического давления.

Концентрация питательных веществ. Оптимальные концентрации разных питательных веществ, весьма различны. Так, требуемые концентрации источников углерода часто измеряются десятками граммов, азота - граммами, минеральных солей, содержащих фосфор, серу, кальций, магний и другие элементы, - от граммов до миллиграммов в литре среды; микроэлементы необходимы в следовых количествах.

Минерализация среды. Микроорганизмы в целом переносят минерализацию до 300 г/л - 30% суммарно, при этом дрожжи и мицелиальные грибы более устойчивы к высокому содержанию солей, чем бактерии. Известна большая группа галотолерантных (солеустойчивых) микроорганизмов, для которых концентрация соли становится экстремальной лишь при значении 15% и выше. Галофильные микроорганизмы (например, морские) обычно требуют солевого минимума не ниже 1%. По значению солевого оптимума различают три подгруппы галофилов: слабые (2-5%), умеренные (5-20%) и крайние (20-30%). Известны также облигатные галофилы или ультрагалофильные организмы, характеризующиеся высокими значениями не только солевого оптимума, но и солевого минимума. Например, для *Halobacterium* минимальная концентрация соли в среде 15%, оптимальная - 25-30%.

Концентрации других веществ. Некоторые вещества губительны для микроорганизмов даже в малых концентрациях, поскольку взаимодействуют с важными компонентами клетки, нарушая функции органов. Так, для многих видов микроорганизмов соли тяжелых металлов ядовиты уже в ничтожных концентрациях, измеряемых миллиграммами и долями миллиграммов в литре среды. Большое значение имеют также концентрации растворенных газов (кислорода, углекислого газа, метана и др.) и вообще газовый режим среды обитания.

Величина pH. Большинство микроорганизмов предпочитает нейтральную среду, но многие грибы тяготеют к слабокислой среде (pH порядка 4 и ниже). Слишком высокая кислотность, как и слишком низкая, обычно являются экстремальными факторами, но вместе с тем существуют кислотолюбивые и щелочелюбивые организмы. Так, бактерии *Acidithiobacillus thiooxidans* развиваются при pH, равном 1,0 и даже 0,5. Бактерии некоторых содовых озер, щелочных источников развиваются при значении pH, равном 11,0; сине-зелёная водоросль *Plectonema nostocorum* не прекращает рост даже при pH, равном 13,0

Температура. Для большинства микроорганизмов температурный максимум находится ниже 50°C, вместе с тем бактерии обнаружены в термальных источниках, где температура достигает 80-90°C. Глубокое охлаждение (даже жидким воздухом и жидким азотом) во многих случаях не является смертельным для микроорганизмов. Так, из толщи льда Центральной Антарктиды извлечены микроорганизмы, находившиеся в анабиозе 10-13 тыс. лет и сохранившие жизнеспособность. Обычно по температурному режиму микроорганизмы разделяют на психрофилы - предпочитают 0-20°C, мезофиллы – оптимум 25-35°C, максимум 42°C, умеренные термофилы – оптимум 42-55°C, термофилы – оптимум 55-65°C и экстремофилы – оптимум 65-80°C (реже 90°C и выше). Примеры термофилов: *Thermus aquaticus* - выделены из термальных источников Йеллоустоунского парка США, оптимальная температура 70°C, при 55°C растёт слабо; *Thermus flavus* обнаружен в горячих источниках Японии и на Камчатке,

оптимальная температура 70-76°C. Обнаружены также экстремальные термофилы, оптимальная температура для их развития составляет 90-110°C.

2.4. Кислород и окислительно-восстановительные условия

Большинству микроорганизмов кислород необходим - их называют аэробными, или аэробами. Аэробы при помощи кислорода осуществляют окислительные процессы (дыхание), являющиеся для их энергетическими. Анаэробные микроорганизмы осуществляют анаэробное дыхание, окисляя органические соединения за счет восстановления неорганических соединений, содержащих связанный кислород, углекислоты, сульфатов, нитратов, или осуществляют процесс брожения. При этом для строгих (облигатных) анаэробов свободный кислород токсичен. По кислородному режиму микроорганизмы можно разделить на четыре группы: строгие аэробы, микроаэрофилы, факультативные анаэробы (аэробы) и строгие анаэробы – группы расположены в порядке уменьшения потребности в кислороде. Степень аэробности водной среды характеризуют концентрацией растворенного кислорода или величиной окислительно-восстановительного потенциала E_h ; последняя характеристика полнее отражает окислительные условия в среде, так как учитывает не только кислород, но и другие окислители.

В микробиологии используют также показатель rH_2 , представляющий собой отрицательный десятичный логарифм концентрации молекулярного водорода; $rH_2 = -\log [H_2]$. Шкала значений rH_2 , отражающих степень аэробности: 0-42,6; при $rH_2 = 0$ раствор насыщен водородом – условия восстановительные; при $rH_2 = 42,6$ раствор насыщен кислородом – условия окислительные. Для строгих аэробов диапазон благоприятных значений rH_2 составляет 10-30; строгие анаэробы размножаются при rH_2 не более 5. Связь между E_h и rH_2 выражается зависимостью:

$$Eh = 0,029 (rH_2 - 2pH)$$

Давление. Микроорганизмы способны переносить значительное давление. Микроорганизмы, обитающие на больших глубинах, обычно не только переносят, но и предпочитают большие давления; их относят к группе барофилов. Так, из ила, залегающего в Филиппинской впадине Тихого океана на глубине более 10 тыс. м, при поддержании в экспериментах давления 100 МПа, бактерий выделено в 10-100 раз больше, чем в аналогичных экспериментах при атмосферном давлении. Барофильные бактерии найдены и в илах Курильско-Камчатской впадины. Своеобразный рекорд принадлежит *Bacillus subtilis*, споры прорастали и после воздействия на них в течение 20 мин давления 2000 МПа.

Лучистая энергия. Высокие дозы ультрафиолетовых лучей губительны для большинства микроорганизмов, поскольку вызывают химические изменения, повреждающие метку. Однако в клетках некоторых микроорганизмов, экологически связанных с дневной поверхностью, имеется механизм защиты от действия УФ и видимого излучения. Вместе с тем слабые дозы радиации могут вызывать у некоторых дрожжей, плесневых грибов, бактерий и сине-зеленых водорослей усиление роста и размножения. Воздействие на микроорганизмы ионизирующей радиации также может быть различным. Во всяком случае, значительные количества микроорганизмов обнаружены в водах радиоактивных источников, в урановых рудах и даже в воде ядерных реакторов. Следует учитывать, что при совместном действии разных экстремальных факторов, как это часто бывает в реальных условиях жизнедеятельности микроорганизмов, кардинальные значения параметров могут изменяться [7].

Вопросы:

1. Какие факторы действуют на жизнедеятельность микроорганизмов?
2. Как осуществляется классификация микроорганизмов?
3. Дайте характеристику прокариотам?
4. Охарактеризуйте строение бактерий?
5. Опишите строение микроскопических грибов?

Глава III

МИКРООРГАНИЗМЫ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ И ИХ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ

3.1. Общее представление о микрофлоре месторождений

Микроорганизмы в природе распространены повсеместно: в воде, воздухе, почве, в недрах Земли. Взаимодействие осадочных оболочек между собой и с поверхностными оболочками определяет основные пути движения и проникания микроорганизмов в земные недра. Нижняя граница проникания микроорганизмов, по-видимому, не определяется возрастом пород или глубиной их залегания. Жизнедеятельность микроорганизмов в подземных водах может быть ограничена температурным фактором, минерализацией. Непосредственная глубина проникания микроорганизмов, безусловно, неодинакова, на разных участках земной коры; по имеющимся данным она может достигать 4-5 км.

Общие представления об условиях жизнедеятельности микроорганизмов, их приспособительных способностях, о распространении их в природе позволяют легко допустить, что микроорганизмы обитают и в месторождениях полезных ископаемых. Так, источником энергии для них могут служить различные химические процессы, а в поверхностных горизонтах и свет. Питательные вещества представлены разнообразными минеральными, а в некоторых месторождениях и органическими веществами; при этом различные соединения присутствуют в водах в приемлемых концентрациях (например, в поровых растворах горных пород). В поверхностных и близких к ним зонах месторождений проходят воды, богатые растворенным кислородом, необходимым для развития аэробных организмов.

Микробиологическое обследование различных месторождений полезных ископаемых подтвердило наличие в них разнообразной

микробиологической жизни. В ряде месторождений руд цветных и редких металлов, серы, каменного угля и других микрофлора, т.е. основные виды микробиологических обитателей, описана довольно подробно. Микроорганизмы в месторождениях обычно находятся в весьма специфических условиях. Так, в месторождениях цветных и редких металлов – это наличие в водах относительно высоких концентраций металлов, губительных для многих и многих видов микроорганизмов; в нефтяных месторождениях – это специфический состав органических веществ, часто отсутствие кислорода.



Рис. 3.1.1. Основные процессы биотехнологии металлов.

Обычно развитие тех или иных видов микроорганизмов в месторождениях полезных ископаемых приурочено, как, впрочем, и везде в природе, к определенным экологическим нишам. На основании естественного местообитания микроорганизмов в горной промышленности появились направления горно-металлургических отраслей (рис. 3.1.1)

Многочисленные исследования месторождений сульфидсодержащих руд показали, что микроорганизмы населяют практически все экологические ниши. Так, диапазон значений pH, при которых они обнаружены, составляет от 0,5 до 10. При этом в каждом конкретном случае складывается определенный биогеоценоз, составной частью которого является совокупность микроорганизмов в их взаимосвязи между собой и другими живыми и неживыми компонентами. Ниже рассматриваются основные изученные группы микроорганизмов месторождений, причем главное внимание уделяется используемым, при добыче и переработке полезных ископаемых или перспективным с этой точки зрения.

3.2. Микроорганизмы, окисляющие соединения серы.

Тионовые бактерии

Микроорганизмы, окисляющие соединения серы, можно разбить на четыре группы (рис. 3.2.1):

- тионовые;
- серобактерии;
- фотосинтезирующие анаэробные бактерии;
- термофильные бактерии, осуществляющие процессы, подобные тионовым.

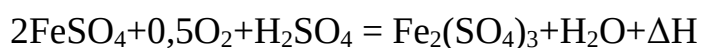
Из этих микроорганизмов специфичных для рудных месторождений, а также наиболее хорошо изучены и пока имеют наибольшее практическое значение тионовые бактерии.



Рис. 3.2.1. Круговорот серы в биосфере.

Тионовые бактерии представляют собой высокоспециализированную группу, они окисляют различные соединения серы: сульфидную серу, тиосульфаты, тетратионаты и другие, а также элементарную серу – обычно до сульфатов. Тионовые бактерии широко распространены в почвах, водах, горных породах. Они являются весьма характерными обитателями месторождений серных, сульфидных, угольных, урановых, золотосодержащие. Бактерии рода *Acidithiobacillus* (At.) представляют собой не спорообразующие мелкие палочки с одним полярным или несколькими жгутиками, обычно, весьма подвижные. Наиболее важные из них для практики выщелачивания являются строгими автотрофами и аэробами. Клетки тионовых бактерий обычно одиночны, но иногда соединены в пары или короткие цепочки. Они населяют практически все экологические ниши месторождений сульфидсодержащих руд. Весьма интересным и ценным для технологии свойством тионовых бактерий является их повышенная устойчивость к присутствию в среде обитания значительных количеств растворенных тяжелых металлов. Тионовые бактерии обычно мезофиллы, оптимальная температура 28-32°C, пределы 10-43°C.

Важнейший представитель рода *Acidithiobacillus ferrooxidans* впервые выделен в чистом виде в 1947 году А.Р. Колмером и М.Р. Хинклем из дренажных вод угольной шахты в Западной Виргинии и с тех пор обнаружен практически во всех обследованных сульфидсодержащих месторождениях России и за рубежом. Так, в государствах СНГ, этот вид микроорганизма был обнаружен в колчеданных месторождениях Среднего Урала, на Коунрадском и Джезказганском медных месторождениях, на месторождениях полиметаллических руд Алтая, Восточного Казахстана, Армении, в урановых и золоторудных месторождениях, в Подмосковном и Донецком угольных бассейнах, месторождениях серных руд, в месторождениях Узбекистана и др. Бактерии имеют сложную клеточную стенку, внешнюю слизистую капсулу и богаты внутриклеточными включениями. *At.ferrooxidans* может использовать энергию окисления практически всех известных сульфидных минералов, серы и ее восстановленных соединений, закисного железа, а так же Cu^{+} Sn^{+} Se^{+} UO_2 . Бактерии ацидофильны: летальное нижнее значение $pH = 0,3$ (pH внутри самих клеток 4,8-5,0), в щелочной среде погибают при $pH > 6$. Важная особенность - способность к окислению закисного железа в кислой среде:



При росте и развитии этих бактерий на среде с закисным железом, среда обычно быстро приобретает янтарный оттенок, переходящий в красно-коричневый за счет образования окисного железа. Солнечный свет тормозит развитие бактерий. Уф-лучи действуют на них губительно. Постоянным спутником бактерий *At. ferrooxidans* является организм *At.thiooxidans*, выделенный в чистом виде несколько раньше - в 1922 году С. А. Ваксманом и И.С. Иоффе. Эти бактерии относятся к ацидофильным, для них оптимальным pH является 2,5-3,5. Особенностью некоторых тионовых бактерий является миксотрофность. Среди них имеются облигатные и факультативные аэробы. Морфологически представляют собой мелкие

палочки примерно тех же размеров, что и автотрофные тионовые, некоторые почти кокковидны, могут быть безжгутиковыми и неподвижными.

Серобактерии. Это сборная группа бесцветных организмов, часто довольно сложных и разнообразных по строению, характерными особенностями которых являются развитие в присутствии сероводорода и способность откладывать внутри клеток капли серы. Серобактерии осуществляют реакцию окисления сероводорода до свободной серы: $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S}^\circ$. Откладываемые при этом в клетках капли серы хорошо различимы под микроскопом. При избытке сероводорода клетки бывают буквально заполнены каплями серы, а при его недостатке окисляют часть накопленной серы до серной кислоты: $\text{S}^\circ \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$. Две основные формы серобактерий - нитчатые и одноклеточные.

Нитчатые серобактерии, морфологически больше напоминающие водоросли, представлены родами *Beggiatoa* (нити имеют диаметр от 1,5 до 35 мкм, не прикреплены к твердой поверхности, характерны для стоячих вод) и *Thiothrix* (нити одним концом прикреплены к твердой поверхности, характерны для текучих вод). Из одноклеточных, наиболее известны бактерии рода *Thiospirillum*.

Фотосинтезирующие анаэробные серобактерии окисляют сероводород и серу в условиях, отраженных в их названии – в анаэробных условиях на свету. Осуществляют фотосинтез, используя в качестве доноров водорода (в отличие от фотосинтеза растений и сине-зеленых водорослей) восстановленные соединения серы (H_2S) и органические вещества; кислород при этом не выделяется, распространены в почвах и водах. Обычно это окрашенные организмы. Представители: род *Chlozobium* (зеленые серобактерии, могут образовывать огромные колонии, напоминающие войлок), род *Chromatium*.

В последнее время в сульфидных рудах, особенно в зоне окисления пиритсодержащих руд и отвалов, а также в кислых термальных водах обнаружен ряд термофильных бактерий (подобные тиобациллам и др.), окисляющих сульфидные минералы, серу, закисное железо, т.е.

осуществляющих процес-сы, подобные тионовым бактериям при кислом pH, но при температуре 45-80°C. Например, микоплазмоподобный организм *Ferrolobus*, выделенный из кислых вод горячего источника Йеллоустоунского национального парка, окисляет элементарную серу, двухвалентное железо, халькопирит и молибденит при температуре 45-79°C и pH=2-3.

Бактерии *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*, выделенные из зон спонтанного разогрева руды Николаевского медно-цинково-колчеданного месторождения Восточного Казахстана, представляют собой неподвижные палочки размером (0,6-0,8) x (1,0-3,0) мкм (иногда до 6,0) с округлыми или заостренными концами. Это аэробные, факультативно-термофильные, факультативно-автотрофные, ацидофильные бактерии. По способности к окислению закисного железа, сульфидных минералов и серы сходны с *At.ferrooxidans*, но отличаются строением клеточной стенки, термофилией, способностью образовывать споры [10].

Вопросы:

1. В каких основных процессах биотехнологии металлов участвуют микроорганизмы?
2. Дайте характеристику тионовым бактериям?
3. Охарактеризуйте роль серобактерий?
4. На какие группы подразделяются тионовые бактерии, окисляющие соединения серы?
5. Опишите механизм окисления двух- и трехвалентного железа?

3.3. Микроорганизмы, восстанавливающие сульфаты

Эти бактерии, называемые также сульфатредуцирующими, являются высокоспециализированной физиологической группой, восстанавливающей сульфаты до сероводорода в анаэробных условиях, осуществляя анаэробное дыхание. Они распространены в почвах, водах, геотермальных областях,

особенно в глубинных водах районов нефтяных месторождений, донных отложениях, рудных месторождениях. Так, в странах СНГ в ряде месторождений Северного Кавказа, Казахстана и Узбекистана эти бактерии обнаруживаются в концентрации до 10^4 кл/мл, в Джеккаганском месторождении – намного ниже, примерно в половине обследованных проб.

До недавнего времени выделяли два основных рода сульфатредуцирующих бактерий (рис. 3.3.1): *Desulfovibrio* - неспорообразующие (представители *D.desulfuricans*, *D.gigas*) и *Desulfotomaculum* – спорообразующие (представители *D.antarcticum*). Наиболее типичная форма этих бактерий — вибрион, но иногда они могут и не иметь искривлений, а могут иметь форму закрученных нитей. Клетки *D.desulfuricans* представляют собой слегка искривленные палочки размером $(0,5 - 1) \times (1-5)$ мкм с одним полярным жгутиком, очень подвижные, обычно одиночные, но часто соединены в пары или короткие цепочки.

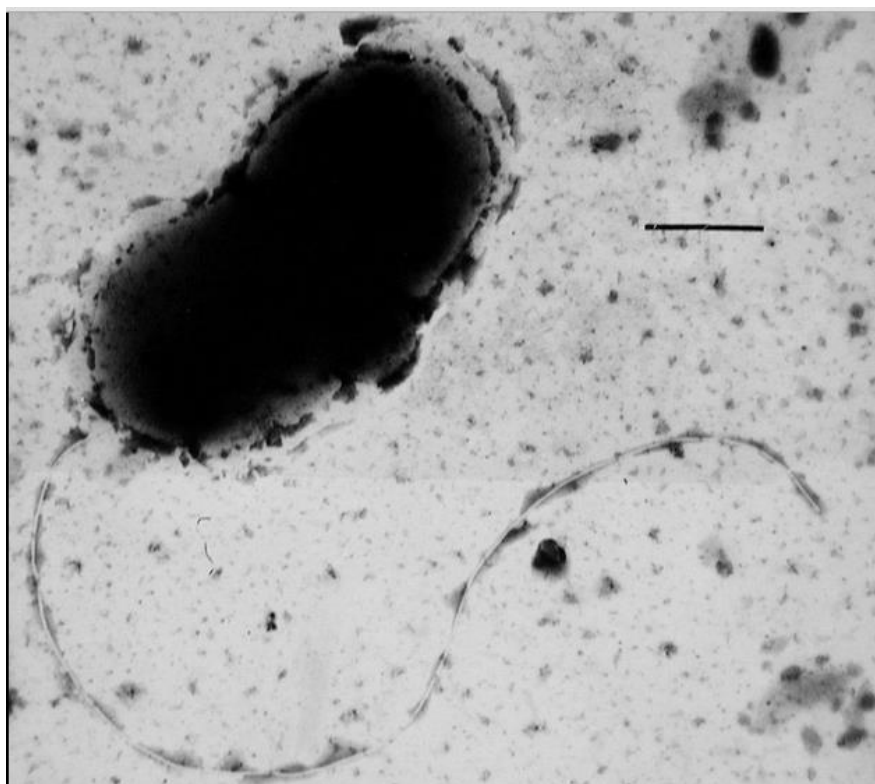


Рис. 3.3.1. Строение сульфатредуцирующей бактерии *Desulfovibrio vulgaris* bar = 0.5 microns.

Питательные потребности сульфатредуцирующих бактерий весьма просты, долгое время господствовало убеждение об их автотрофности. Однако в природных условиях бактерии проявляют активность лишь в присутствии органического вещества. Сейчас показано, что у этих бактерий в высшей степени разобщены энергетический и конструктивный обмен; их относят к хемолитогетеротрофам. Бактерии строго анаэробны. Диапазон значений pH 4,9-8,1. Важное условие развития - низкий окислительно-восстановительный потенциал $-rH_2 = 3,0 + 20,8$.

Сульфатредуцирующие бактерии могут обходиться очень малой концентрацией важнейшего для них вещества - сульфата (измеряемой несколькими миллиграммами в литре), могут жить в высокоминерализованных подземных водах, в рапном озере (перенесены концентрации ионов Cl - до 60-72 г/л), толерантны к высоким концентрациям растворенного сероводорода (до 800 мг/л).

Последнее время выделены новые сульфатредуцирующие бактерии (например, рода *Desulfomonas*), среди которых много необычных по морфологии и свойствам.

3.4. Микроорганизмы, окисляющие железо и марганец

Железо и его соединения принадлежат к числу важнейших компонентов химического состава почв. Железо, как и другие химические элементы, слагающие нашу планету — продукт конденсации рассеянного межпланетного вещества космоса.

Метеориты, поступающие на планету, содержат 25—95% железа в своем составе. Иногда это полностью самородное железо и его сплавы. Основные или ультраосновные (более тяжелые и более глубоко лежащие) магматические породы — базальты, диабазы, перидотиты, содержат от 5,8-9,8 до 12—16% железа. Кислые изверженные породы — гнейсы и граниты — бедны железом, его содержание в них 2,7—3,0%. Остальные породы в

среднем содержат также немного железа — 3—4,5%, но в рудных месторождениях содержание железа достигает 20-40% и выше.

При окислительном выветривании и почвообразовании образуются и накапливаются в остаточных типах коры выветривания и в автоморфных почвах преимущественные окисные и гидроокисные минералы трехвалентного железа. Они слабо растворимы и геохимически инертны. В первичных изверженных породах минералы железа представлены: силикатами, сидеритом (FeCO_3), оливином (MgFeSiO_4), биотитом $[\text{H}_4\text{K}_2(\text{MgFe})_6\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ террамелитом ($\text{Ba}_4\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_{10}\text{O}_{31}$), титанатами (Fe_2TiO_5 , FeTi , FeTiO_3 и др.), пирротинном (FeS), пиритом (FeS_2). В основном железо здесь в двухвалентной форме. В осадочных породах и почвах минералы железа унаследованы от исходных изверженных пород. Но в почвах и осадочных породах всегда присутствуют, а в мелкоземье преобладают вторичные минералы железа двухвалентной и трехвалентной форм. Таковы окислы гематит (Fe_2O_3), магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), меггематит (Fe_2O_3), гидроокислы (гетит - $\text{FeO} \cdot \text{OH}$, лимонит - $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), сульфиды железа, кислые железистые минералы ромерит $[\text{FeSO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}]$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, ярозит $[\text{NaKFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4]$, ферронатрит $[\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, многочисленные фосфаты и силикаты железа, арсенаты железа. Существуют также органо-железистые соединения (комплексы, хелаты), аморфные осадки гидроокислов, железо, поглощенное коллоидами. Из этого неполного перечня, очевидно, что соединения железа крайне разнообразны и многочисленны.

Микроорганизмы, населяющие подобные типы рудных месторождений относят к группе железобактерий. Железобактерии весьма многообразны (рис. 3.4.1); среди них можно выделить группу микроорганизмов, окисляющих железо в слабокислой, нейтральной или щелочной среде и группу облигатных ацидофильных бактерий (табл. 3.4.1). Первая группа микроорганизмов - наиболее многочисленная и распространенная в природе -

представляет собой собственно железобактерии, названные так за их способность образовывать оформленные осадки железа.

Таблица 3.4.1.

Наиболее распространенные виды железобактерий.

Представители	Классификация	Температура роста	Автотрофный путь фиксации углерода
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Грамотрицательные бактерии	Мезофиллы	цикл Кальвина
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	Грамотрицательные бактерии	Мезофиллы	цикл Кальвина
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Фирмикуты	Термофил	
<i>Acidianus brierleyi</i>	Археи	Экстремофилы	3-гидроксипропионатный путь
<i>Metallosphaera sedula</i>		Экстремофилы	
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	Археи	Экстремофилы	Восстановительный цикл Кребса
<i>Sulfolobus solfataricus</i>	Археи	Экстремофилы	

Железобактерии неоднородны в физиологическом отношении: среди них есть разнообразные гетеротрофные бактерии (нитчатые с чехлом, почкующиеся и др.), фототрофы, микроводоросли.

Поскольку, весьма различны условия жизнедеятельности этих организмов, различны и области их распространения. Основные места развития железобактерий - это области выхода подземных и почвенных вод на дневную поверхность (здесь при благоприятных условиях они могут составлять до 70% всей микрофлоры), иловые отложения (на границе между донными отложениями и водной массой), заболоченные почвы. Большое количество железобактерий обнаружено в месторождениях железных и железомарганцевых руд. Необходимо иметь в виду, что не все железобактерии способны окислять закисные соединения марганца.

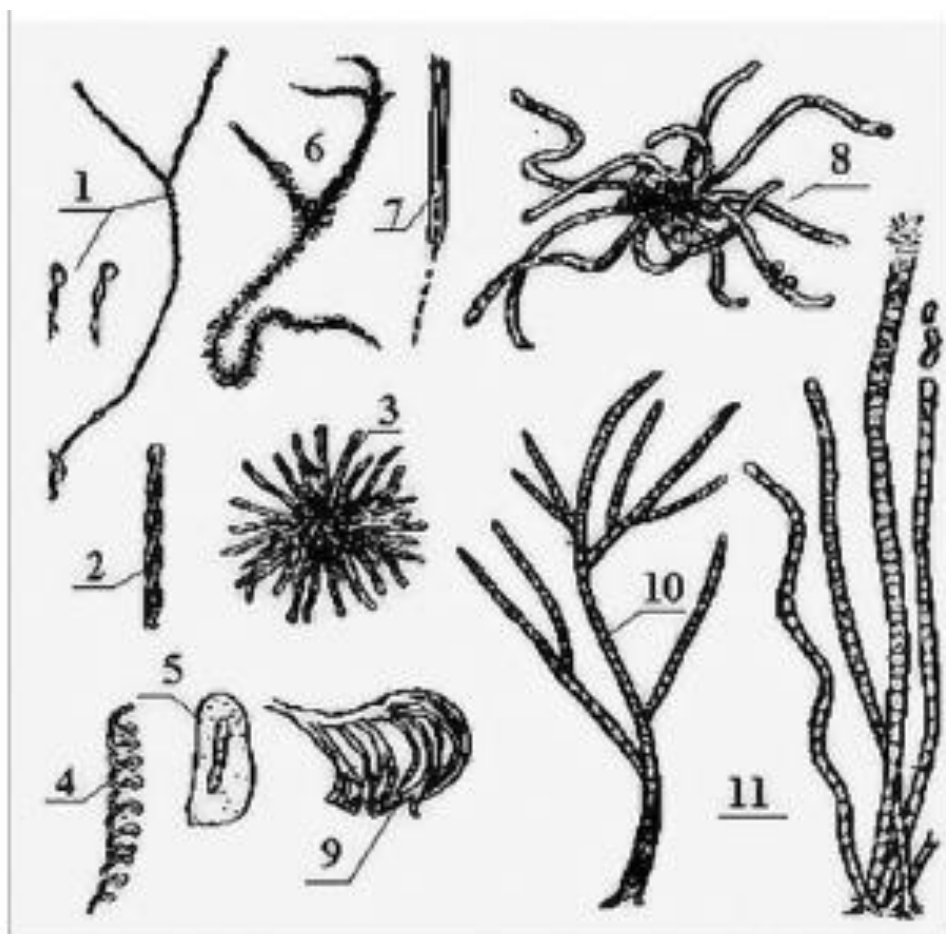


Рис. 3.4.1. Наиболее распространенные виды железобактерий.

1. *Gallionella ferruginea*; 2. *Spirofillum ferruginea*; 3. *Leptotrix trichogenes*;
4. *Spirosoma ferruginea*; 5. *Micotrix clonothrichotdes*; 6. *Leptotrix discophora*; 7. *Leptotrix ochracea*; 8. *Leptotrix lophjlea*; 9. *Leptotrix trichogenes*; 10. *Grenotrix fusca*; 11. *Grenotrix polispора*.

Морфологически среди железобактерий выделяют одноклеточные и нитчатые формы. К одноклеточным относятся семейство *Siderocapsaceae* - типовой род *Siderocapsa* (*Arthrobacter*) - отличающееся большой морфологической вариабельностью, и семейство *Metallogeniaceae* представляющее собой мелкие кокковидные клетки, способные к прорастанию в тонкие нити и к почкованию - размеры их варьируют в широких пределах: от 0,05 до 1,5 мкм в диаметре. Микроорганизмы семейства *Metallogeniaceae* являются строгими аэробами и микроаэрофилами. Сюда относятся роды *Metallogenium*, *Siderococcus*, к этому же семейству относят и давно открытые бактерии рода *Gallionella*.

Упомянутые три рода бактерий относят сейчас к группе микоплазм - организмов, лишенных клеточной стенки и потому весьма изменчивых по форме. Это свободно живущие, организмы, способные к паразитированию на других эукариотных и прокариотных организмах.

Характерными окислителями марганца являются бактерии рода *Metallogenium* (*M*). Так, бактерии *M. symbiolicum*, развивавшиеся только в симбиозе с грибом в присутствии закисного марганца, выглядели как "паучок", образованный нитями, покрытыми окислами марганца и расходящимися из одного центра.

Нитчатые формы железобактерий представлены родами *Spirothrix*, *eptothrix*, *Sphaerotilus* и др. Примером "классической железобактерии" могут служить бактерии рода *Zeptothrix* (*Z*) - *Z. ochracea*, выделенные еще Виноградским в 1888 г. Эти бактерии образуют цепочки клеток, боковая поверхность которых выделяет гидроокислы железа, образуя цилиндрический чехол, одевающий всю нить. Чехол гладкий, равномерной толщины по всей длине нити, нацело растворяется в соляной кислоте. Внутренний диаметр чехла 1 мкм, наружный - 2-3 мкм. Чем толще становится чехол, тем более затрудняется доступ к клеткам закисного железа, кислорода и других необходимых веществ. Бактериальные клетки как бы "линяют" - медленно выползают наружу, покидая старые чехлы, и одеваются новыми чехлами.

Характерные условия развития железобактерий: pH=5-7,5; окислительно-восстановительные условия могут изменяться в широких пределах (E_h от +20 до 630-700 мВ), но в растворе должны быть определенные концентрации закисного железа и кислорода; концентрация последнего может варьировать от 10 мг/л до следовых количеств; температура может быть понижена до 18-4°C иногда и ниже. Концентрируемые железобактериями элементы - железо и марганец в закисной форме - могут содержаться в растворах и в весьма незначительных

концентрациях (порядка 0,1 мг/л) вместе с тем отлагаемые ими окислы железа могут составлять до 90% их сухого веса (рис. 3.4.2).

Облигатные ацидофильные бактерии окисляют двухвалентное железо в кислой среде. В основном они уже рассмотрены в разделе 2.2, поскольку окисляют не только железо, но и серу - сульфидную, элементарную и др.

Это бактерии *Th. ferrooxidans*, термофильные бактерии родов *Sulfolobus*, *Sulfobacillus*, и др. К этой группе относятся и обнаруженные недавно в ряде медноколчеданных месторождений (Дегтярское, Кафанское, Алавердское, Ахтальское) бактерии *Leptospillum ferrooxidans*.

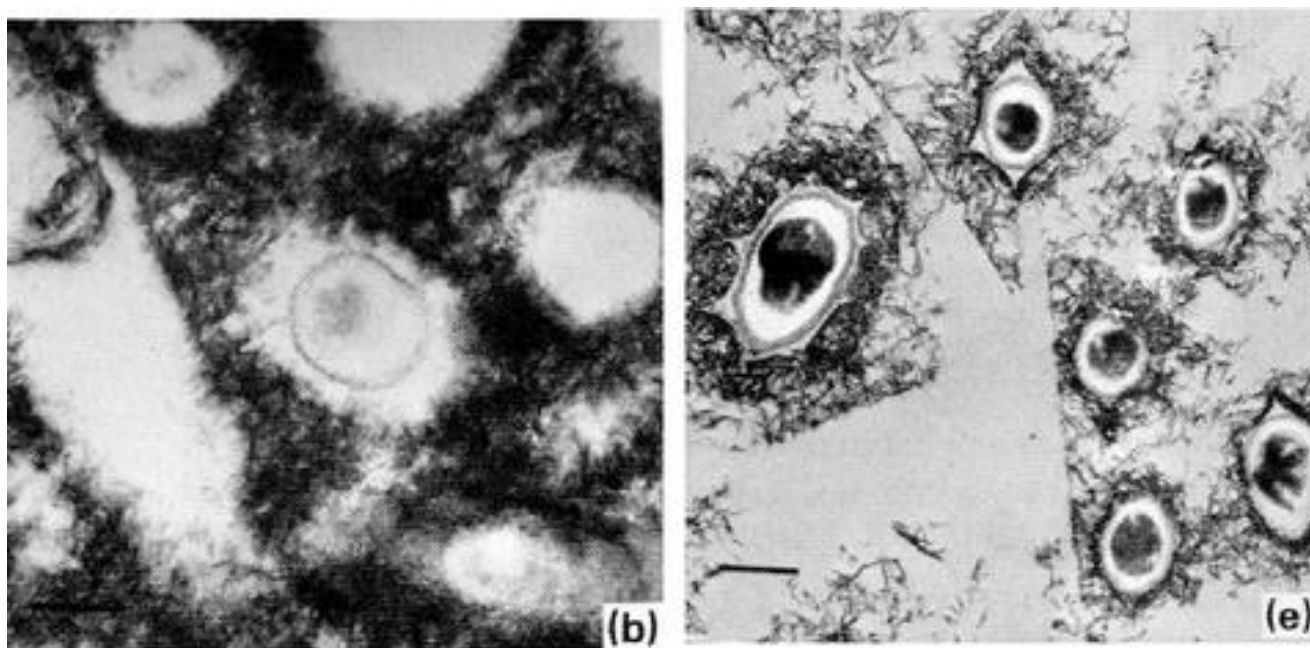


Рис. 3.4.2. Кокки, окисляющие марганец (б), Вокруг бактерий видны кристаллы окиси марганца (е).

Они представляют собой мелкие вибрионы с одним полярным жгутиком, строгие автотрофы, мезофилы, активно окисляют железо при $pH=1,5-4,5$ (оптимум 2,5-3,0). Эти бактерии не окисляют серу и ее восстановленные соединения. Они участвуют в окислении сульфидных минералов (пирит, халькопирит) лишь в случае присутствия в среде ионов двухвалентного железа [10].

3.5. Микроорганизмы, восстанавливающие железо и марганец

Окисление и восстановление Fe и Mn – взаимосвязанные биогеохимические процессы: продукты одного служат источником развития другого. В профиле оглеенных почв, восстановление этих элементов периодически сменяется их окислением и сегрегацией вокруг колоний железомарганцевых бактерий. В результате этого появляются охристые ржавые пятна, трубочки вокруг корней, рыхлые стяжения и плотные конкреции черного, темно-серого, бурого цвета, различные по форме и размерам (от 1-2 мм до 1-1,2 см и более) при длительном анаэробииозисе микроконкреции или разрушаются, или не локализуются. Например, в почвах Кызылкумов, несмотря на высокую активность железобактерий, железомарганцевые новообразования в основном представлены пятнами разнообразных оттенков, но не конкрециями (рис. 3.5.1).

Восстанавливать железо и марганец (или один из этих элементов) до двухвалентного состояния способны многие прокариотные и эукариотные микроорганизмы: аэробные и факультативно анаэробные бактерии, грибы, актиномицеты.

Жизнедеятельность этих микроорганизмов понижает окислительно-восстановительный потенциал среды, что весьма благоприятствует восстановлению железа и марганца.

Микрофлора, восстанавливающая железо и марганец, широко встречается в почвах, озерах, марганцевых месторождениях. Неспецифически действующие микроорганизмы выделяют продукты обмена (сероводород, органические кислоты и др.), способствующие восстановлению металлов.

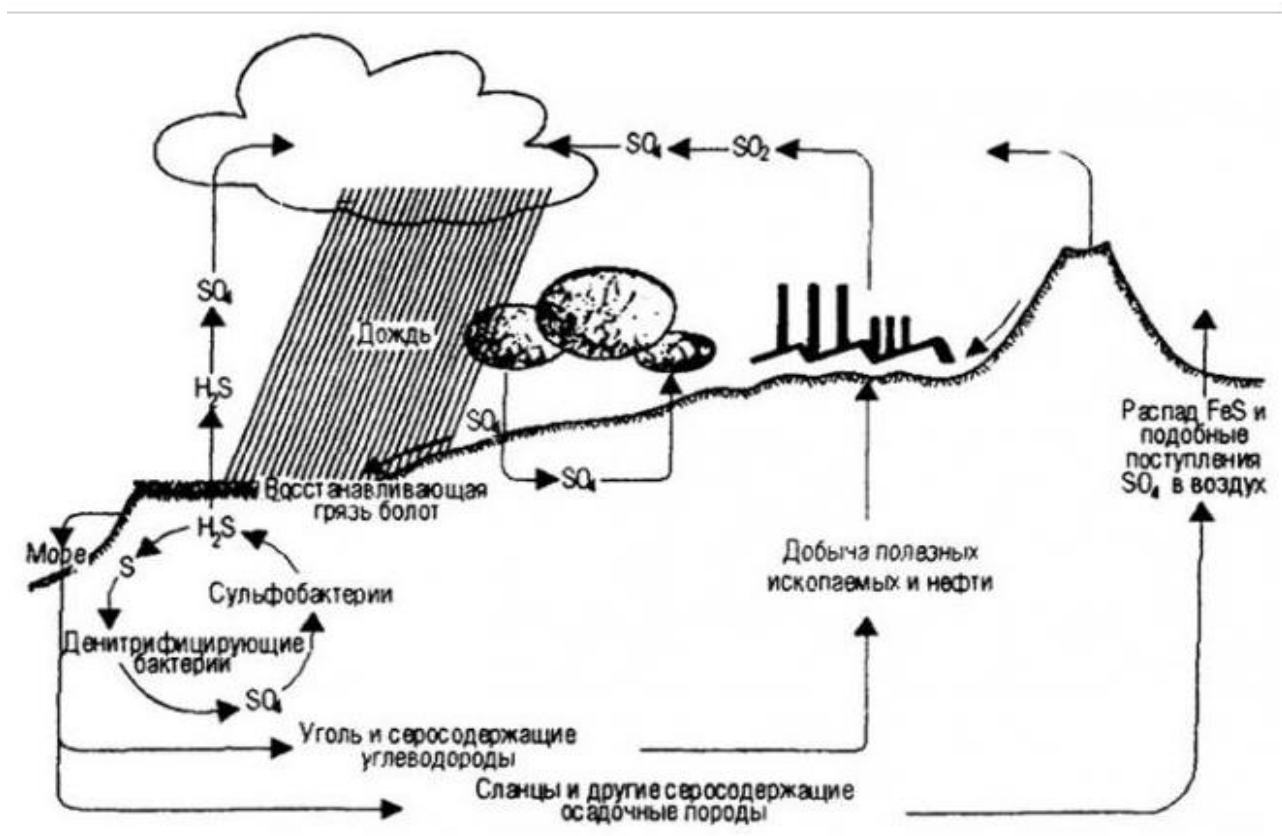


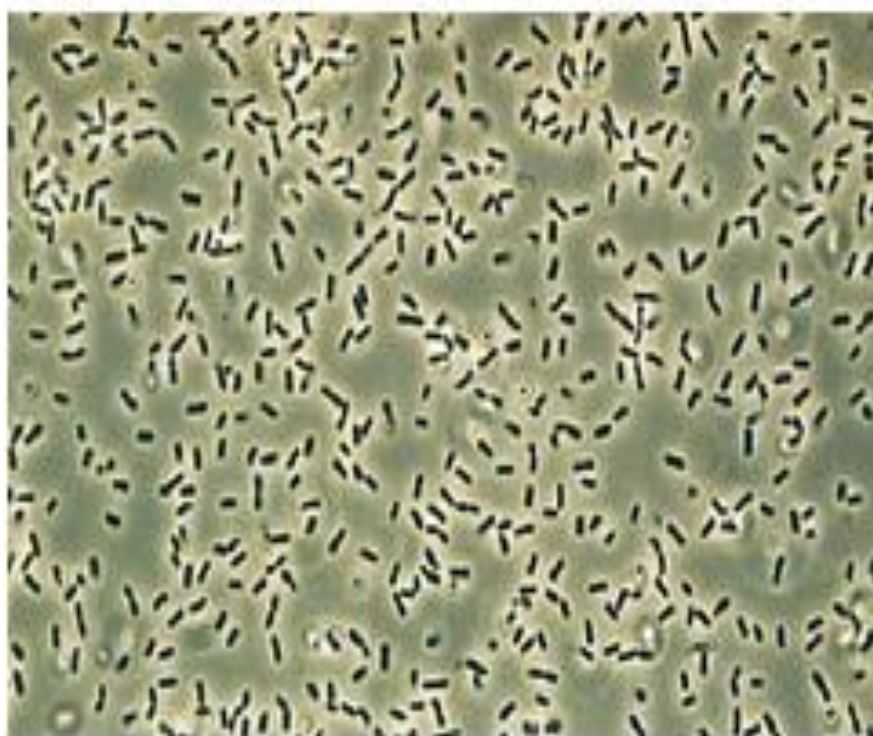
Рис. 3.5.1. Круговорот серы и железа в природе.

Наряду с ними есть и микроорганизмы, специфические для рассматриваемых восстановительных процессов. Характерными восстановителями железа и марганца являются многие факультативно анаэробные бактерии родов *Pseudomonas* и *Bacillus* (рис.3.5.2).

Представители рода *Bacillus* - *B.circulans* и *B.polymyxa* - активно подвижные палочки (первые - слегка искривленные с закругленными концами или заостренные размер (0,5-0,7) x (2,0-5,0) мкм, вторые - размер (0,6-1,0) x (2,0-7,0) мкм, обычно не образующие цепочек; аэробны, факультативные анаэробы; оптимальная температура развития 28-30°C. Недавно сообщено о выделении из болотной почвы псевдомонады, способной восстанавливать железо молекулярным водородом.



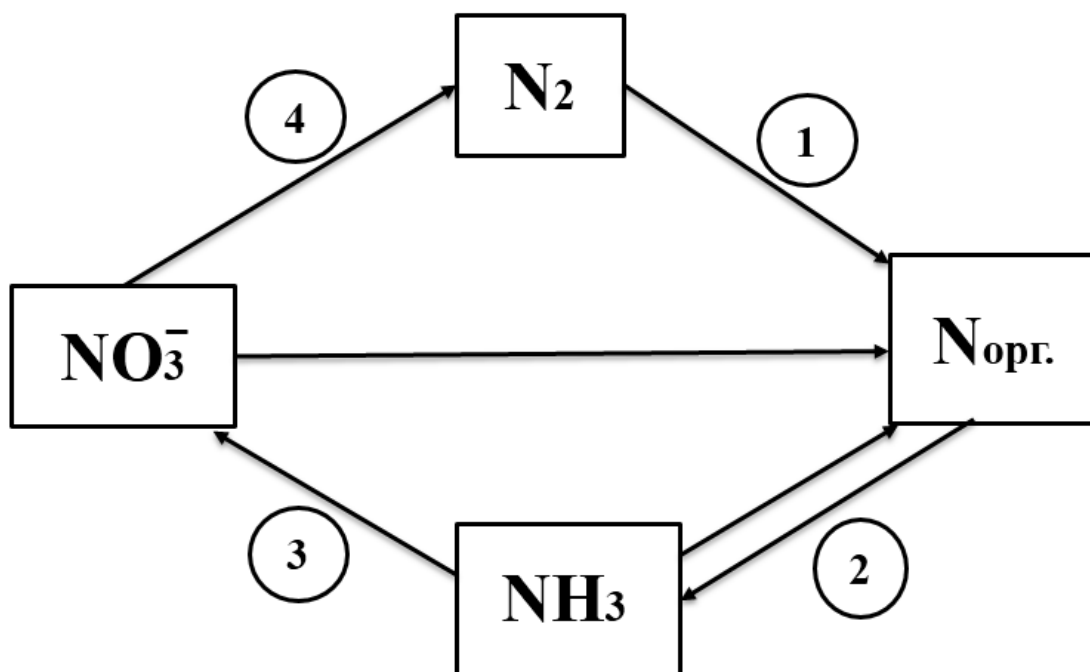
Pseudomonas aeruginosa



Bacillus subtilis

Рис. 3.5.2. Факультативные анаэробные бактерии родов *Pseudomonas* и *Bacillus*.

Схема участия микроорганизмов в превращениях азота представлена на рис. 3.5.3. Выделяют четыре важнейших характерных процесса и соответственно четыре группы микроорганизмов.



3.5.3. Схема участия микроорганизмов в превращениях азота.

1 - азотфиксация; 2 - аммонификация; 3 - нитрификация; 4 – денитрификация

Многие микроорганизмы (различные виды бактерий родов *Clostridium*, *Azotobacter*, *Rhizobium*), некоторые актиномицеты, сине-зеленые водоросли, или цианобактерии, среди которых имеются аэробы и анаэробы, обладают способностью усваивать молекулярный азот и строить из него все азотсодержащие соединения клетки (процесс I) - это группа азотфиксаторов.

Многие бактерии, грибы и актиномицеты осуществляют процесс, разложения азотсодержащих органических соединений с образованием аммиака - аммонификацию (процесс 2). Среди бактерий-аммонификаторов некоторые аэробы родов *Bacillus* и *Pseudomonas* анаэробы рода *Clostridium*. Бактерии-нитрификаторы осуществляют нитрификацию (процесс 3) - окисление аммиака до нитратов, используя этот процесс в качестве источника энергии. Окисление сопровождается ассимиляцией углекислоты.

Бактерии-нитрификаторы осуществляют нитрификацию (процесс 3) – окисление аммиака до нитратов, используя этот процесс в качестве источника энергии. Окисление сопровождается ассимиляцией углекислоты. Нитрификаторы – это хемолитоавтотрофные бактерии, являющиеся облигатными автотрофами и облигатными аэробами. Нитрификация проходит в две стадии: первую - окисление аммиака до нитрита: $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^-$ осуществляют нитрозные бактерии родов *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus* и др; вторую – окисление нитрита до нитрата $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$ бактерии родов, *Nitrobacter*, *Nitrococcus* и др.

Бактерии рода *Nitromonas* – мелкие, овальной формы, неспоровые, на конце тела имеют один жгутик или пучок жгутиков; бактерии рода *Nitrobacter* – очень мелкие яйцевидные клетки.

Восстановление нитратов до элементарного азота с сопряженным окислением органических веществ до углекислого газа и воды (процесс 4) – денитрификацию – осуществляют хемоорганогетеротрофные бактерии. Они могут быть аэробами и анаэробами; при этом в анаэробных условиях процесс обычно идет более интенсивно. Денитрификаторами являются многие виды *Pseudomonas* (*Ps. denitrificans*), *Micrococcus* (*M. denitrificans*), *Bacillus* и др. Один не совсем обычный денитрификатор уже рассматривался в разделе 2.2. – это автотрофные тионовые бактерии – *Th. denitrificans*.

Необходимо отметить, что сам по себе процесс восстановления нитратов свойственен всем микроорганизмам, использующим нитраты в качестве источника азота для конструктивных целей. Однако в специфическую группу денитрификаторов включают лишь те организмы, для которых процесс денитрификации имеет энергетическое значение [7].

Вопросы:

1. Дайте характеристику микроорганизмам, восстанавливающим сульфаты?
2. Каким образом происходит восстановление железа и марганца?
3. В каких процессах превращения азота принимают участие микроорганизмы?
4. Какие виды микроорганизмов принимают участие в превращениях азота?

5. Дайте определение терминам «азотфиксация», «аммонификация», «нитрификация» и «денитрификация»?

3.6. Другие виды микроорганизмов

В 1971 году из месторождения окисленной сурьмяной руды Н.Н. Ляликова выделила новый автотрофный организм *Stibiobacter nov. gen.nov. sp.* (новый род, новый вид) впоследствии обнаруженный также в Тырнаузском месторождении молибдено-шеелитовых руд (Северный Кавказ). Это мезофильный организм, получающий энергию при окислении трехокиси сурьмы до пятиокиси, развивающийся при оптимальном значении рН 7,5-7,8, Трехокись сурьмы может получаться из антимонита Sb_2S_3 при окислении последнего тионовыми бактериями.

В слабокислых и нейтральных средах (при $pH > 5$) в месторождениях полезных ископаемых широко распространены разнообразные гетеротрофные микроорганизмы. Некоторые из них уже рассмотрены в этой главе (некоторые железобактерии, денитрифицирующие бактерии и др.).

Еще в 1911-1912 годах была отмечена способность многих гетеротрофных организмов (бактерий, дрожжей, мицелиальных грибов, водорослей) разлагать силикатные минералы. Разложение алюмосиликатов сопровождается переходом в раствор целого ряда элементов, в том числе кремния, алюминия, урана, бериллия и др. В 1939 г. В.Г. Александров выделил названные силикатными бактерии *Bacillus mucilaginosus*. Это спорообразующие палочки размером $(1,2-1,4) \times (4,2-6)$ мкм, имеющие капсулу, значительно больших размеров в среднем $13,4 \times 22,8$ мкм. Бактерии лучше размножаются в аэробных условиях (факультативно анаэробны), в нейтральной или слабокислой среде (оптимальный рН 6,8-7,2 минимальный 3,8-5) при температуре 25-30°C.

Многие микроорганизмы участвуют в преобразовании соединений фосфора; можно выделить следующие основные процессы:

- минерализация органического фосфора до солей фосфорной кислоты;

- превращение фосфатов из малорастворимых форм в более растворимые;
- восстановление фосфатов (бактерии могут осуществлять этот процесс в анаэробных условиях) вплоть до образования фосфорного водорода.

Вообще надо сказать, что гетеротрофные микроорганизмы руд и горных пород изучены пока недостаточно, отмечается распространенность бактерий родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Aeromonas*, *Aerobacter* и др.

3.7. О геологической деятельности микроорганизмов

В подвергшихся микробиологическому обследованию рудных месторождениях обнаружена разнообразная микрофлора, представленная микроорганизмами всех типов.

Бактерии, грибы, актиномицеты, простейшие населяют различные экологические ниши месторождений и осуществляют жизнедеятельность в самых разнообразных условиях - здесь имеются фото- и хемо-, лито- и органо-, авто- и гетеротрофы, аэробы и анаэробы, кислото- и щелочелюбивые организмы и т.д. Приведем несколько примеров микробиологического обследования месторождений.

В отвалах медных руд болгарского месторождения "Влайков врых" обнаружены следующие микроорганизмы: тионовые бактерии (*At.ferrooxidans*, *Ac. thiooxidans*, *T. thioparus*, *T. denitrificans*), различные серобактерии (бесцветные, зеленые и пурпурные), железобактерии (*Gallionella*, *Zeplothrix*), сульфатредуцирующие бактерии (*Desulfovibrio*), другие гетеротрофные бактерий (*Bacillus*, *Enterobacter* (*Aerobacter*), *Pseudomonas*, *Caulobacter* и др.), мицелиальные грибы и дрожжи (*Codosporium*, *Penicillium*, *Trichosporon*, *Rhodotorula* и др.), микроскопические водоросли (*Ulothrix*) и простейшие (*Ameba*, *Euglena*, *Eutrepia*).

В таблице 3.7.1 приведены результаты количественного определения некоторых групп микроорганизмов на 10 месторождениях медных руд Болгарии.

В сравнительно недавно открытых золотоносных месторождениях Казахстана наблюдается слабое развитие группы тионовых бактерий, но значительное разнообразие гетеротрофных микроорганизмов, среди бактерий - больше всего рода *Bacillus*, среди мицелиальных грибов – *Penicillium* (рис. 3.7.1).

Так, при микробиологическом обследовании трех золоторудных месторождений выделено соответственно 280, 250 и 240 штаммов бактерий, 9 и 12 - актиномицетов, 93 и 87 - грибов, 200 - грибов и актиномицетов (для третьего из обследованных месторождений приведено суммарное число штаммов грибов и актиномицетов).

В одном из урановых месторождений Венгрии выделено 12 видов грибов (*Aureobazidium pullulans*, *Fusarium oxysporium*, *Penicillium nigricans*) и 18 видов водорослей, причем видовой состав грибов изменялся с глубиной.

При обследовании сподуменового месторождения тионовые бактерии обнаружены в 28-100, нитрифицирующие – в 10-30, денитрифицирующие – в 14-100, аэробные бактерии - в 60-100, анаэробные - в 12-34, микроскопические грибы – в 25-42% от общего числа проб в зависимости от места отбора образцов.

Однако в месторождениях полезных ископаемых условия часто близки к экстремальным, причем неблагоприятными могут быть значения сразу нескольких факторов – двух-трех и более.

Поэтому возникают следующие важные вопросы: являются ли обнаруживаемые микроорганизмы исконными обитателями месторождений, либо они случайно занесены, например, током воды или воздуха, возможно, при бурении скважин или при отборе проб;

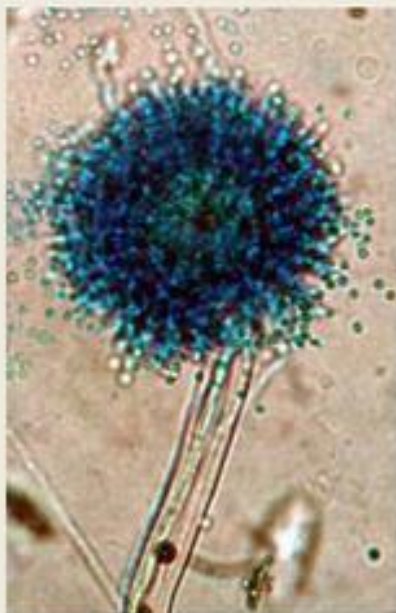
Таблица 3.7.1.

Численность некоторых групп бактерий микроорганизмов на 10 месторождениях медных руд Болгарии

Наименование месторож- дения	рН	Количество организмов в пробе, кл/мл							
		Ас. <i>ferrooxidans</i>	Ас. <i>thiooxidans</i>	Денитр ифицир ующие	Окисляющие $S_2O_3^{2-}$ при нейтральном рН	Сапрофит ные бактерии	Сульфатред уцирующие бактерии	Мицелиал ьные грибы	Актином ицеты
Влайков врых	1,9-3,9	10^4-10^5	10^2-10^5	$0-10^2$	$0-10^2$	$0-10^3$	$0-10$	$0-10^3$	$0-10^2$
Ельшица	1,9-5,3	10^3-10^7	$10-10^6$	$0-10^3$	$0-10^4$	$10-10^5$	$0-10^2$	$10-10^4$	$0-10^3$
Радка	2,1-5,7	10^2-10^7	$1-10^5$	$0-10^5$	$0-10^6$	$1-10^6$	$1-10^4$	$10-10^5$	$0-10^3$
Цар Асен	2,3-5,3	10^2-10^7	$10-10^4$	$1-10^4$	$1-10^4$	$10-10^5$	$1-10^3$	$10-10^4$	$0-10^3$
Медет	2,7-6,4	$1-10^6$	$0-10^4$	$10-10^5$	$10-10^6$	10^2-10^6	$10-10^4$	10^2-10^5	$10-10^4$
Елаците	2,6-6,5	$1-10^6$	$0-10^5$	$10-10^6$	$10-10^6$	10^2-10^6	$1-10^5$	$10-10^5$	$1-10^5$
Челопеч	2,5-6,3	$1-10^6$	$0-10^5$	$1-10^5$	$1-10^6$	$10-10^6$	$1-10^5$	$10-10^5$	$0-10^5$
Издремец	3,7-6,9	$0-10^4$	$0-10^3$	10^2-10^6	$10-10^4$	10^3-10^6	$10-10^3$	10^2-10^6	$10-10^5$
Росен	3,2-5,7	$1-10^5$	$1-10^5$	10^2-10^5	10^3-10^6	10^2-10^6	$10-10^5$	10^3-10^6	$10-10^4$
Граматиково	1,9-5,9	$1-10^7$	$0-10^6$	$0-10^5$	$0-10^5$	$10-10^6$	$0-10^3$	$10-10^6$	$0-10^4$

Виды плесени

- Аспрегилл чёрный (*Aspergillus niger*)



Пеницилл (*Penicillium*)



Рис. 3.7.1. Мицелиальные грибы родов *Aspergillus* и *Penicillium*.

осуществляют ли микроорганизмы месторождений активную жизнедеятельность, либо находятся в состоянии, близком к анабиозу; каковы качественно и количественно результаты деятельности этих микроорганизмов?

В ряде случаев получены доказательства, что микроорганизмы являются исконными и весьма древними обитателями месторождений, осуществляют активную жизнедеятельность на протяжении геологических периодов, а иногда и в настоящее время, и результаты этой деятельности имеют геологические масштабы.

Рассмотрим основные направления геологической деятельности микроорганизмов на примере бактерий, участвующих в преобразовании серы и ее соединений. Сера - довольно распространенный элемент, встречающийся в земной коре и океанах, Основные формы существования неорганической серы в природе:

- элементарная сера S_0 ;
- восстановленная сера сероводорода и сульфидов S^{2-} ;
- окисленная сера сульфатов S^{6+} .

Сульфидные руды - важнейшее сырье для получения цветных и редких металлов.

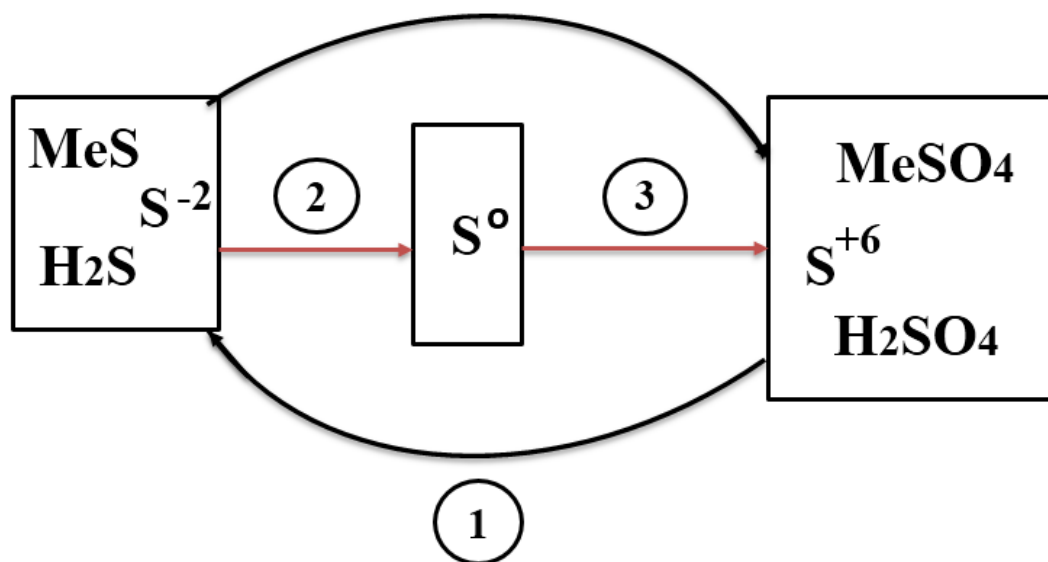


Рис. 3.7.2. Схема участия микроорганизмов в превращениях минеральной серы: 1. восстановление сульфатной серы до сероводорода; 2. окисление сероводорода до элементарной серы; 3- окисление элементарной серы до сульфатной; 4- окисление сульфидной серы до сульфатной.

Сера постоянно подвергается динамическим изменениям за счет переноса ее между геосферами: атмосферой, гидросферой, литосферой. Упрощенная схема участия микроорганизмов в превращениях неорганических соединений серы представлена на рис. 3.7.2.

Процесс I - сульфатредукция - восстановление окисленной серы сульфатов до сероводорода. В настоящее время имеются надежные доказательства биогенной природы образования сероводорода в результате деятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. При доказательстве биогенной природы процесса обычно наиболее сложен вопрос об органическом веществе, поскольку эти бактерии могут использовать лишь

относительно простые органические вещества. В специально поставленных экспериментах биогенное образование сероводорода наблюдали в присутствии единственного источника органического вещества - руды Джезказганского месторождения. Биогенное образование сероводорода значительных скоростей (до 28 мг/кг, сутки) достигает в поверхностных горизонтах донных отложений соленых и пресных озер. Экстенсивность процесса определяется, прежде всего, запасами сульфатов. Концентрации биогенного сероводорода могут быть весьма значительны - 450-800 мг/л (в нефтяных месторождениях, вблизи донных отложений). Образование сероводорода - первое звено в цепи диагенетических преобразований восстановленных соединений серы в осадках.

Процесс 2 - окисление сероводородной серы до элементарной. Для осуществления его в лабораторных условиях требуется нагрев до 500-700°C, В природе этот процесс протекает при нормальной температуре за счет деятельности разных групп серобактерий. Следует напомнить, что около 90% серных залежей образовались осадочным путем, и еще Б.Л. Исаченко утверждал, что задача выяснения условий первичного или вторичного залегания серы может быть решена совместными усилиями геологов и микробиологов. Получены данные об активном участии в процессе окисления сероводорода автотрофной тионовой бактерии *Th.thioparus*, миксотрофных тионовых бактерий *Ac.intermedius*, *Th. trautweinii*; имеют значение также другие серобактерии (на мелководье в окислении участвуют окрашенные серобактерии). Биогенное окисление сероводорода тионовыми бактериями происходят на стыке аэробной - кислородной и анаэробной - сероводородной зон со скоростью до 100 мкг/л. сутки, что приводит к отложению сингенетической серы. Отложение вторичной по отношению к окружающим породам (эпигенетической) серы, возможно, за счет окисления поднимающегося по тектоническим трещинам сероводорода в месте контакта с поверхностными кислородсодержащими водами.

Предположительно таким путем образовались залежи серы в Центральной Азии и соляно-купольные месторождения Мексиканского залива в США.

На некоторых серных месторождениях (Роздольское, Шор-Су, Гаурдакское) более или менее резко выражено сернокислотное выветривание: $S \rightarrow H_2S_4$ (**процесс 3**): причем развивается оно при попадании сероносных пород в зону контакте с поверхностными водами. Оказалось, что экологические условия на участках выветривания хорошо согласуются с условиями жизнедеятельности тионовых бактерий *At. thiooxidans*. Так, на Роздольском месторождении сероносные породы при выходе на дневную поверхность имеют рН 0,4-4,0, что хорошо увязывается с пределами кислотности для развития *At.thiooxidans*. В породах и шахтных водах месторождения Г.И. Каравайко обнаружил эти бактерии, для которых реакция окисления серы является энергетической, в количестве 10^3 - 10^5 кл/г (мл).

В настоящее время достаточно полно выяснена роль микроорганизмов в выветривании сульфидных месторождений. Выветривание наблюдается в поверхностных горизонтах, где неустойчивые сульфидные минералы постепенно заменяются более инертными - сульфатами, окислами.

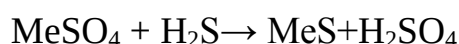
Глубина зоны окисления обычно определяется нижней границей, до которой доходят кислородсодержащие воды. В этих горизонтах образуются серная кислота и растворимые сульфаты цветных и редких металлов, которые затем выносятся из зоны окисления (рис. 3.7.3).

Микробиологическое обследование ряда сульфидных месторождений (медные, никелевые, цинковые, полиметаллические на Урале, Кольском полуострове, в Армении, Узбекистане, Казахстане, Грузии) и за рубежом показало тесную связь между развитием зоны окисления и деятельностью тионовых бактерий, особенно *At.ferrooxidans*, осуществляющих окисление сульфидной серы до сульфатной - **процесс 4**.

Процесс обычно начинается микрозонально, где населяющие микрзоны бактерии создают благоприятную для своей жизнедеятельности

кислотность среды. Бактерии разносятся затем током воды; процесс окисления заметно активизируется при прохождении бактерий-содержащих вод по трещинам, особенно, по мелкораздробленной руде. Продукты окисления (хорошо растворимые в воде сульфаты металлов) выносятся из зоны окисления. Ниже зоны окисления содержание сульфидов металлов значительно выше, зачастую оно в 3-4 раза выше, чем в залегающих ниже первичных рудах.

Было высказано предположение о возможности образования сульфидов металлов за счет взаимодействия двух продуктов биогенного происхождения: сульфитов металлов, поступающих сверху из аэробной зоны, и сероводорода, поступающего снизу из анаэробной зоны:



Эта схема подтверждена в модельных экспериментах, где сульфиды металлов получили при помощи культур двух бактерий: тионовых и сульфатвосстанавливающих.

Модель получила подтверждение на ряде сульфидных месторождений (примером могут служить сульфидные месторождения Пенсильвании, связанные с нефтяными залежами). На одном из месторождений, пробуравив скважину в месте встречи вод, несущих сульфат цинка (полученный при окислении сфалерита тионовыми бактериями), и сероводородных вод, наблюдали образование сульфида цинка. В настоящее время образование многих стратиморфных месторождений цветных металлов связывают с деятельностью бактерий. Бактериальные клетки и остатки других микроорганизмов обнаруживают в шлифах и препаратах древнейших пород, в докембрийских отложениях. Бактерии существовали и функционировали одновременно с образованием первых осадочных пород.

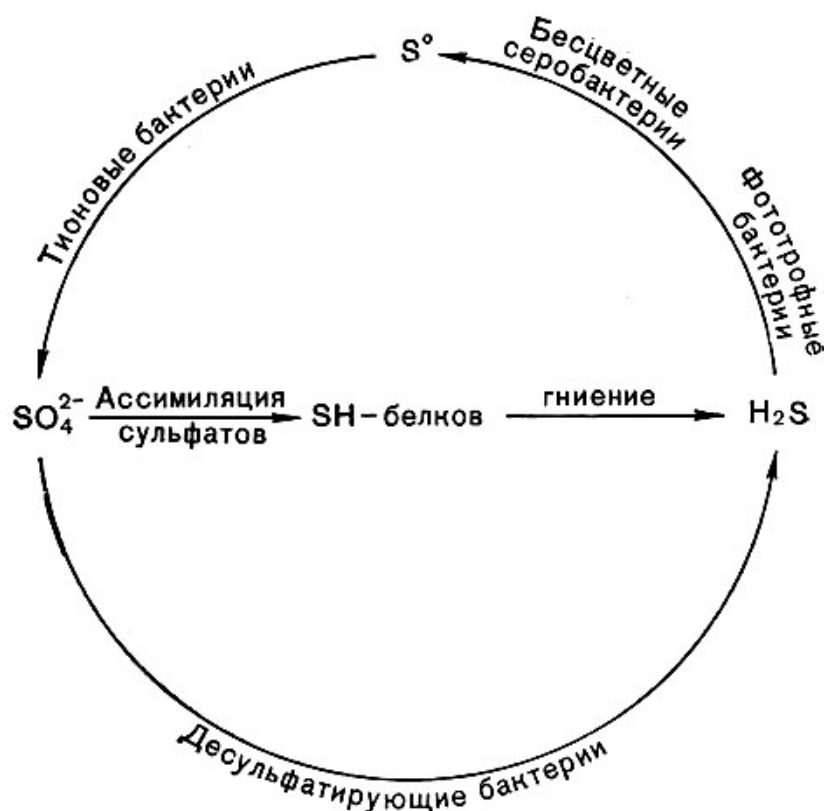


Рис. 3.7.3. Схема круговорота серы.

При этом литотрофные бактерии могли использовать вещества, выделяющиеся в поствулканической деятельности: водород, окись углерода, метан, аммиак, соединения серы. Учитывая, что некоторые из бактерий являются анаэробами, легко допустить, что они находили условия для своего развития и в древнейшие периоды истории Земли. На современных вулканах также наблюдается обильное развитие литотрофных бактерий. Длительность действия бактериального фактора на Земле в совокупности с высокой интенсивностью превращения веществ микроорганизмами (высокие скорости их размножения, высокая интенсивность обменных процессов, большие суммарные количества одновременно живущих организмов) позволяют говорить о геологических масштабах деятельности этих микроскопически малых существ.

Сделанный выше краткий анализ геологической деятельности бактерий цикла серы позволяет выделить три основных направления:

- интенсивное разрушение первичных минералов (сульфидов);
- образование минералов - простых веществ (серы), сульфатов, сульфидов;
- формирование вод зоны гипергенеза, и ореолов рассеяния элементов [7].

Таким образом, микроорганизмы участвуют в рудообразовании и рудоразрушении, а также влияют на состав рудничных и шахтных вод. Изучение биогенного образования сероводорода - основного восстановителя и осадителя урана в природных условиях на участках формирования гидрогенных месторождений промышленного значения - имело большое значение для выяснения генезиса этих месторождений. Формирование таких месторождений рассматривается как результат наступления рудоформирующих вод (содержащих U в концентрации – 10^{-6} - 10^{-4} г/л и сульфат-ионы в концентрации 10-50 мг/л и более), продвигающихся по горизонтам водопроницаемых горных пород или по тектоническим зонам, в подходящие геологические структуры (антиклинали, купола, некрупные горсты) с резко-восстановительной сероводородной обстановкой, где накапливаются значительные количества жидких или газообразных углеводородов. На рис. 3.7.4 и 3.7.5 приведены примеры таких типичных геолого-гидрогеохимических условий. Сейчас признана причастность сульфатредуцирующих бактерий к генезису урано-битумных, урано-угольных и других гидрогенных месторождений урана. Изучаются также микробиологические аспекты процессов переформирования и разрушения урановых месторождений. Анализируя различные геохимические обстановки (по составу растворенных ионов, газов, pH и т.д.) с точки зрения благоприятных или неблагоприятных условий для водной миграции урана, необходимо учитывать возможность деятельности тех или иных групп микроорганизмов.

Так, если имеется сульфидно-урановое оруденение любого генезиса, то с наступлением окислительной обстановки возможно окисление сульфидов

(пирита, пирротина) и закисного железа под действием автотрофных тионовых бактерий. Образование серной кислоты и окисного железа может приводить к растворению и миграции урана, например, в виде комплексных ионов с сульфатами:

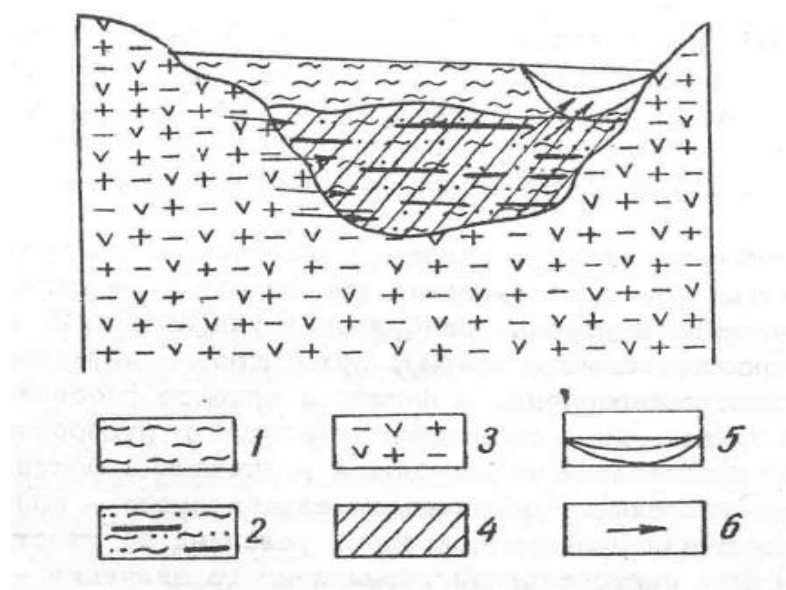
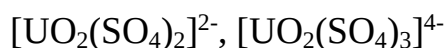
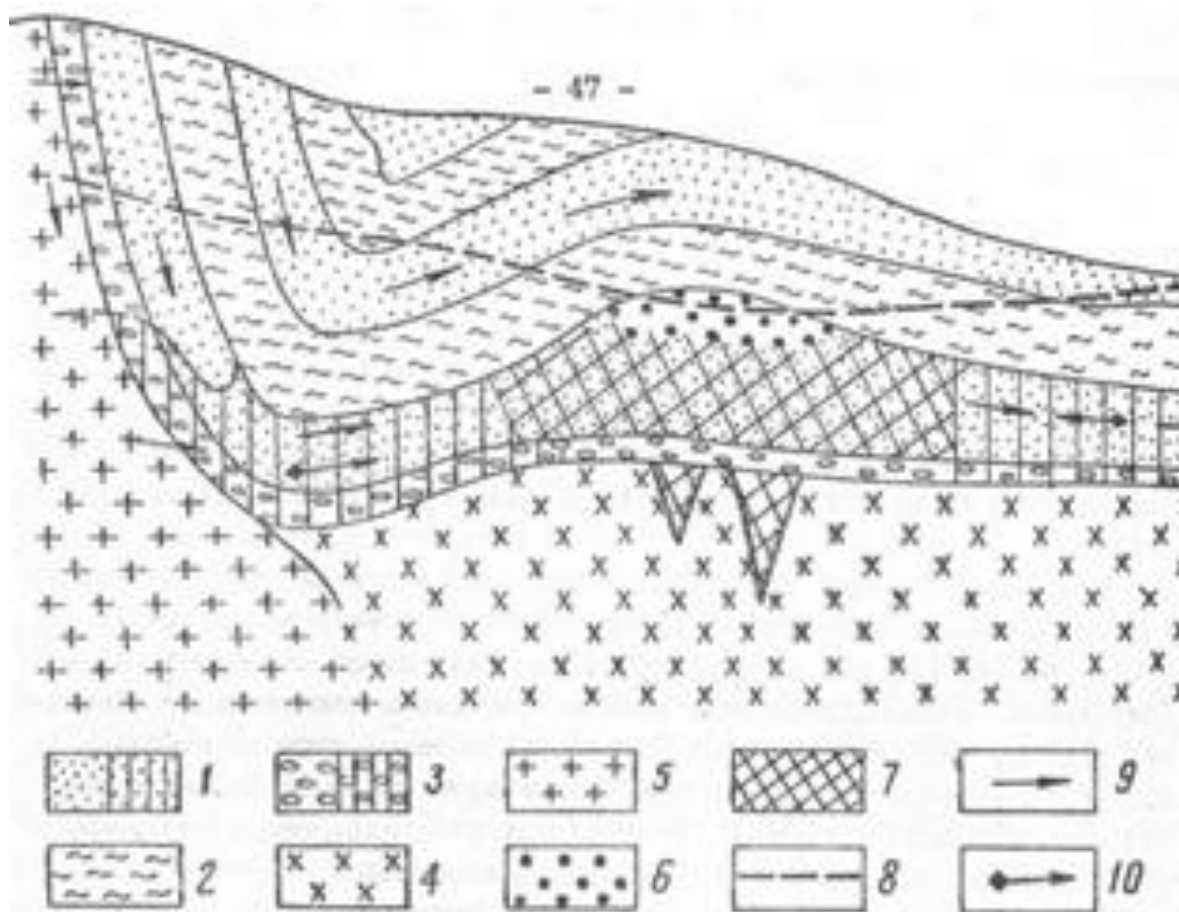


Рис. 3.7.4. Схема геолого-гидрогеохимических условий формирования гидрогенных урановых месторождений в депрессии, заполненной угленосными глинисто-песчаными отложениями, перекрытыми практически непроницаемыми глинами (экраном): 1- глины; 2 - угленосные песчано-глинистые отложения; 3- комплекс трещиноватых и водоносных метаморфизованных осадочных, эффузивных и интрузивных горных пород; 4- сульфидно-урановое оруденение; 5 - река и аллювий; 6- направление движения подземных вод.

Таким образом, деятельность бактерий цикла S приводит в одних условиях к разрушению минералов и переходу в раствор меди, цинка, урана, кадмия, таллия и других металлов, в других - к образованию минералов этих металлов - сульфидов железа, меди, цинка, окислов урана. Такая деятельность микроорганизмов цикла S не является чем-то исключительным. Взаимный переход закисной и окисной форм Fe и Mn ($\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$) при участии микроорганизмов цикла Fe и Mn также в одних условиях приводит к осаждению минералов этих металлов (показана

биогенная природа осадочных железных руд и железомарганцевых конкреций), в других - к их разрушению и водной миграции металлов.

В процессах образования минералов велико значение относительно немногочисленных, но уникальных по физиологии литотрофных организмов тионовых, сульфатвосстанавливающих, нитрифицирующих, железобактерий



и др.

Рис. 3.7.5. Схема типичных геолого-гидрохимических условий формирования гидрогенного месторождения с коренным сульфидным и урановым оруденением: 1 - песок (а - окисленный, б - неокисленный); 2 - серые глины; 3- базальтовый конгломерат (а - окисленный, б - неокисленный); 4- метаморфизованные осадочные и эффузивные горные породы; 5- граниты; 6 - залежь углеводородных газов или нефти; 7- коренное сульфидное и урановое оруденение; 8 - линия, соответствующая поверхности Земли (после эрозии горных пород предгорий) в начале разрушения залежи углеводородов и оруденения с частичным временным переотложением рудных концентраций; 9 - направление движения подземных вод; 10 - направление движения газообразных и жидких углеводородов (газа и нефти).

Сопоставление полей устойчивости минералов с областью Eh-pH, в которой развиваются литотрофы, помогает составить предварительное представление о возможных в этих условиях ассоциациях минералов. Для лучшего понимания геомикробиологических процессов многого можно ожидать от изучения микрофлоры горных пород и ее участия в преобразованиях силикатных и алюмосиликатных минералов (поскольку с ними связано большинство элементов таблицы Менделеева), которое по существу только начато.

Вопросы биогенной деструкции многих минералов за счет окисления или восстановления элементов с переменной валентностью, входящих в состав минералов, или за счет действия метаболитов микроорганизмов (биогенное кислотообразование серной, азотной и некоторых органических кислот, биогенное щелоче- и содообразование) изучены довольно хорошо. Например, нередко наблюдается разрушение известковых пород под влиянием микроорганизмов – нитрификаторов, нефелина и плагиоклаза под влиянием биогенных кислот; кварца под влиянием щелочей. Меньше известно об участии микроорганизмов в минералообразовании, в частности в глинообразовании. Иногда под действием бактерий и мицелиальных грибов возможно полное растворение минералов, иногда же лишь превращение одних минералов в другие. Так, следствием жизнедеятельности силикатных микроорганизмов может быть вынос в раствор щелочных, щелочноземельных металлов, кремния, алюминия, урана, бериллия и многих других элементов. Вместе с тем при неполном разложении алюмосиликатов и неравномерном выносе входящих в его состав химических элементов алюмосиликаты не столько разрушаются, сколько превращаются в другие минералы.

Значение деятельности гетеротрофных микроорганизмов для геомикробиологических и геотехнологических процессов трудно переоценить, поскольку весьма многообразны соединения металлов с органическими веществами, среди которых есть, как хорошо растворимые в

водной среде, так и нерастворимые. Для некоторых железобактерий установлен факт использования ими органической части комплексоорганических соединений железа. В месторождениях медных руд обычно во вмещающих породах много органических веществ, а в водах - много медноорганических комплексов. Изучается участие гетеротрофных микроорганизмов в образовании растворимых органических соединений урана в нейтральной и щелочной средах.

Изучение деятельности углеводородоксилирующих микроорганизмов в месторождениях каустобиолитов позволяет разобраться в природе метанообразования, метаноокисления и в других процессах. Чрезвычайный интерес для развития микробиологического выщелачивания представляют данные об участии микроорганизмов и их метаболитов в окислении либо восстановлении элементов с переменной валентностью. Имеются некоторые сведения не только по S, N, Fe, Mn, но и по Cu, Sn, Se, U, Sb, As, Cr, Mo.

Нужно оговориться, что вопрос о геологической деятельности микроорганизмов не так прост, как может показаться из-за чрезвычайно сжатого изложения данного материала. Обнаружение тех или иных микроорганизмов на месторождении, способных в принципе осуществлять тот или иной имеющий или имевший место ранее геологический процесс, еще вовсе не является доказательством их значимого участия в данном процессе. Необходимо установить их активное участие в процессе, определить соответствие экологических условий условиям их активной жизнедеятельности, установить наличие ингредиентов, подтверждающих их деятельность (субстратов и метаболитов), особенно важно охарактеризовать количественно долю их участия в природных процессах *in situ*, что может быть выполнено при использовании методов динамической геомикробиологии. Так, интенсивность биогенной сульфатредукции, биогенного окисления сероводорода в ряде случаев изучена непосредственно в природных условиях с применением метода меченых атомов. Однако даже если биогенная природа того или иного процесса доказана в принципе, в

каждом конкретном случае следует рассматривать все возможности образования продукта, например, возможности образования или окисления сероводорода чисто химическим путем.

Понимание геологической деятельности микроорганизмов необычайно важно для теории и практики геотехнологического выщелачивания металлов, где технологический процесс осуществляют непосредственно в месторождении, и где он как бы накладывается на природные процессы, в связи с чем, особенно важно знание механизмов и путей управления этими природными процессами [11].

Вопросы:

1. Каким образом осуществляется преобразование соединений фосфора?
2. В каких формах существует неорганическая сера в природной среде?
3. Опишите схему участия микроорганизмов в превращениях минеральной серы?
4. Дайте краткий анализ геологической деятельности бактерий цикла серы?
5. Дайте примеры типичным геолого-гидрогеохимическим условиям формирования гидрогенных урановых месторождений?
6. Опишите схему типичных геолого-гидрохимических условий формирования гидрогенного месторождения с коренным сульфидным и урановым оруденением?

ГЛАВА IV

ХАРАКТЕРИСТИКА АЦИДОФИЛЬНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ, УЧАСТВУЮЩИХ В ОКИСЛЕНИИ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ, ЖЕЛЕЗА И СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ

Ацидофильные хемолитотрофные микроорганизмы (АХМ), получающие энергию за счет окисления двухвалентного железа, элементарной серы и ее восстановленных соединений, большого разнообразия сульфидных минералов при низких оптимальных значениях pH (1-4) в широком диапазоне температур, составляют филогенетически неоднородную группу, которая включает представителей классов *Proteobacteria*, *Nitrospirae*, *Firmicutes*, *Actinobacteria* домена *Bacteria*, а также классов *Euryarchaeota* и *Crenarchaeota* домена *Archaea*. В окислении серы и сульфидных минералов принимают участие также некоторые гетеротрофные и факультативно литотрофные бактерии и археи. По численности и распространению, на первом месте стоят бактериоиды, далее фирмикуты, потом остальные актинобактерии и протеобактерии (рис. 4.1.)

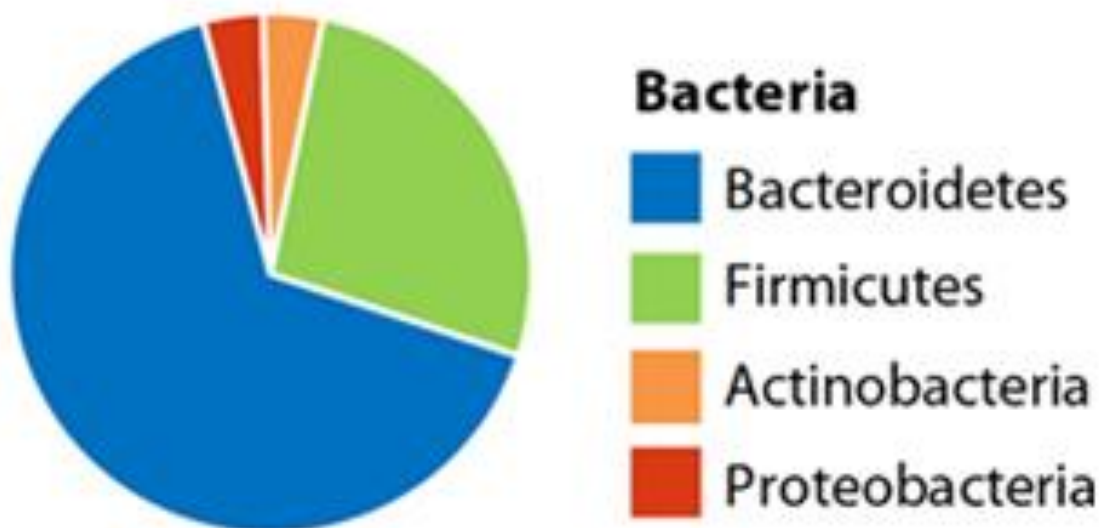


Рис. 4.1. Степень распространения и численности бактерий.

4.1. Представители класса *Proteobacteria*

АХМ класса *Proteobacteria* включают представителей нескольких родов, отличающихся друг от друга по филогенетическому положению и физиологическим свойствам. Основные их характеристики приведены в таблице 4.1.1.

4.1.1. Бактерии рода *Acidithiobacillus*

В род *Acidithiobacillus* включены некоторые ацидофильные бактерии, ранее относившиеся к роду *Thiobacillus*. Все бактерии рода являются грамотрицательными палочками, облигатными ацидофилами, получающими энергию при окислении неорганических субстратов и способными к фиксации углекислоты в цикле Кельвина-Бенсона-Бэссема.

Впервые на биологическую природу окисления элементарной серы до серной кислоты указали в 1922 г. Ваксман и Иоффе. Они выделили бактерию *Thiobacillus thiooxidans* (ныне *Acidithiobacillus thiooxidans*), развивающуюся в среде с содержанием серной кислоты до 5-7% (Фото 4.1.1).

Таблица 4.1.1.

Свойства представителей класса *Proteobacteria*

Вид	Основные источник и энергии	Температура роста (оптимальная), °C	pH для роста (оптимальный)	Содержание Г+Ц, мол. %
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	S^0 , Fe^{2+} , Соединения серы, сульфиды, водород	5-40 (28-35)	1,1-4,5 (2,5)	58-59
<i>Acidithiobacillus ferrivorans</i>	S^0 , Fe^{2+} , Соединения серы, сульфиды	4-37 (28-37)	1,9-3,4 (2,5)	56
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	S^0 , некоторые сульфиды	5-40 (28-30)	0,5-5,5 (2,0-3,0)	52
<i>Acidithiobacillus caldus</i>	S^0 , тетратионат	32-52 (45)	1,0-3,5 (2,0-2,3)	63,1-63,9

<i>Acidithiobacillus albertensis</i>	S^0 , $Na_2S_2O_3$	*(25-30)	2,0-4,5 (3,5-4,0)	61,5
<i>Acidithiobacillus ferridurans</i>	S^0, Fe^{2+} , соединени я серы, сульфиды, водород	(29)	1,3-(2,1)	58
<i>'Thiobacillus prosperus</i>	S^0, Fe^{2+} , соединени я серы, сульфиды	33-37 (23-41)	1,0-4,5 (2,0)	64
<i>Thiomonas cuprina</i>	S^0 , $Na_2S_2O_3$	20-45 (30-36)	1,5-7,2 (3,5-4,0)	66-69
<i>Acidiferrobacter thiooxydans</i>	S^0, Fe^{2+} , соединени я серы, сульфиды	*47 (38)	1,2-н.д. (2,0)	63,1
<i>'Ferrovumtuxofaciens'</i>	Fe^{2+}	*	Выше 2	*
*н.д. – нет данных				

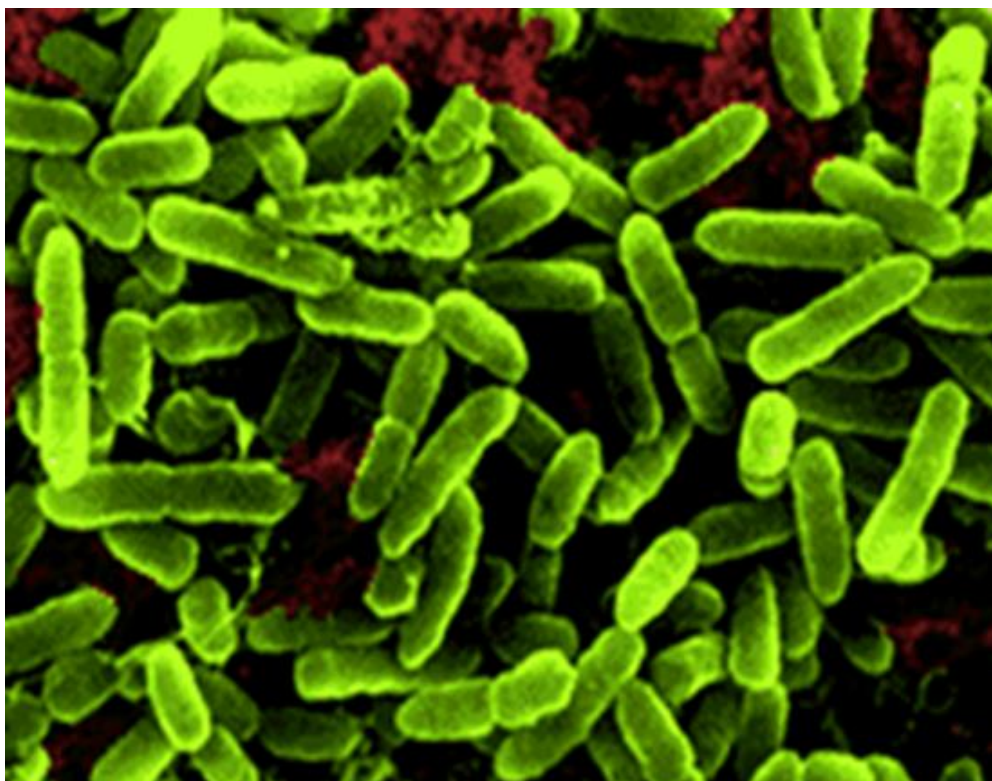


Фото 4.1.1. *Acidithiobacillus thiooxidans*

Первой описанной и наиболее полно изученной из ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, окисляющих сульфидные минералы, является мезофильная бактерия *Acidithiobacillus ferrooxidans* – облигатный автотроф, факультативный аэроб, получающий энергию при окислении двухвалентного железа, элементарной серы и ее восстановленных соединений (фото 4.1.2).

Acidithiobacillus ferrooxidans в анаэробных условиях окисляет серные соединения и водород, используя ионы трехвалентного железа в качестве акцептора электронов. Отмечена способность *Acidithiobacillus ferrooxidans* к азотфиксации.

Показано, что вид *Acidithiobacillus ferrooxidans*, что позволяет предположить существование микроорганизмов, филогенетически близких к *Acidithiobacillus ferrooxidans*, но обладающих отличными от типового штамма фенотипическими свойствами, например, термотолерантных. Это подтверждается выделением штаммов, близких к виду *A.ferrooxidans* из процесса биовыщелачивания при температуре выше 40 °С.

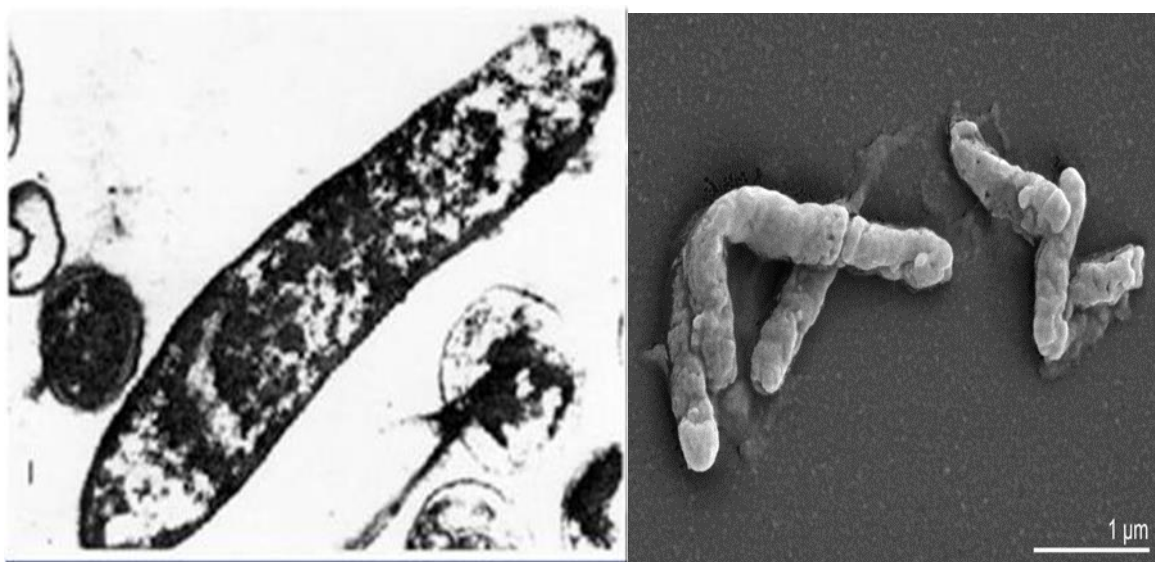


Фото 4.1.2. *Acidithiobacillus ferrooxidans*.

Несколько штаммов было выделено в новый вид – *At.ferrivorans*, отличающийся составом ЭТЦ окисления железа.

Авторы работы, основываясь на мультилокусном филогенетическом анализе, а также анализе метаболических путей окисления железа у 21 штамма *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *At.ferrivorans*, пришли к выводу, что каждый из двух видов подразделяется, по меньшей мере, на две группы, каждая из которых, в свою очередь может быть потенциально выделена в отдельный вид. *At.thiooxidans*, *At.albertensis* и *At. caldus* (фото 4.1.3) используют в качестве источников энергии только элементарную серу и ее восстановленные соединения. *At. Caldus* является умеренно термофильным микроорганизмом с оптимум роста при 45 °С, растет автотрофно, окисляя серу и ее восстановленные соединения, но может расти и миксотрофно, используя глюкозу или дрожжевой экстракт.



Фото 4.1.3. *Acidithiobacillus caldus*

4.1.2. Другие представители ацидофильных хемолитотрофных протеобактерий

Невалидизированный вид *Thiobacillus prosperus* выделен из геотермально подогреваемых участков морского дна. Этот вид является галотолерантным (выдерживает концентрацию NaCl в среде 3,5%) и может доминировать в процессах окисления сульфидных минералов в условиях высокой солености среды. Выделены штаммы, филогенетически близкие к типовому, но термотолерантные (способные проводить окисление пирита при температуре до 50 °C) и более устойчивые к соли (до 5%).

Thiomonas cuprina – умеренный ацидофил, который изначально был отнесен к роду *Thiobacillus*, но позднее реклассифицирован. Некоторые его штаммы растут при температуре до 45 °C.

Acidiferrobacter thiooxidans – ацидофильный термотолерантный микроорганизм. Ранее считался штаммом *Acidithiobacillus ferrooxidans* m-1 (DSM 2392), но позднее было показано, что микроорганизм филогенетически близок к семейству *Ectothiorhodos spiraceae*, представители которого являются сероокисляющими пурпурными фототрофными бактериями. Особенности этого вида являются термотолерантность и умеренная осмофилия. Установлено, что микроорганизм широко распространен.

Ferrovum tuxofaciens – невалидизированный автотрофный железоокисляющий вид, относящийся к β – *Proteobacteria*. Филогенетически близкие бактерии доминируют в некоторых низкотемпературных местах обитания с низкими значениями pH.

4.2. Представители класса *Nitrospirae*

4.2.1. Бактерии рода *Leptospirillum*

Бактерии рода *Leptospirillum* – грамотрицательные, имеют форму спиралл, вибрионов, реже кокков. Они являются облигатными аэробными

хемолитотрофами, окисляющими двухвалентное железо, и автотрофами, фиксирующими CO_2 в восстановительном цикле трикарбоновых кислот. В настоящее время валидизированы три вида рода *Leptospirillum* и два вида предложено выделить (таблица 4.2.1).

По результатам филогенетических исследований род разделен на три группы: штаммы, близкие к *L. ferrooxidans* (фото 4.2.1), образуют филогенетическую группу I; к *L. ferriphilum* (фото 4.2.2) и *L. rubrum* – филогенетическую группу II; к *L. ferrodiazotrophum* – филогенетическую группу III.

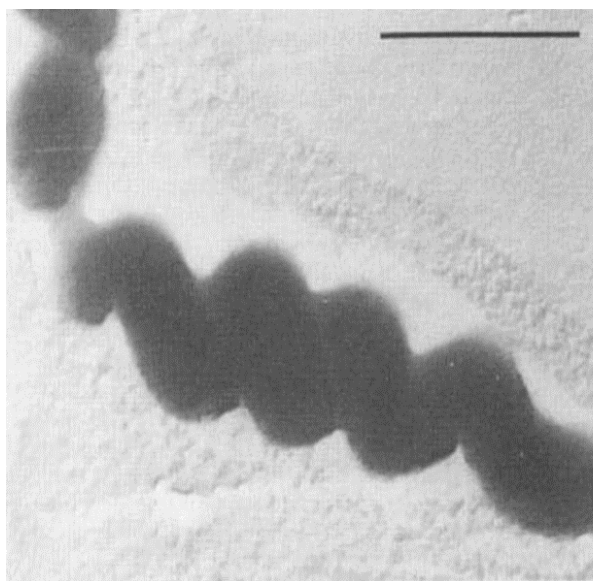


Фото 4.2.1. *Leptospirillum ferrooxidans*

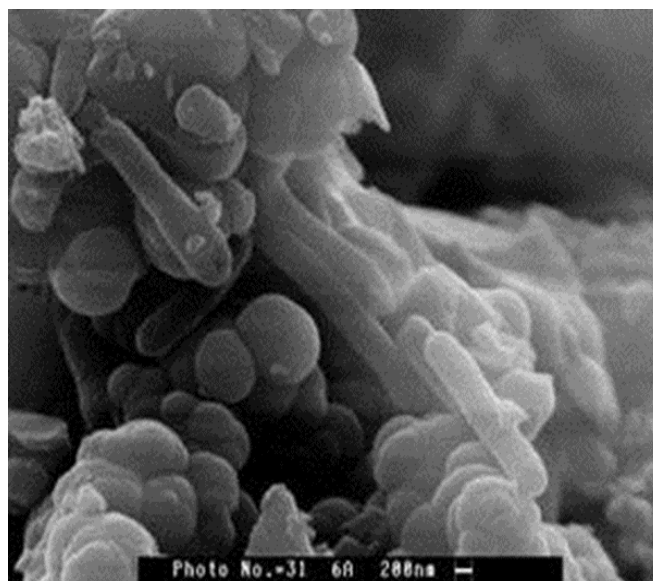


Фото 4.2.2. *Leptospirillum ferriphilum*

Бактерии рода способны окислять пирит и халькопирит как в чистой культуре, так и в смешанной культуре с сероокислителями. Роль бактерий рода *Leptospirillum* в сообществах микроорганизмов в процессах окисления сульфидных минералов может возрастать при понижении pH до значений 1,0-1,2 и при повышенном содержании ионов трехвалентного железа в среде. Характерной особенностью этого организма является окисление железа при очень высоком окислительно-восстановительном потенциале (выше 850 мВ).

Таблица 4.2.1.

Свойства представителей класса *Nitrospirae* (р. *Leptospirillum*)

Наименование вида	Основные источники энергии	Температура роста (оптимальная), °C	pH для роста (оптимальный)	Содержание Г+Ц, мол. %
<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Fe^{2+} , пирит	28-30	1,3-4,0 (1,5-3,0)	51,7
<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	То же	30-60 (45-50)	1,3-4,0 (1,6-1,9)	56
<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	"	10-45 (30-37)	н.д. (1,3-1,8)	55-58
' <i>Leptospirillum ferrodiazotrophum</i> '	Fe^{2+}	н.д.*	1,2	н.д.
' <i>Leptospirillum rubarum</i> '	Fe^{2+}	н.д.	н.д.	н.д.
*н.д. – нет данных				

Вопросы:

1. Дайте характеристику ацидофильным бактериям?
2. При каких диапазонах температур функционируют ацидофильные микроорганизмы?
3. Дайте характеристику представителям класса *Proteobacteria*?
4. Дайте характеристику представителям класса *Nitrospirae*?
5. Опишите свойства представителей класса *Proteobacteria*?
6. Опишите свойства представителей класса *Nitrospirae*?
7. Опишите основных представителей класса *Nitrospirae*?

4.3. Представители класса *Actinobacteria*

Представители класса *Actinobacteria* среди АХМ немногочисленны и включают один валидизированный род и один невалидизированный (таблица 4.3.1). Все описанные микроорганизмы являются умеренными термофилами, способными как к автотрофному росту, так и к использованию органических веществ. Стоит, однако, отметить, что возможно существование и других

хемолитотрофных ацидофильных актинобактерий. Все описанные микроорганизмы являются умеренными термофилами, способными как к автотрофному росту, так и к использованию органических веществ.

Таблица 4.3.1.

Свойства представителей класса *Actinobacteria*

Наименование вида	Основные источники энергии	Температура роста (оптимальная), °C	pH для роста (оптимальный)	Содержание Г+Ц, мол. %
<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	Fe^{2+} , пирит	30-55 (45-50)	н.д. *(2,0)	67-69
<i>Acidithiomicrobium P1</i>	Fe^{2+} , S^0	50	н.д.	55
<i>Acidithiomicrobium' P2</i>	Fe^{2+} , S^0	50	н.д.	51
*н.д. – нет данных				

Стоит, однако, отметить, что возможно существование и других хемолитотрофных ацидофильных актинобактерий. Есть данные о присутствии представителей семейства *Acidimicrobidae*, филогенетически отдаленных от известных видов, в местах обитания, где происходят процессы окисления сульфидных минералов. Описаны также два рода *Actinobacteria*, окисляющих железо и пирит, но являющихся облигатными гетеротрофами.

4.4. Представители класса *Firmicutes*

Среди микроорганизмов филума *Firmicutes* достаточно много видов АХМ, причем все они являются либо умеренно термофильными, либо термотолерантными. В настоящее время АХМ филума *Firmicutes* включают представителей двух близкородственных родов *Sulfobacillus* и *Alicyclobacillus* (некоторые виды) (таблица 4.4.1). Филогенетические исследования показали, что *Sulfobacillus* и *Alicyclobacillus* образуют единую филогенетическую группу, которая представляет самостоятельную эволюционную ветвь внутри кластридиального подразделения грамположительных бактерий.

Отличительными особенностями данной группы бактерий являются ацидотермофилия и наличие у всех ее представителей в жирнокислотном составе липидов - алициклических жирных кислот. Хемолитотрофные представители данных микроорганизмов (все виды рода *Sulfobacillus* и некоторые *Alicyclobacillus*) способны кокислению железа и соединений серы, а также к миксотрофии по углеродному питанию: фиксируют углекислоту в цикле Кельвина-Бенсона-Бэссема и потребляют органические соединения. Яркий представитель *Sulfobacillus* – *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (фото 4.4.1).

Таблица 4.4.1.

Свойства представителей филума *Firmicutes*

Наименование вида	Основные источники энергии	Температура роста (оптимальная), °C	pH для роста (оптимальный)	Содержание Г+Ц, мол. %
<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Fe^{2+} , S^0 , сульфидные минералы, органические вещества	20-60 (45-48)	1,5-5,5 (2,0)	48-50
<i>Sulfobacillus thermotolerans</i>	То же	20-60 (40)	1,2-5,0 (2,0-2,5)	48
<i>Sulfobacillus sibiricus</i>	"	17-60 (55)	1,1-3,5 (2,2-2,5)	48
<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	"	35-55 (45-50)	н.д.* (2,0)	55-57
<i>Sulfobacillus benefaciens</i>	Fe^{2+} , S^0 , соединения серы, органические вещества	30-47 (38-39)	0,8-2,2 (1,5)	50,6
<i>Sulfobacillus</i> штамм TS	S^0 , органические вещества	н.д. (50)	н.д.	н.д.
<i>Alicyclobacillus disulfidooxidans</i>	Fe^{2+} , S^0 , органические вещества	4-40 (35)	0,5-6,0 (1,5-2,5)	53
<i>Alicyclobacillus tolerans</i>	Fe^{2+} , S^0 , сульфидные минералы, органические вещества	20-55 (37-42)	1,5-5,0 (2,5-2,7)	49
<i>Caldibacillus ferrivorus</i>	То же	35-55 (45)	н.д. (1,8)	51
*Н.д. – нет данных				



Фото 4.4.1. *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*

Способность использовать неорганические соединения и потребность в органических соединениях варьирует у каждого представителя группы. Благодаря особенностям метаболизма эти микроорганизмы широко

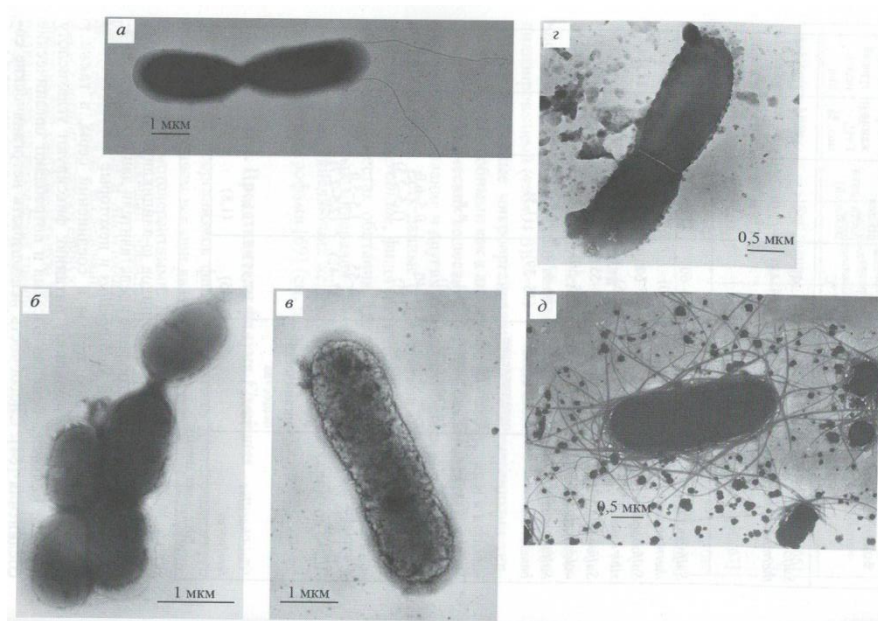


Фото 4.4.2. Вид клеток штаммов *Sulfobacillus*: а – *S. Thermosulfidooxidans* HT1; б – *S. Sibiricus* NI; в – *S. Termotolerans* Kr1; г – *S. Thermosulfidooxidans* BKMB-1269; д *S. Olimpiadicus* S-5.

распространены в природных и техногенных экосистемах, окисляя сульфидные минералы с высокой скоростью. *Alicyclobacillus* – является родом умеренно термофильных и термотолерантных спорообразующих микроорганизмов. В настоящее время описано около 25 видов, принадлежащих к данному роду, однако лишь немногие из них способны к окислению неорганических субстратов. Большинство видов являются типичными гетеротрофами. Виды *Alb. Disulfidooxidans* и *Alb. tolerans*, способные к росту на неорганических субстратах, нуждаются в присутствии органического источника углерода.

4.5. Представители класса *Euryarchaeota*

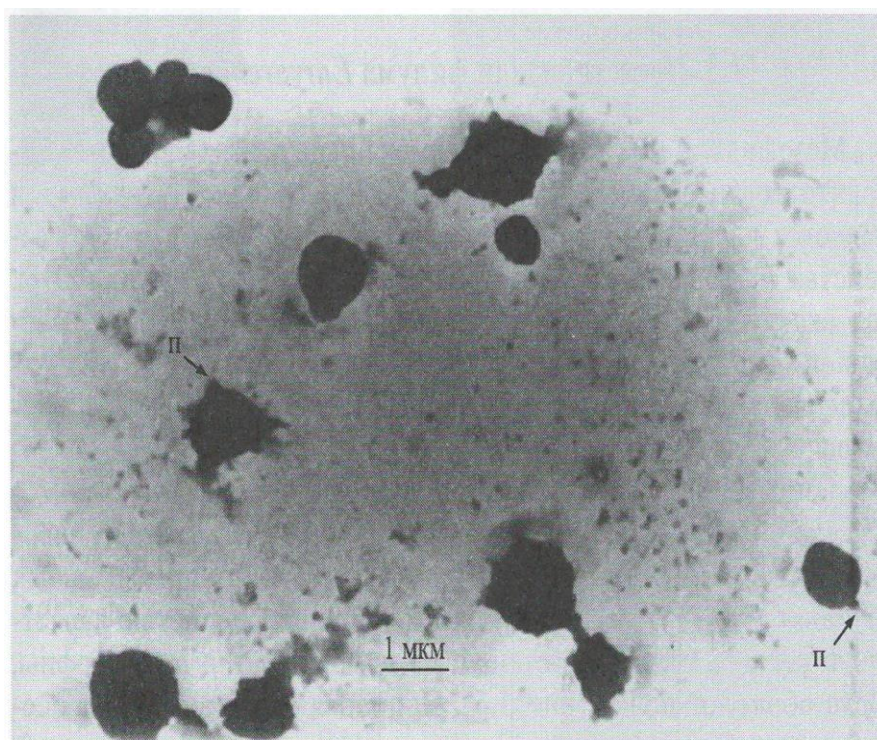
Мезофильные и умеренно термофильные ацидофильные хемолитотрофные археи принадлежат к филуму *Euryarchaeota* и являются членами родов *Ferroplasma* и *Acidiplasma* семейства *Ferroplasmaceae* порядка *Thermoplasmatales* (таблица 4.5). Род включает в себя умеренно термофильные и термотолерантные ацидофильные микроорганизмы, окисляющие железо и железосодержащие сульфиды, способные расти миксотрофно и гетеротрофно.

Данные археи широко распространены в местах обитания с кислым значением pH и, видимо, играют значительную роль в окислении сульфидных минералов в умеренно термофильных условиях. Их отличительной особенностью является отсутствие клеточной стенки, из-за чего клетки плеоморфны, часто образуют почки. Липидная мембрана имеет особый состав (состоит из молекул глицеринового эфира фитанила), благодаря чему род отличается особой устойчивостью к низким значениям pH.

Таблица 4.5

Свойства представителей филума *Euryarchaeota*

Наименование вида	Основные источники энергии	Температура роста (оптимальная), °C	pH для роста (оптимальный)	Содержание Г+Ц, мол. %
<i>Ferroplasma acidiphilum</i>	Fe ²⁺ , сульфидные минералы, ДЭ	15-45 (32)	1,3-2,2 (1,7)	36,5
<i>Ferroplasma acidarmanus</i>	То же	23-46 (45)	0-1,5 (1,2)	37
<i>Ferroplasma thermophilum</i>	"	30-60 (45)	0,2-2,5 (1,0)	34,1
<i>Ferroplasma cupricumulans</i>	"	22-63 (54)	0,4-1,8 (1,0-1,2)	н.д.*
<i>Acidiplasma cupricumulans</i>				
<i>Acidiplasma aeolicum</i>	Fe ²⁺ , ДЭ	15-65 (45)	0-4,0 (1,4-1,6)	36

Фото 4.5.1. Вид клеток и почек (п) *Ferroplasma acidiphilum*

4.6. Представители класса *Crenarchaeota*

Все экстремально термофильные АХМ – окислители сульфидных минералов – относятся к семейству *Sulfolobaceae* порядка *Sulfolobales* класса *Crenarchaeota* (таблица 4.6.1). Для микроорганизмов семейства оптимальными являются температуры от 65 до 90°C и pH≈2. Клетки обычно кокковидные или неправильной формы.

Таблица 4.6.1.

Свойства представителей класса *Crenarchaeota*

Наименование вида	Основные источники энергии	Температура роста (оптимальная), °C	pH для роста (оптимальный)	Содержание Г+Ц, мол. %
<i>Acidianus brierleyi</i>	S^0 , Fe^{2+} , сульфидные минералы	45-75 (70)	1,0-6,0 (1,5-1,2)	31
<i>Acidianus infernus</i>	S^0	65-96 (90)	1,0-5,5 (1,0)	31
<i>Acidianus ambivalens</i>	S^0	55-86 (81)	0,8-4,0 (2,5)	32,7
<i>Metallosphaera hakonensis</i>	S^0 , сульфидные минералы, органические вещества	50-80 (70)	1,0-4,0 (3,0)	46
<i>Metallosphaera prunae</i>	S^0 , сульфидные минералы	55-80 (75)	1,0-4,5 (2,0-3,0)	46
<i>Metallosphaera sedula</i>	То же	50-80 (75)	1,0-4,5 (2,0-3,0)	45
<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	S^0	55-85 (70-75)	1,0-6,0 (2,0-3,0)	37
<i>Sulfolobus metallicus</i>	S^0 , Fe^{2+} , сульфидные минералы	50-75 (65)	1,0-4,5 (2,0-3,0)	38
<i>Sulfolobus yangmingensis</i>	S^0	65-95 (80)	2,0-6,0 (4,0)	42
<i>Sulfurococcus mirabilis</i>	S^0	50-86 (70-75)	1,0-5,0 (2,0-2,6)	44
<i>Sulfolobus yellowstonensis</i>	S^0 , Fe^{2+} , сульфидные минералы	40-80 (60)	1,0-5,5 (2,0-2,6)	45

Представители этого семейства способны к автотрофному росту в аэробных условиях, окисляя железо, серу, тиосульфат, сульфиды металлов, водород. В анаэробных условиях восстанавливают серу, окисляя органические вещества.

Многие из данных микроорганизмов, принадлежащие к родам *Acidianus*, *Metallosphaera*, *Sulfolobus* и *Sulfurococcus*, способны окислять сульфидные минералы [7].

4.7. Гетеротрофные ацидофильные микроорганизмы, встречающиеся в зонах окисления сульфидных руд

Рассмотренные в предыдущих разделах АХМ являются автотрофами или миксотрофами. Однако микробиота кислых мест обитания включает в себя достаточно большое количество видов облигатно гетеротрофных микроорганизмов.

В табл. 4.7.1 представлены основные свойства гетеротрофных ацидофильных микроорганизмов. Некоторые из них способны к окислению серы и ее соединений, внося вклад в окисление кислоторастворимых сульфидных минералов. Описаны два вида облигатно гетеротрофных актинобактерий *Ferrimicrobium acidiphilum* и *Ferrithrix thermotolerans*, способных окислять пирит и железо.

Отмечено, что гетеротрофы, способные потреблять большое количество органических соединений, токсичных для автотрофных хемолитотрофов, играют немаловажную роль в процессах биовыщелачивания.

Рассмотрев разнообразие описанных АХМ, необходимо отметить тот факт, что при исследовании ацидофильных микробных сообществ с помощью молекулярно-биологических методов нередко определяется наличие фило типов, далеких от известных АХМ [5].

Свойства гетеротрофных ацидофильных микроорганизмов

Наименование вида	Класс	Окисление неорганических субстратов	Температура роста (оптимальная), °С	рН для роста (оптимальный)
<i>Acidiphilium acidophilum</i>	<i>Proteobacteria</i>	S^o	25-37 (27-30)	1,5-1,6 (2,5-3,0)
<i>Acidiphilium angustum</i>	"	*	н.д.**	2,5-6,0 (н.д.)
<i>Acidiphilium cryptum</i>	"	S^o	20-41 (35-41)	1,9-5,9 (3,0)
<i>Acidiphilium multivorum</i>	"	-	17-42 (27-35)	1,9-5,6 (3,5)
<i>Acidiphilium organovorum</i>	"	-	20-45 (37)	2,0-5,5 (3,0)
<i>Acidiphilium rubrum</i>	"	S^o	н.д.	2,5-6,0 (н.д.)
<i>Acidisphaera rubrifaciens</i>	"	-	20-40 (30-35)	3,5-6,0 (4,5-5,0)
<i>Acidobacterium capsulatum</i>	"	-	20-37 (н.д.)	3,0-6,0 (н.д.)
<i>Acidocella aminolytica</i>	"	-	20-37 (н.д.)	3,0-6,0 (н.д.)
<i>Acidocella facilis</i>	"	-	25-37 (н.д.)	2,5-6,0 (н.д.)
<i>Acidicaldus organivorans</i>	"	S^o	н.д.-65 (50-55)	1,8-3,0 (2,5-3,0)
<i>Alicyclobacillus acidiphilus</i>	<i>Firmicutes</i>	н.д.	20-55 (50)	2,5-5,5 (3,0)
<i>Alicyclobacillus acidocaldarius</i>	"	-	45-70 (60-65)	2,0-6,0 (3,0-4,0)
<i>Alicyclobacillus acidoterrestris</i>	"	-	35-55 (42-53)	2,2-5,8 (н.д.)
<i>Alicyclobacillus cycloheptanicus</i>	"	-	40-53 (48)	3,0-5,5 (н.д.)
<i>Alicyclobacillus herbarius</i>	"	н.д.	35-65 (55-60)	3,5-6,0 (4,5-5,0)
<i>Alicyclobacillus hesperidum</i>	"	н.д.	35-60 (50-53)	2,0-6,0 (3,5-4,0)
<i>Alicyclobacillus pomorum</i>	"	н.д.	30-60 (45-50)	2,5-6,0 (4,5-5,0)
<i>Alicyclobacillus sendaiensis</i>	"	н.д.	40-65 (55)	2,5-6,0 (4,5-5,0)
<i>Alicyclobacillus vulcanalis</i>	"	-	35-65 (55)	2,0-6,0 (4,0)
<i>Ferrimicrobium acidiphilum</i>	<i>Actinobacteria</i>	Fe^{2+} , пирит	н.д. – 37 (35)	1,4-н.д. (2,0)
<i>Ferrithrix thermotolerans</i>	"	Fe^{2+}	н.д. – 50 (43)	1,6-н.д. (1,8)
<i>Picrophilus oshimae</i>	<i>Euryarchaeota</i>	-	47-65 (60)	0,0-3,5 (0,7)
<i>Picrophilus torridus</i>	"	-	47-65 (60)	0,0-3,5 (0,7)
<i>Thermoplasma acidophilum</i>	"	-	45-63 (59)	0,5-4,0 (1,0-2,0)
<i>Thermoplasma volcanicum</i>	"	-	33-67 (59-60)	1,0-4,0 (2,0)
*не окисляют неорганический субстрат. **н.д. – нет данных.				

Вопросы:

1. Какие классы бактерий относятся к группе ацидофилов?
2. Дайте характеристику классу гетеротрофных бактерий?
3. Какие классы бактерий способны окислять железо и серу?
4. При каких параметрах температур способны существовать сульфобациллы?
5. В каких условиях среды функционируют гетеротрофные виды микроорганизмов?
6. Опишите строение сульфобацилл?

Глава V

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БАКТЕРИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ И ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД И КОНЦЕНТРАТОВ

5.1. Теоретические основы бактериального окисления сульфидных минералов

Рудные месторождения, особенно месторождения сульфидных руд, являются благоприятной экологической нишей для активной жизнедеятельности специфичных микроорганизмов, т.к. в них постоянно протекают геохимические процессы, в которых принимают участие элементы с различными химическими свойствами. Окислительные условия в рудных телах этих месторождений способствуют протеканию процессов окисления и выщелачивания сульфидных минералов, при которых металлы и сера переходят в водорастворимое состояние и выщелачиваются. Ранее окисление сульфидных минералов рассматривалось как чисто химический процесс, в котором основными агентами являются кислород воздуха и продукты окисления сульфидов - серная кислота и сульфаты металлов. Как известно, хорошим окислителем сульфидов является сульфат закиси железа, который взаимодействует с ними по реакции:

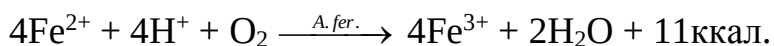


Получаемый в результате этой реакции сульфат закиси железа в кислых растворах очень медленно окисляется до сульфата окиси железа. Однако в присутствии тионовых железоокисляющих бактерий *Acidithiobacillus ferrooxidans* скорость окисления железа увеличивается в 180 тысяч раз. В рудных месторождениях кроме этих микроорганизмов встречаются другие, которые обитают в широком диапазоне pH (от 0,5 до 10)

и населяют практически все экологические ниши месторождений сульфидсодержащих руд.

Тионовые микроорганизмы, как было указано выше, являются хемолитоавтотрофными, т.е. источником электронов в энергетическом процессе с участием этих микроорганизмов являются неорганические вещества, а система автотрофной ассимиляции углекислоты в органические вещества является основным типом питания бактерий.

Наиболее легко окисляемым субстратом для железобактерий является закисное железо, которое в кислой среде окисляется с их участием до оксидного:



Кроме закисного железа *At.ferrooxidans* используют также в качестве энергетического источника такие восстановленные соединения серы как тиосульфаты $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, тритионаты $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$, тетратионаты и элементную серу, конечным продуктом окисления которых является сульфат-ион. Многочисленными исследованиями установлено, что бактерии *At.ferrooxidans* принимают участие в окислении практически всех сульфидных минералов.

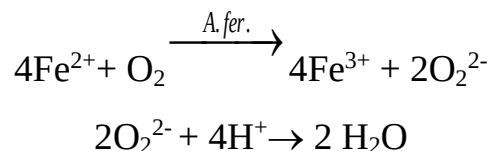
Основными условиями существования и активной жизнедеятельности *At.ferrooxidans* является кислотность среды, ее температура, наличие воды и кислорода. Оптимальным значением pH среды для развития бактерий является 2,0-2,4 однако в природных рудничных водах эти микроорганизмы обнаруживаются даже при pH 1,2 и 7,6, но в этих условиях они неактивны. Среда с pH 9 является для них летальной. Эти бактерии являются чрезвычайно толерантными к кислой среде. Они могут выдерживать концентрацию серной кислоты в растворе до 18 г/л и гибнут лишь при концентрации ее 22 г/л, т.е. при pH 0,3, в то время как внутри клетки pH поддерживается на уровне 4,8 - 5,0.

Бактерии *At.ferrooxidans* относятся к мезофилам, для которых оптимальной температурой их роста и развития является 28 - 35 °С, при 40 °С прекращается их рост, а при 50 °С они гибнут ввиду денатурации белков.

Для нормального роста и развития бактерий требуется наличие в среде минеральных солей и прежде всего соединений азота и фосфора, которые используются бактериями в энергетическом метаболизме. Как уже отмечалось выше, бактерии *At.ferrooxidans* присутствуют повсеместно в рудничных кислых водах сульфидных месторождений, угольных шахт и залежей урановых руд, содержащих пирит. Различия между природными штаммами *At.ferrooxidans*, заключаются в основном в устойчивости к активной кислотности среды, тяжелым металлам, различным микроэлементам, а также в скорости окисления различных сульфидов и серы. Все эти различия носят адаптивный характер. Так, микроорганизмы, выделенные из кислых вод Дегтярского рудника были впоследствии использованы после соответствующей адаптации при выщелачивании арсенопирита, сфалерита, халькопирита и других сульфидных минералов. Способность железоокисляющих бактерий адаптироваться к изменяющимся условиям среды обитания имеет большое значение для технологии БВ, т.к. микроорганизмы могут довольно легко адаптироваться, например, к повышенному содержанию в среде тяжелых металлов. Показана возможность адаптации бактерий к содержанию в среде до 55 г/л меди, до 30 - 40 г/л цинка, до 8 - 12 г/л мышьяка. Это уникальное свойство бактерий позволяет использовать их в промышленном масштабе, например, при чановом выщелачивании в плотных пульпах.

Для аэробных бактерий, какими являются микроорганизмы *At.ferrooxidans*, присутствие кислорода в среде является обязательным. Большая часть его поглощается клеткой с участием ферментных дыхательных систем. Другая часть участвует в чисто химическом процессе, при котором производит окисление химических соединений в составе клетки, например, S - групп белков.

У бактерий *At.ferrooxidans* электроны от внешнего энергетического субстрата (Fe^{2+} , сульфид) передаются по цепи переносчиков на молекулярный кислород с образованием воды:



Кроме переноса электронов в этом процессе используется освобождающаяся энергия путем ее трансформирования в химическую энергию фосфатных связей при синтезе АТФ из АДФ и неорганического фосфора.

Таким образом, уникальные свойства тионовых железоокисляющих бактерий принимать участие в окислении таких неорганических субстратов, как двухвалентное железо, элементная сера и сульфидные минералы, позволяют использовать их при извлечении металлов из сульфидсодержащих руд. Для интенсификации их роста и повышения активности необходимо создать оптимальные условия для их жизнедеятельности, которые определяются параметрами процесса и свойствами выщелачиваемого продукта.

Вопрос о взаимодействии бактерий с сульфидными минералами является основным в теории бактериального выщелачивания. Изучение этого взаимодействия имеет важное значение не только в познании сложного механизма этого процесса, но и для интенсификации бактериальных окислительных реакций и управления ими. Трудности изучения этого механизма объясняются тем, что помимо взаимодействия трех фаз (жидкой, твердой и газовой) в нем активное участие принимают бактериальные клетки - живые организмы, которые для роста и обеспечения своей жизнедеятельности используют компоненты всех трех фаз. Кроме того, в этом взаимодействии принимают участие различные продукты метаболизма

бактерий - неорганические и органические, которые действуют на биохимическом уровне.

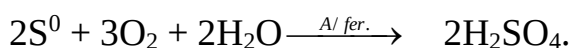
В настоящее время существуют несколько точек зрения на роль микроорганизмов *At. ferrooxidans* в окислении и выщелачивании сульфидных минералов. Ранее считалось, что окисление и выщелачивание сульфидных минералов при участии микроорганизмов происходит в результате действия продуктов окисления сульфата закиси железа, бактериями и серной кислоты, образующейся при бактериальном окислении сульфидной серы. Например, наиболее вероятными реакциями бактериального окисления пирита считаются реакции с образованием сульфата закиси железа:



и элементарной серы:



которые затем окисляются бактериями до сульфата окиси железа и серной кислоты:



Таким образом, в результате реакций окисления сульфата закиси железа и элементарной серы образуются окислители сульфидных минералов - сульфат окиси железа и серная кислота. Кроме этих реакций при бактериальном окислении и выщелачивании сульфидных минералов на поверхность минералов действуют ферментные системы клеток. Это так называемый механизм прямого бактериального окисления сульфидов или “прямой” механизм.

Бактерии окисляют сульфидные минералы даже в тех случаях, когда их железоокисляющие системы подавлены. Минералы в этом случае окисляются путем прямого воздействия микроорганизмов на элементы кристаллической решетки минералов. Этот механизм окисления сульфидных минералов считается определяющим, в то время как биохимические реакции

окисления закиси железа, сульфидной и элементной серы выполняют косвенную роль.

Однако долю участия этих механизмов в окислении сульфидных минералов определить довольно трудно. Следует учитывать то, что реакции преобразования неорганических субстратов с участием микроорганизмов имеют одну и ту же природу, осуществляются они непосредственно на поверхности минерала или в жидкой фазе пульпы.

Поэтому процесс бактериального окисления и выщелачивания минерального субстрата можно условно разделить на:

- ♦ взаимодействие клеток и их метаболитов с элементами кристаллической решетки непосредственно на минеральной поверхности;
- ♦ взаимодействия клеток с этими же элементами и продуктами метаболизма в жидкой фазе.

Первой стадией взаимодействия бактерий *At.ferrooxidans* с сульфидным субстратом является закрепление микроорганизмов на его поверхности, после чего начинается химическое превращение самого субстрата. Известно, что микроорганизмы способны закрепляться на любой поверхности.

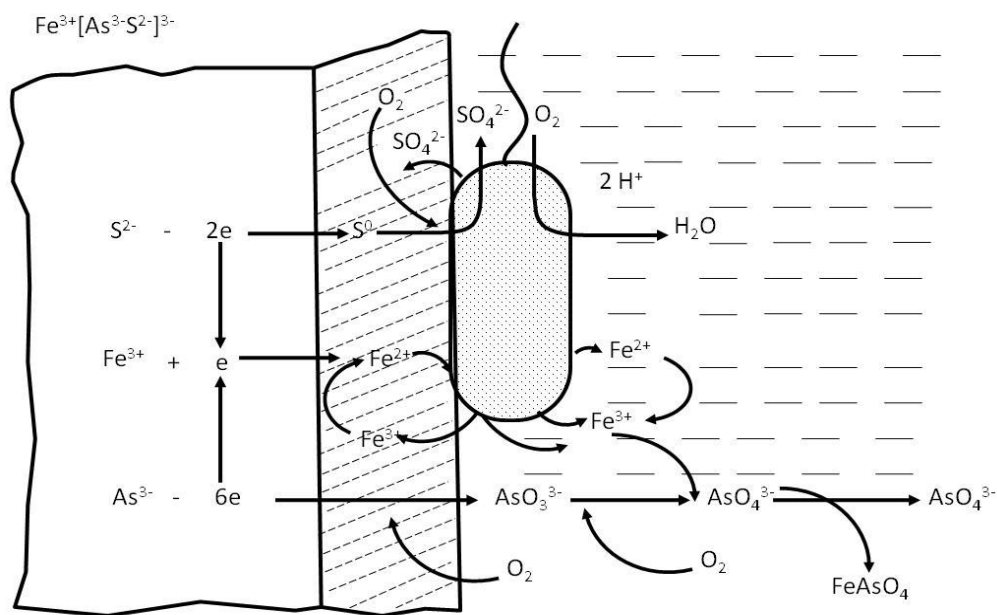


Рис. 5.1.1. Схематическая модель механизма бактериального окисления арсенопирита.

Адгезия их может происходить избирательно и неизбирательно, на положительно и отрицательно заряженных, на гидрофобных и гидрофильных поверхностях (рис.5.1.1).

Механизм их прикрепления является генетически запрограммированным и чрезвычайно сложным. Считается, что ответственными за этот механизм являются плазмиды. При адгезии клеток могут иметь место самые различные виды взаимодействия, начиная от прикрепления за счет обычной липкости их слизистой капсулы и кончая взаимодействием электростатических сил.

Однако наличие бактерий на поверхности сульфидных минералов, фиксируемое визуально, не является еще доказательством их участия в бактериальном окислении этой поверхности, ведь они закрепляются и на поверхностях, которые не используются ими в качестве субстрата (рис. 5.1.2).

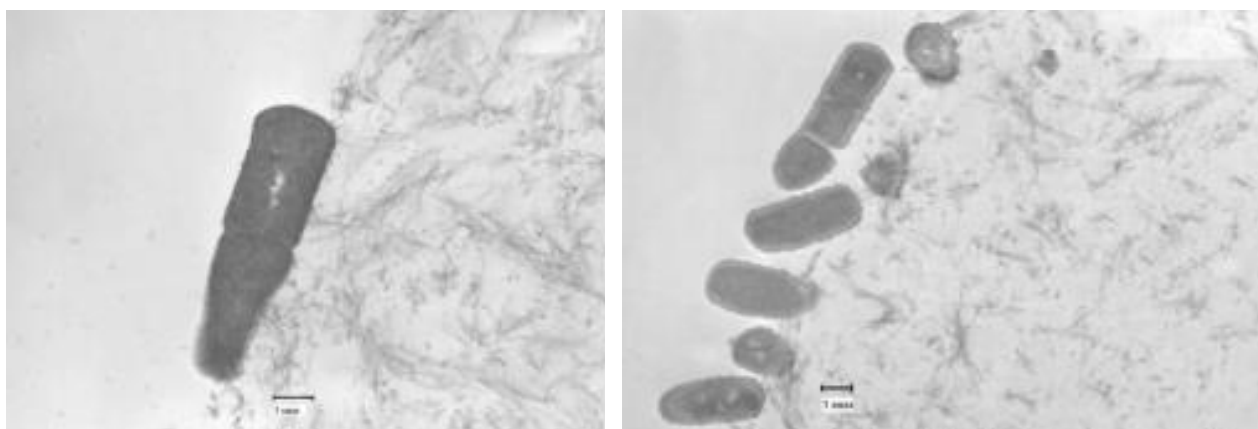


Рис. 5.1.2. Расположение микроорганизмов на поверхности минеральных частиц с постепенным проникновением в них.

Адгезия на поверхности сульфидов носит специфический характер и имеет глубокий биологический смысл, т.к. в этом случае минерал является субстратом - источником энергии для роста и жизнедеятельности бактерий. Следует также учесть, что при микробиологическом выщелачивании бактерии не только закрепляются на поверхности минерального субстрата,

но и имеются в жидкой фазе пульпы, где они окисляют закисное железо и элементную серу. Определение окислительной активности биомассы, находящейся на твердой фазе и в жидкой фазе дает представление о роли микроорганизмов, которую они выполняют в этих фазах.

При бактериальном выщелачивании золотомышьяковых концентратов микроорганизмы, находящиеся в жидкой фазе пульпы, т.е. “свободно плавающие”, потребляют не более 1% от общего количества поглощаемого пульпой кислорода. Это объясняется тем, что концентрация закисного железа, являющегося субстратом для бактерий, которых в жидкой фазе пульпы содержится 10^8 - 10^9 кл/мм, составляет лишь 5% от общего количества железа, в то время как содержание окисного железа доходит до 10 - 15 г/л. Поэтому, потребление кислорода жидкой фазой пульпы связано с бактериальным окислением закисного железа, перешедшего в раствор в результате химического взаимодействия сульфата окиси железа с поверхностью сульфидных минералов. Эти бактерии являются потенциально активными и способны принимать участие в окислении при наличии окисляемого субстрата.

Почти весь потребляемый при биовыщелачивании (БВ) концентратов кислород (95%) расходуется при непосредственном окислении сульфидных минералов, закрепившимися на них клетками (рис. 5.1.3).

На поверхности минералов бактерии закрепляются очень прочно. Так при бактериальном выщелачивании золотомышьякового концентрата даже после трех отмывок потребление кислорода снизилось всего в 1,16 раза.

На твердой фазе пульпы при БВ золотомышьякового концентрата закрепляется обычно около 70 - 80% клеток и только 20 -30% свободно “плавают” в жидкой фазе. Около 15 - 16% от общей поверхности выщелачиваемого концентрата занято сорбированными бактериальными клетками, причем наиболее активно они сорбируются на арсенопирите, к выщелачиванию которого они были адаптированы.

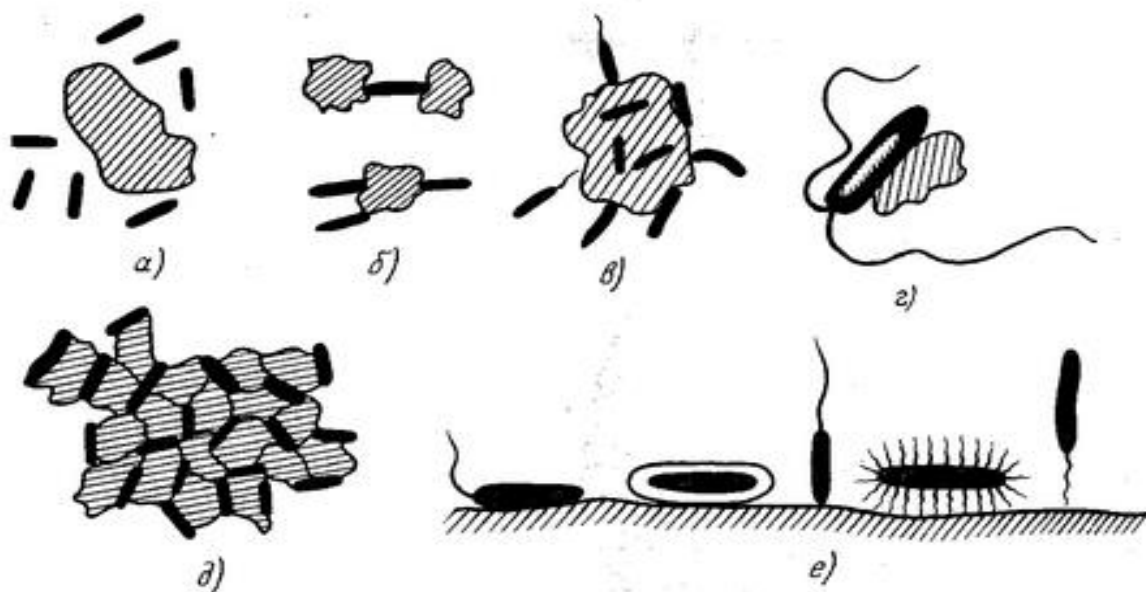


Рис. 5.1.3. Схема расположения микроорганизмов на поверхности минералов: а).-раздельное расположение микроорганизма и минерала; б).-адсорбция на поверхности больших частиц; в).-адсорбция с проникновением в минерал; г).-адсорбция на поверхности малых частиц; д).-образование конгломератов из микроорганизмов и частиц; е).-прикрепление различными частями тела.

В процессе непрерывного выщелачивания равновесная концентрация бактерий на твердой фазе достигается за 20 минут. Использование адаптированной культуры увеличивает количество сорбированных клеток с 8 до 95% от их общего количества.

До изучения механизма бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов используются основные термодинамические закономерности, характерные для окисления этих минеральных субстратов. Диаграммы Пурбэ (ф-рН), используемые для этой цели позволяют определить термодинамически стабильные состояния системы в зависимости от величины рН среды, потенциала минерала и среды.

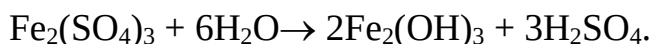
Анализ термодинамического состояния пирита, арсенопирита и пирротина в условиях бактериального выщелачивания, а также электрохимические изменения подтвердили, что микроорганизмы при БВ непосредственно окисляют элементы кристаллической решетки сульфидных

минералов благодаря биокаталитическим свойствам их ферментов. В области активного бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов они термодинамически неустойчивы и обладают достаточным запасом свободной энергии, необходимой для обеспечения жизнедеятельности микроорганизмов *At.ferrooxidans*, которые принимают участие в реакциях с выходом свободной энергии не менее 12 ккал.

При БВ арсенопирита окисное железо непрерывно накапливается как в растворе, так и в осадке. Увеличение его концентрации объясняется бактериальным окислением закисного железа, образующегося при окислении арсенопирита:



Кислотность среды при БВ арсенопирита ниже, чем рН осаждения железа из сернокислых растворов в виде гидроксида (рН 2,3), поэтому при достижении определенной концентрации сернокислое окисное железо гидролизуются с образованием гидроксида, выпадающего в осадок с одновременным подкислением среды:



Окисное железо, кроме того, может образовывать с мышьяком арсенаты железа, которые также выпадают в осадок, однако это происходит при более низких значениях рН среды, нежели осаждение железа.

В образовавшемся осадке железо находится преимущественно в трехвалентной форме. Например, при БВ чистого арсенопирита количество его в осадке составляет более 50% от общего содержания железа в растворе и осадке. Количество закисного железа в растворе зависит от плотности биомассы и ее активности. Так при БВ концентрата Бакырчикского месторождения при плотности биомассы 2,5 г/л и ее активности 3 - 4 г/л·ч количество двухвалентного железа не превышает 2 - 10% от общего содержания железа.

Мышьяк при БВ арсенопирита переходит в раствор и осадок как в трех-, так и пятивалентной форме. В растворе он находится преимущественно в виде о-мышьяковой и о-мышьяковистой кислот. Количество мышьяка в осадке зависит от pH раствора, концентрации и валентности, находящихся в растворе мышьяка и железа. Если в растворе соотношение As^{3+} к As^{5+} составляет 5:1, то в осадке это соотношение равно 2,5:1, при соотношении суммарного железа и суммарного мышьяка в осадке 1,1:1, в растворе 0,9:1.

При выщелачивании золотомышьяковых концентратов биомассой, которая имеет активность до 6 г/л·ч в растворе мышьяк находится преимущественно в пятивалентной форме. В среднем более 75% мышьяка в растворе представлено соединениями пятивалентного мышьяка.

Более четкая зависимость наблюдается между количеством мышьяка в осадке и величиной pH, причем эта зависимость изменяется со временем выщелачивания. В первые часы выщелачивания, количество мышьяка в осадке уменьшается с увеличением кислотности и при pH менее 1,6 почти весь мышьяк находится в растворенном состоянии. Однако в дальнейшем, когда в пульпе накапливается большое количество органических веществ и мышьяка, содержание которого доходит до 15 г/л, количество его в осадке повышается с увеличением кислотности среды и может достигать 80% от общего количества выщелоченного мышьяка.

При изучении поведения сульфидной серы в условиях БВ арсенопирита и золотомышьякового концентрата установлено, что в пульпе происходит накопление элементной серы, количество которой к концу процесса может достигать 60% от общей выщелоченной серы (при БВ арсенопирита) и 30 - 40 % при БВ золотомышьякового концентрата.

Накапливаются также промежуточные соединения серы (до 20%), но содержание их уменьшается к концу процесса за счет окисления их до сульфат-ионов.

Большое различие наблюдается в составе продуктов, образующихся на арсенопирите при химическом и бактериальном окислении. Химическое

окисление приводит к образованию на поверхности арсенопирита гетита HFeO или гидрогетита $\text{HFeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которые образовались из гидроксида трехвалентного железа при сушке образцов и количество которого составляет 30 - 40% от общего количества поверхностных соединений, среди которых присутствует элементарная сера (10%). Таким образом, в процессе химического окисления на поверхности арсенопирита образуется сернокислое окисное железо, часть которого переходит в раствор, и элементарная сера. Процесс химического окисления при этом практически заканчивается.

При бактериальном окислении арсенопирита на его поверхности основным продуктом является элементарная сера, количество которой составляет уже 50%, т.е. в 5 раз больше, чем при химическом окислении. Эта элементарная сера непрерывно окисляется бактериями до SO_4^{2-} , также как закисное железо до оксидного (рис. 5.1.4).

Таким образом, при взаимодействии микроорганизмов с поверхностью сульфидных минералов образуется единственный твердый продукт окисления сульфидов - элементарная сера и закисное железо, которые затем окисляются бактериями на поверхности минерала и в объеме раствора.

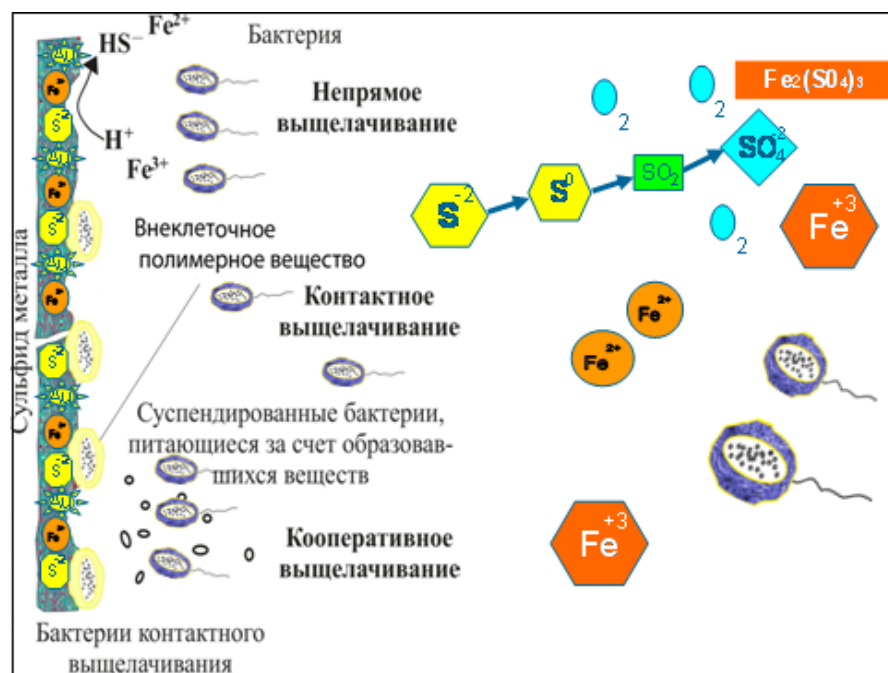


Рисунок 5.1.4. Механизм превращения элементарной серы в β – модификацию.

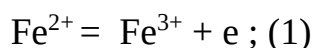
Отмечается также, что элементная сера, образующаяся при бактериальном окислении арсенопирита, имеет кристаллическую структуру, отличную от структуры стандартной серы орторомбической. Эта сера была названа β -серой, аналогично β -модификации селена. Элементная β -сера обнаружена в горячих серных источниках Португалии, в которых присутствуют тионовые термофильные бактерии.

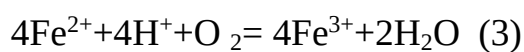
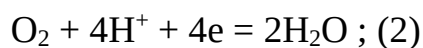
Процесс бактериального окисления и выщелачивания, таким образом, можно разделить на два цикла, которые самым тесным образом связаны между собой протекающими реакциями. Первый цикл - это непосредственное окисление элементов кристаллической решетки минералов, которое происходит при участии как химических агентов - кислорода и окисного железа, так и ферментативных систем бактерий. При этом окислении происходит деструкция минерала, т.е. его выщелачивание. Второй цикл - непосредственное бактериальное окисление продуктов выщелачивания сульфидных минералов - закисного железа и элементной серы [3].

5.2. Механизм биохимического окисления железа и сульфидной серы

Известно, что в обычных условиях многие окислительно-восстановительные реакции, которые используются микроорганизмами в качестве энергетического источника, протекают крайне медленно. К этим реакциям относится реакция окисления закисного железа, до окисного. Железо (II) при pH менее 3 почти не окисляется, но в присутствии бактерий скорость окисления увеличивается почти в 200 тысяч раз (рис. 5.2.1).

При окислении железа кислород выступает в роли акцептора, реакцию его окисления можно представить в виде:





Энергия Гиббса последней реакции равна $G = - 38,3$ ккал, а потенциал:

$$E = 0,771 + 0,09 \lg(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) (4)$$

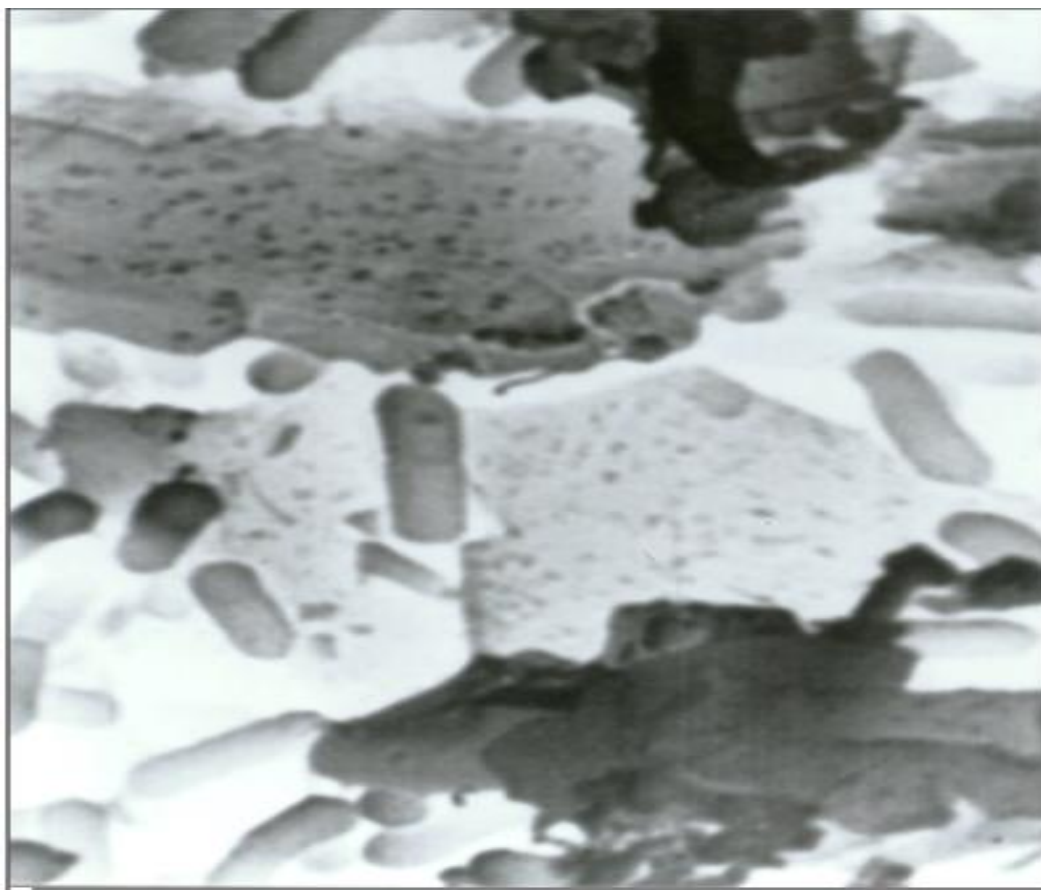


Рис.5.2.1. Смешанная популяция видов микроорганизмов, окисляющих сульфидные минералы.

Энергетический метаболизм, т.е. реакции, сопровождающиеся мобилизацией энергии и запасами ее в форме АТФ, используемой клетками *A.ferrooxidans* при биосинтезе, заключается в превращении химической реакции восстановленных химических соединений в биологически доступную энергию макроэргических связей. Донорами электронов в этом энергетическом процессе

является неорганическое вещество, в частности закисное железо, акцептором - молекулярный кислород.

С учетом имеющихся экспериментальных данных по ферментативной кинетике, биохимическое или биокаталитическое окисление железа можно объяснить, используя основные положения хемоосмотической гипотезы Ингледью. Первичным акцептором электронов при окислении железа (II) является медьсодержащий белок-рустицианин, который стабилен при pH 2, который способен взаимодействовать с железом. Этот белок восстанавливается на внешней стороне мембраны, где находятся цитохромы C (рис. 5.2.2).

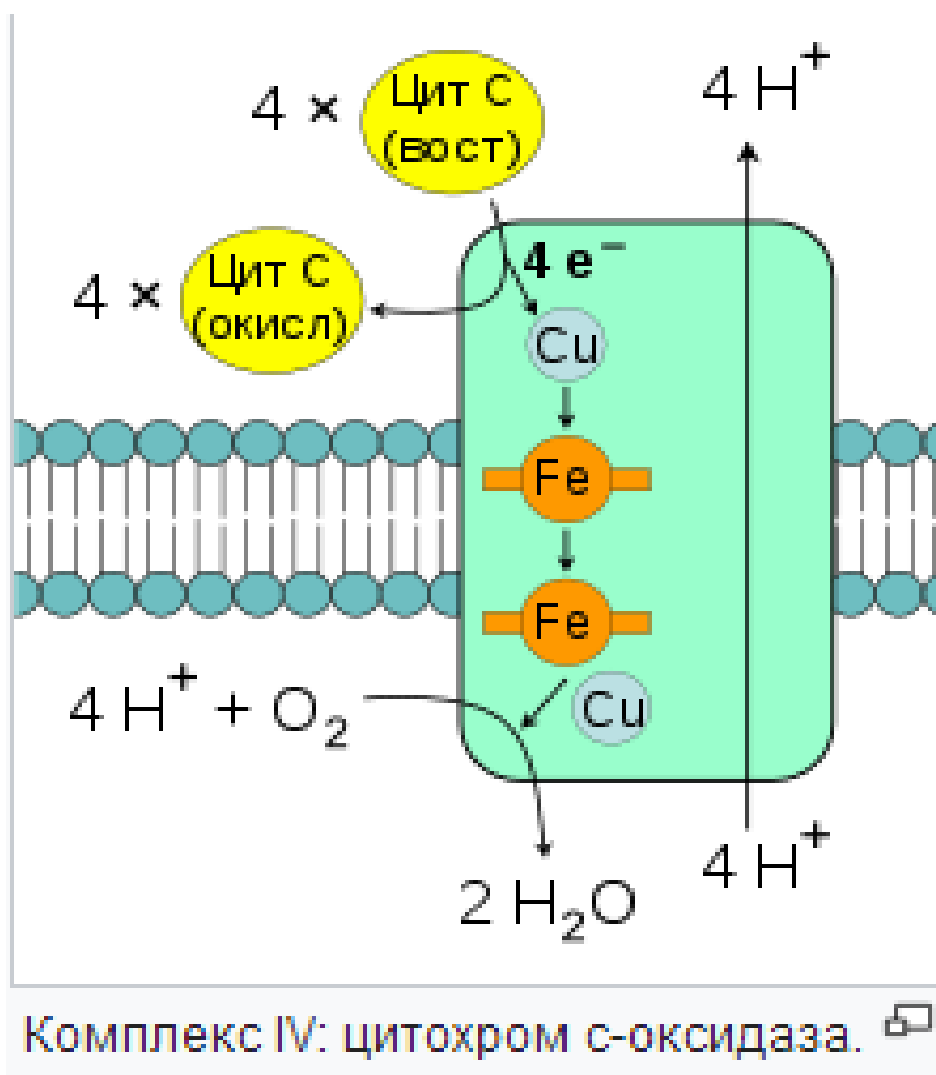
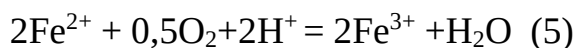


Рис. 5.2.2. Хемоосмотический механизм биохимического окисления Fe^{2+} бактериями *A. ferrooxidans*.

Далее электрон переносится по цитохромной цепи на кислород. Восстановление кислорода осуществляется уже на внутренней стороне цитоплазматической мембраны. Таким образом, реакция окисления железа (II) происходит на внешней стороне мембраны, причем Fe^{2+} , H^+ и O_2 поступают из внешней фазы, а продукты окисления Fe^{3+} и H_2O возвращаются в нее. Причем Fe^{3+} возвращается в раствор в виде хелатных соединений с ферментами, часть его разрушается, а около 50% постоянно присутствует в растворе в виде отрицательно заряженного комплекса.

При переносе электронов по цитохромной цепи от железа на кислород создается протонный потенциал и выделяется достаточное количество энергии, чтобы синтезировать одну молекулу АТФ на два прошедших электрона. Для этого необходимо чтобы величина E_h была равна 0,33 В. На внутренней стороне мембраны, где происходит восстановление кислорода, потенциал пары $0,5 \text{ O}_2/\text{H}_2\text{O}$ при pH 5...6 равен 0,89 В. В то время как на внешней стороне мембраны при pH 2 этот потенциал составляет 0,22 В. Эта разница образуется в основном за счет градиента pH и только 0,12 В поступает от дыхательной цепи клетки.

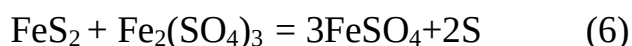
Таким образом, основная часть энергии при окислении Fe^{2+} бактериями генерируется при передаче ионов H^+ в результате хемоосмотической АТФ - фазной реакции, протекание которой обеспечивается градиентом pH и мембранным или протонным потенциалом. Потребление протона на внутренней стороне цитоплазматической мембраны при окислении железа приводит к подщелачиванию среды внутри клетки до pH 5,5...6 по реакции:



Окисление железа (II) происходит на внешней стороне цитоплазматической мембраны (рис. 5.2.2), когда электроны посредством цитохромной системы проходят через мембрану и поступают в клетку, где

кислород, принимая электроны, окисляется до воды, и получаемая при этом энергия идет для синтеза АТФ, используемой бактериями для фиксации углекислоты в процессе хемосинтеза и роста клеток.

Сера, как известно, входит в состав сульфидных минералов в виде S^{2-} . При бактериальном окислении сульфидов окисление сульфидной серы до элементной происходит при электрохимической реакции окисления сульфидной поверхности и под действием бактерий, например:

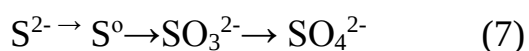


при участии ферментов - сульфидооксидазы и полисульфидо-оксидазы. Окисление этой серы бактериями сопряжено также с генерацией АТФ.

Образующаяся элементная сера является единственным твердым продуктом окисления таких сульфидных минералов, как арсенопирит, пирит, пирротин, халькопирит и др. (рис. 5.2.3).

Элементная сера переходит в пульпу при выщелачивании в виде отдельных агрегатов, а также покрывает поверхность минералов. На этой сере происходит адгезия минеральных клеток, которые при таком непосредственном контакте осуществляют ее окисление до сульфат – ионов. Следует учитывать, что при бактериальном окислении таких хорошо окисляющихся минералов, как пирротин, образуется большое количество элементной серы, которая является хорошим субстратом для бактерий *A. thiooxidans*. Поэтому в жидкой фазе пульпы количество этих бактерий увеличивается до $10^9 \dots 10^{10}$ кл/мл.

Общая схема бактериального окисления сульфидной серы может быть представлена в виде:



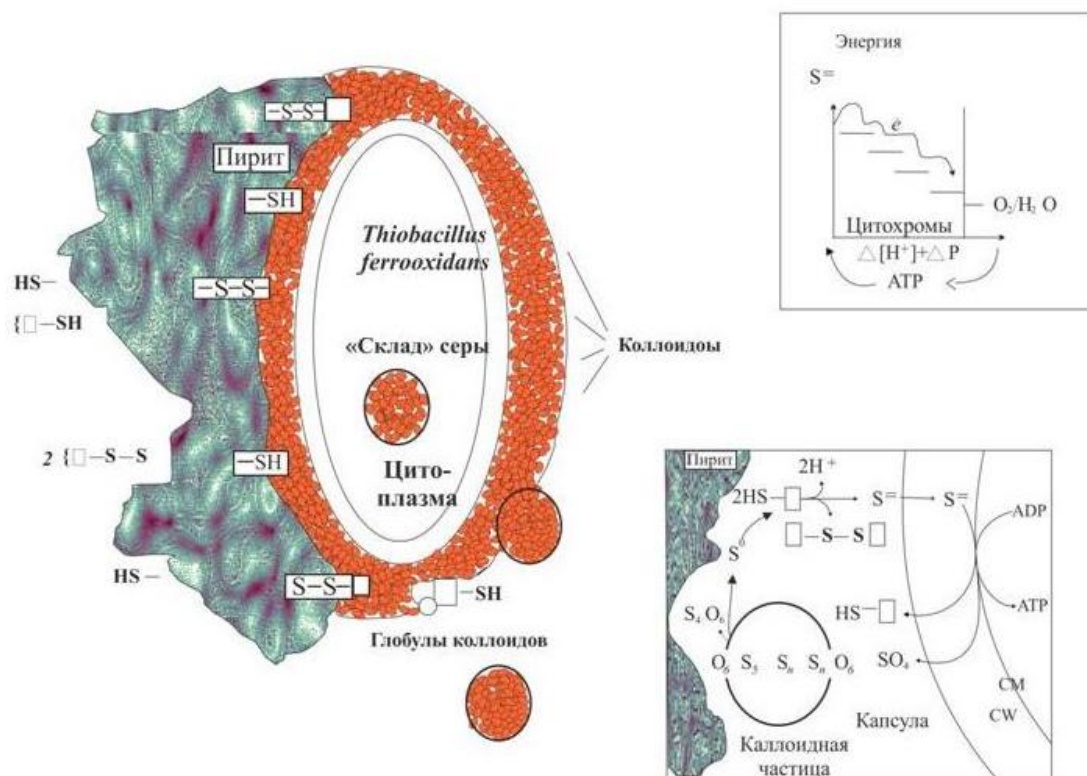


Рис. 5.2.3. Слизистая капсула бактерии с полным запасом серы.

Ромбическая элементарная сера перед окислением ее ферментами должна быть в таком состоянии, при котором возможно ее растворение липидами и фосфолипидами микробного синтеза, на наружной стороне цитоплазматической мембраны и на ее инвагинатах при участии ферментов [3].

Анализ содержания закисного и окисного железа в пульпе

Поэтому при бактериальном окислении сульфидной серы образуется элементарная сера β -модификации, которая хорошо растворяется в таких органических растворителях как липиды и фосфолипиды. Сера β -модификации, растворенная компонентами мембраны клеток, транспортируется в периплазматическое пространство клетки, где окисляется. В подавляющем большинстве случаев высокая биологическая активность как металл-иона, так и лиганда проявляется в их

координационных соединениях, т.е. в условиях максимально приближенных к их состоянию в биосистемах организма. Причем, подбирая хелатообразующие лиганды с взаимоотличающимися функциональными группами, можно моделировать и исследовать динамические процессы, в которых участвуют металл-ионы, протекающие в условиях непрерывного изменения их окружения. Известно, что интерес к микроэлементам в биологии значительно возрос после того, как стала очевидной их связь с самыми различными сторонами обмена и функциями живых организмов. Получили развитие исследования по выяснению механизма действия микроэлементов в фотосинтезе ионов железа, меди, марганца. Широко применяются соединения микроэлементов в сельском хозяйстве.

Комплексные металлорганические соединения с участием других элементов, например, никелем, ванадием, кобальтом, молибденом и другими встречаются значительно реже, чем с железом (рис.5.2.4).

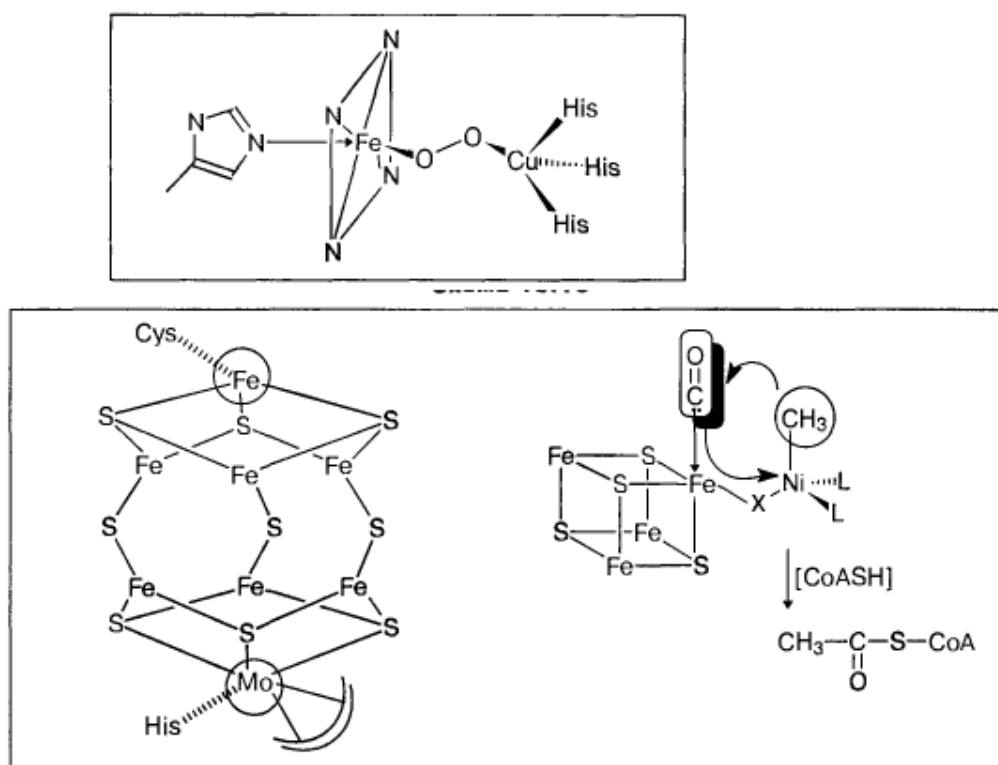


Рис. 5.2.4. Пример образования металлорганического комплекса.

В последнее время таким комплексам уделяется большое внимание, так как они широко применяются в фармацевтической, косметической и

медицинской промышленности. Именно с помощью таких комплексов удастся внедрить металл в растительные или человеческие ткани. По-видимому, в случае с бактериальным выщелачиванием сульфидных минералов, образуются такие комплексы [12].

По технологии BIOX на производстве, каждые 4 часа ведется учет количества закиси и окиси железа в жидкой фазе пульпы. Если в первичном окислении фиксируется около 0,45 г/л закисного и около 23-25 г/л окисного железа, то во вторичном окислении, в пятом и шестом реакторах, в конце процесса окисления часто отмечается отсутствие закисного и 38-45 г/л окисного железа в жидкой фазе пульпы. Это классический пример при 96 часовом бактериальном выщелачивании сульфидной серы в пульпе на производстве. Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) при этом увеличивается при этом до 590-600 мВ. Все параметры свидетельствуют об окончании окислительных процессов. Однако, анализ количества сульфидной серы в биокеке показывает 3-4%, что служило доказательством неполного окисления сульфидной серы.

При моделировании тех же процессов в лабораторных условиях, часто отмечаются схожие результаты. Максимальное доведение процесса бактериального выщелачивания пульпы до 120 часов, показывало наличие в жидкой фазе отсутствие закисного и увеличение количества окисного железа до 48-55 г/л, ОВП было 620-630 мВ. При этом в твердой фазе количество сульфидной серы составляло 1,3-1,5%.

Окисление сульфидных минералов, происходящее при участии бактерий, приводит к выщелачиванию (переводу в раствор) многих других элементов, растворимых в слабо сульфатном растворе. При этом увеличение концентраций катионов и анионов происходит вне зависимости от того, наблюдается ли прямое окисление сульфидных минералов бактериальными клетками, или процесс окисления в большей степени происходит за счет химического окисления таким сильным окислителем, как трехвалентного железа, образующегося в среде за счет жизнедеятельности тех или бактерий.

Кроме того, процесс окисления, т.е. разрушения минералов, приводит к тому, что не перешедшие в раствор элементы претерпевают ряд изменений. Они могут либо войти в состав вновь образованных соединений, не меняя своей валентности,> (кальций переходит в состав гипсов), или, как в случае серы, увеличивает свою реакционную способность за счет частичного окисления.

Таким образом, показатель «сульфидная сера», определяемый как разность между содержанием общей серы и сульфидной, дает только суммарное количество восстановленных соединений серы с валентностью от + 4 до - 2, а не их качественный состав. Наличие таких соединений серы в твердой фазе скорее всего мало сказывается на проведении самой стадии бактериального вскрытия сульфидов, но может существенно сказываться на последующих стадиях технологии.

Другим аспектом технологии бактериального выщелачивания является наличие в пульпе бактериальных клеток, активно прикрепленных к сульфидным минералам и осуществляющим прямое окисление сульфидов. Их количество колеблется в пределах $10 - 10^7$ кл/г и они отмечаются на всех стадиях процесса биовыщелачивания и промывки. Следует отметить, что применяемая на биозаводе схема промывки биокека, приводит к тому, что какая-то часть бактериального раствора удерживается твердой фазой, а это, в свою очередь, увеличивает количество бактериальных клеток в промытых от растворенных металлов кеках (рис. 5.2.5).

Все вышеприведенные обстоятельства негативным образом сказываются при дальнейших технологических операциях защелачивания кеков. Введение сначала извести, а затем щелочных растворов цианидов приводит к гибели и разрушению бактериальных клеток и переходом их содержимого в раствор.

Начинают происходить химические реакции с реакционноспособными соединениями серы (окисление, образование полиотионатов) в том числе и ведущие к образованию роданидов за счет реакции с поступающим циан-ионом.

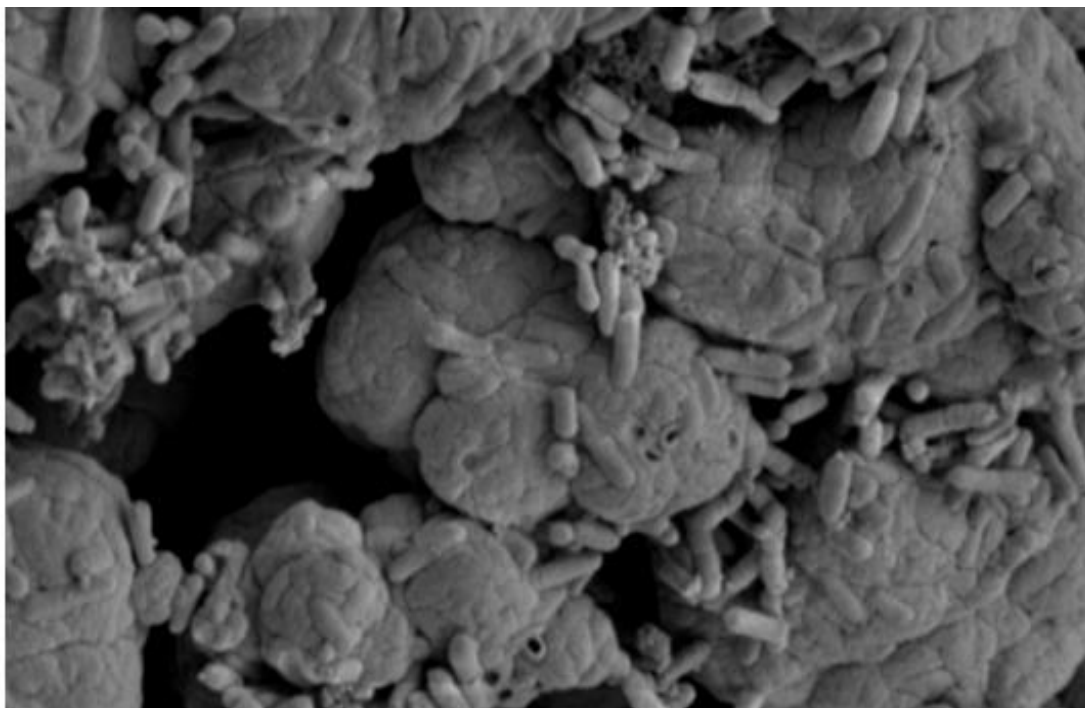


Рис. 5.2.5. Механизм активного прикрепления и адгезии микроорганизмов в минерал с проникновением в него.

Все эти процессы приводят к проблемам сорбции золота на ионообменные смолы, снижают емкость смолы, приводят к поверхностному загрязнению смолы органическими соединениями, что в свою очередь, затрудняет проведение десорбции золота и может привести к снижению качества конечной продукции [13].

Вопросы:

1. Какую роль играет кислород при окислении железа?
2. Объясните суть хемоосмотической гипотезы Ингледью?
3. Опишите общую схему бактериального окисления сульфидной серы?
4. Какую роль играет слизистая капсула в жизнедеятельности бактерий?
5. Роль белковых и липидных соединений на мембранных оболочках бактерий?
6. Опишите принцип появления металлоорганических комплексов (хелатов)?

5.3. Факторы, влияющие на жизнедеятельность и активность тионовых микроорганизмов

Как установлено многочисленными исследованиями, процессы бактериального окисления и выщелачивания могут протекать активно только при создании благоприятных для жизнедеятельности бактерий условий среды обитания.

Таблица 5.3.1.

Основные параметры процессов бактериального окисления и выщелачивания сульфидных минералов и концентратов

Физико-химические параметры	Биологические параметры	Технологические параметры
Кислотность среды Окислительно-восстановительный потенциал среды Электродный потенциал минералов Минеральный состав продуктов Соотношение сульфидных минералов Характер сростков сульфидных минералов Температура среды Газовый состав среды	Минеральный состав среды Адаптационные свойства культуры Концентрация биомассы Активность биомассы Использование сообщества культур	Крупность исходного материала Плотность пульпы Способ перемешивания и аэрации Тип аппарата Схема выщелачивания Использование оборотных растворов Требования к продуктам выщелачивания

Лаг-фаза - начальная фаза развития бактерий, определяемая их способностью адаптироваться к окружающей среде. Фаза экспоненциального роста, включающая фазу ускорения и замедления роста, характеризуется максимальной скоростью роста, а следовательно, максимальной скоростью процесса. В стационарной фазе скорость роста клеток снижается и в конечном счете рост прекращается, наступает фаза отмирания. Выделенные фазы можно четко разграничить только в случае периодической культуры, однако в непрерывном процессе с возвратом биомассы необходимо

поддерживать постоянную скорость роста бактерий и их активность (рис. 5.3.10).

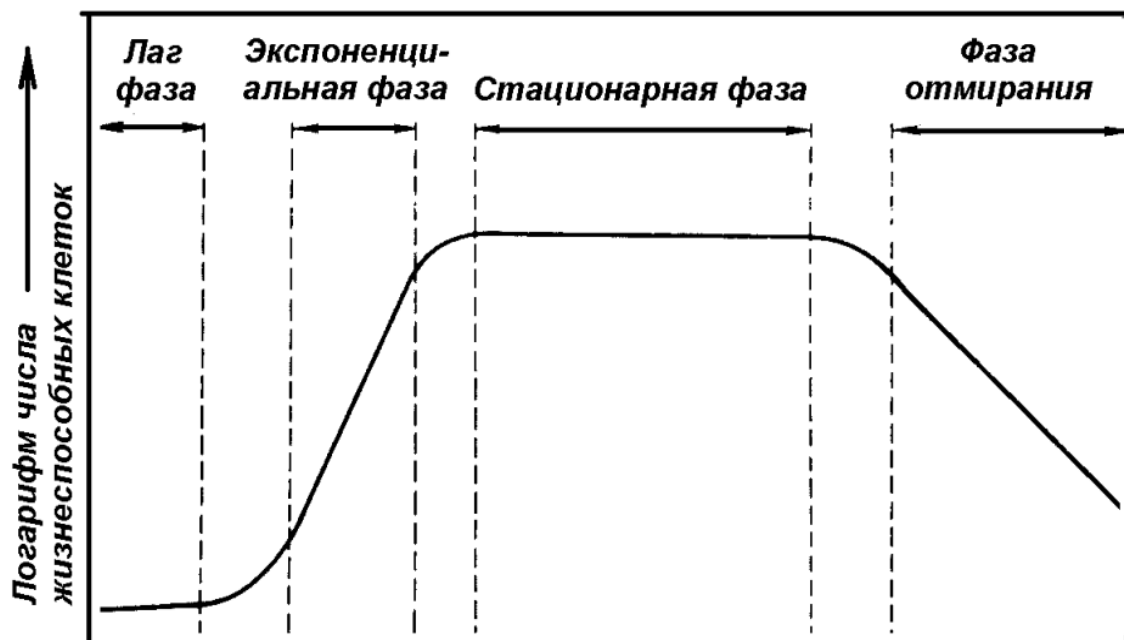


Рис. 5.3.1. Фазы роста периодической культуры *Acidithiobacillus ferrooxidans*

Этого можно достичь применением непрерывного хеостатного культивирования, когда объем культуры в пульпе остается постоянным и фаза их развития в основном экспоненциальная. Применение принципа хеостатного культивирования позволяет значительно повысить концентрацию клеток в пульпе и поддерживать их активность на постоянно высоком уровне.

Одним из наиболее важных параметров, определяющих биологическую активность микроорганизмов, является концентрация водородных ионов. Это объясняется тем, что плазматические мембраны клеток труднопроницаемы для ионов H^+ и OH^- , в силу чего рН в среде и внутри клетки не уравнивается. Это создает трансмембранный градиент концентрации ионов водорода, который вместе с электрическим потенциалом мембраны определяет “протонную движущую силу”, управляющую мембранными реакциями (рис. 5.3.2).

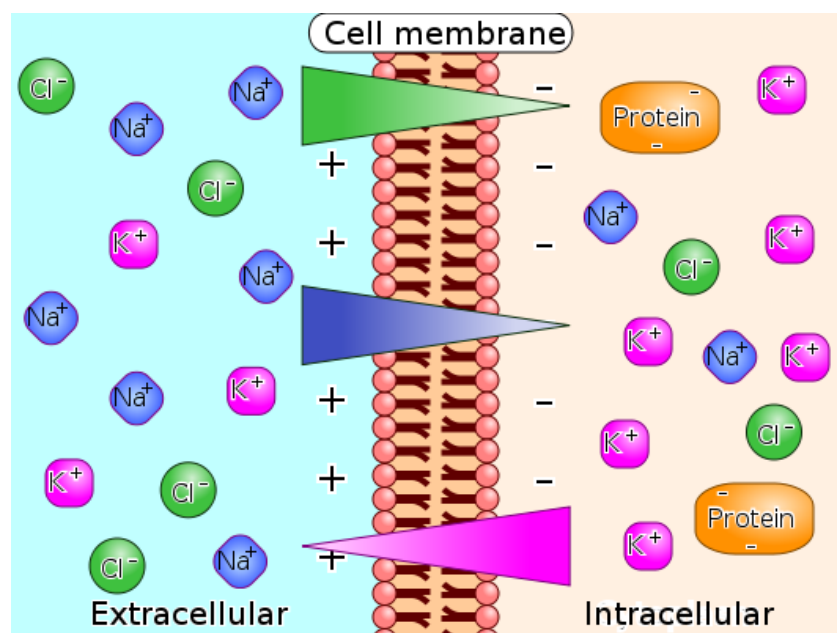


Рис. 5.3.2. Диаграмма концентраций ионов и зарядов, пересекающих полупроницаемую мембрану – пример «протонной движущей силы».

Исходное значение pH в среде оказывает большое влияние, во-первых, на продолжительность лаг-фазы и, таким образом, определяет скорость роста клеток. Во-вторых, благодаря своему действию на диссоциацию различных соединений, pH оказывает влияние на их ингибиторные свойства. Величина pH также регулирует активность и количество ферментов, принимающих участие в окислительных процессах, степень хелатирования выщелачиваемых металлов, состав продуктов метаболизма и т.д. Кислотность среды оказывает влияние на состояние поверхности минерала и его электродный потенциал, а также на состояние химических соединений, являющихся продуктами жизнедеятельности бактерий (железо, мышьяк, сера и т.п.), которые могут быть в зависимости от pH, как в растворенном виде, так и в виде осадков, оказывать различное действие на активность клеток.

Известно, что процесс бактериального окисления железа и сульфидных минералов осуществляется наиболее активно при pH 1,5-3,5, для арсенопирита оптимальное значение pH составляет 1,7-2,1, для халькопирита 2,2-2,5. Однако эти оптимальные значения pH установлены для отдельно взятых сульфидных минералов без учета необходимости селективного

выщелачивания их из сложных сульфидсодержащих продуктов и кинетики их выщелачивания. Однако следует различать оптимальные значения pH для роста клеток и для выщелачивания сульфидных минералов. Так для роста клеток и их высокой активности оптимальное значение pH обычно составляет 2,2-2,5. В эти же пределы укладывается значение pH при бактериальном окислении арсенопирита (pH 2-2,5), когда количество выщелоченного мышьяка в 1,2 раза больше, чем при pH 2 и в 1,4 раза больше, чем при pH 2,5.

В процессе бактериального окисления сульфидных минералов величина pH растворов не является постоянной, она начинает изменяться после того, как бактерии, пройдя лаг-фазу, начинают активно окислять минерал. При выщелачивании арсенопирита через 24 часа pH раствора изменяется только на 0,1-0,15 единиц, через 72 часа pH изменяется уже на 0,5-0,6 единиц, когда происходит активное бактериальное окисление арсенопирита и гидролиз активного железа, при котором образуется серная кислота. В это время идет также бактериальное окисление элементарной серы до сульфат-ионов. Максимальная скорость роста бактерий при окислении закисного железа также приходится на pH 2,2-2,5.

Изучение влияния активной кислотности среды на скорость и полноту выщелачивания мышьяка из золотомышьякового концентрата Кокпатасского месторождения показало, что наиболее высокое извлечение мышьяка достигается при pH 1,6-2,25. При pH 3 извлечение мышьяка снижается с 97 до 72 %, а при pH 1,5 до 56%.

Чрезвычайно важным в процессе чанового бактериального выщелачивания является вопрос о регулировании значения pH на всем протяжении процесса, которое в зависимости от содержания сульфидов изменяется с 2-2,5 до 1,5 и даже 1,1. При бактериальном выщелачивании золотомышьякового концентрата Нежданинской ЗИФ значение pH снижается с 2,2 до 1,2, однако активность биомассы в пульпе выше, чем активность при регулировании pH, выше и концентрация выщелоченного мышьяка (8,1 г/л) в

конце процесса. Скорость роста бактерий в 2,5 раза больше, чем при регулировании pH до 1,8, а скорость потребления кислорода была также в 1,5-2 раза выше. При выщелачивании концентрата Майского месторождения pH изменялась с 1,6 в начале процесса, до 1,3 в конце процесса. Такое же снижение pH наблюдалось при выщелачивании концентратов Олимпиадинского, Бакырчикского и др. месторождений. Заметное снижение значения pH происходит при высоком содержании в концентратах пирротина, когда большое количество серы окисляется до сульфат-ионов. Имеющиеся данные позволяют сделать весьма ценный вывод о необходимости поддержания оптимального значения pH при росте клеток, когда в начале процесса происходит накопление активной биомассы. Последующее выщелачивание, когда происходит отбор наиболее устойчивых к кислотности среды штаммов и снижение количества сульфидов энергетического источника для бактерий, должно происходить при естественном значении pH.

Во всех случаях бактериального окисления железа и сульфидных минералов наблюдается оптимизация значения pH, т.е. кривая влияния кислотности имеет колоколообразную форму, что является характерным для ферментативных процессов. Это объясняется, во-первых, истинным обратимым влиянием pH на скорость ферментативных реакций, во-вторых, сродством фермента к субстрату и, в-третьих, влиянием на стабильность фермента, который может необратимо инактивироваться при изменении pH.

Установленные зависимости скорости роста, активности микроорганизмов и степени окисления железа (II) и сульфидных минералов позволили сделать очень важный практический вывод. При росте биомассы, скорость которой максимальна в начале процесса, необходимо поддерживать значение pH на оптимальном уровне (2,0-2,5). В дальнейшем процесс должен осуществляться при естественно установившемся значении pH, когда происходит естественная адаптация клеток к повышенной кислотности и создаются наиболее благоприятные условия для коррозионного

взаимодействия сульфидных минералов в присутствии большого количества основного окислителя их - сульфата окисного железа.

Не менее важным параметром процесса бактериального окисления и выщелачивания является поддержание в среде оптимального значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), характеризующего протекание в пульпе реакций окисления-восстановления. Максимальная скорость выщелачивания многих сульфидных минералов наблюдается при величине ОВП 0,5-0,7 В. При величине ОВП ниже 0,4 В из сульфидных минералов выщелачивается преимущественно железо, при ОВП более 0,7 В - сера.

При бактериальном выщелачивании в плотных пульпах, бактериальные растворы имеют сложный ионный состав, представленный ионами как в окисленной, так и в восстановленной форме, поэтому величина ОВП таких растворов является усредненной и характеризует окислительную способность раствора. А так как основными ионами в растворе является окисленная форма железа – Fe^{3+} и её восстановленная форма Fe^{2+} , то величина ОВП определяется их соотношением. При бактериальном выщелачивании сульфидных минералов концентрация Fe^{3+} может достигать 20-30 , а иногда 40 г/л, при высокой активности биомассы Fe^{2+} в растворе практически отсутствует, поэтому в таких растворах значение ОВП составляет 0,6-0,8 В. Этот параметр служит для контроля процесса выщелачивания наряду с величиной pH и температурой.

Большое значение при бактериальном выщелачивании приобретает соотношение величины ОВП среды и электрохимического потенциала сульфидных минералов. Установлено, что разница между этими величинами должна быть не менее 0,1-0,2 В. Более низкая разность характеризует невысокую эффективность окисления минерала, а их равенство - отсутствие процесса окисления.

Механизм электрохимического окисления смеси сульфидных минералов обычно объясняется теорией микрогальванических или локальных

элементов, по которой растворение электрода с меньшим потенциалом ускоряется, а с большим потенциалом уменьшается. Это явление имеет большое значение для объяснения селективности процесса бактериального выщелачивания (Рис. 5.3.3.).

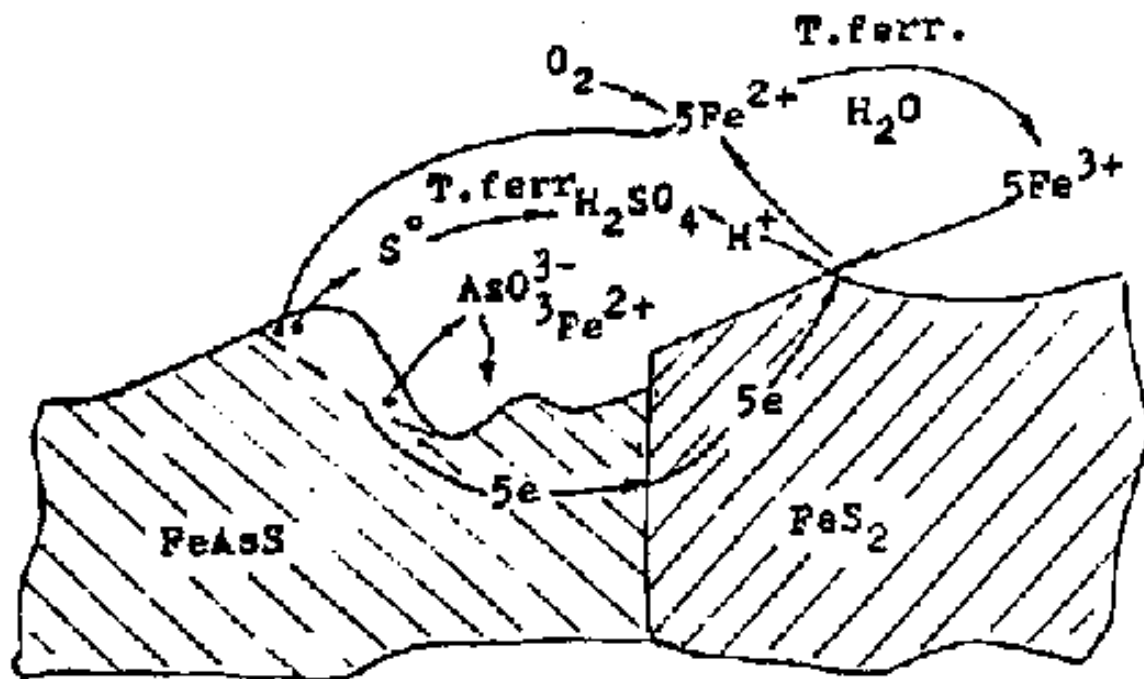


Рис. 5.3.3. Схема гальванического эффекта при бактериальном выщелачивании арсенопирита и пирита.

Так марказит в контакте со сфалеритом окисляется в 4-6 раз медленнее, а сфалерит в 10-12 раз быстрее, чем в мономинеральных суспензиях. На бактериальное окисление сульфидных минералов влияет структура кристаллов, их проводимость, электрохимические свойства, а также наличие дислокаций, изоморфных примесей, вид сростков и т.п.

Исследования изменения потенциалов сульфидных минералов при химическом и бактериальном окислении, позволили составить ряд селективности по величине потенциала минералов:

Пирротин < ковеллин < сфалерит < пентландит < арсенопирит < халькопирит < пирит.

При химическом окислении в присутствии окисного железа величина электродных потенциалов значительно повышается, например, для

ковеллина на 0,08-0,09 В; для пирита на 0,2 В. Подобная закономерность их изменения сохраняется и в присутствии микроорганизмов, когда потенциал ковеллина при pH 2,5 составляет 0,18 В; арсенопирита 0,4 В; пирита 0,53 В. В соответствии с рядом селективности, в основу которого положены значения электродных потенциалов минералов, наиболее легко выщелачиваемым является пирротин, а наиболее упорными халькопирит и пирит. При бактериальном окислении и выщелачивании смеси сульфидных минералов выщелачивание минерала с меньшим электродным потенциалом должно ускоряться, а с большим - снижаться. Например, в присутствии более электроотрицательного ковеллина из арсенопирита выщелачивается мышьяка в 2,8 раза больше, чем в присутствии более электроположительного халькопирита [3].

Этот факт необходимо учитывать при организации технологии бактериального выщелачивания многокомпонентных сульфидных продуктов. Например, при бактериальном выщелачивании золотомышьяковых концентратов, содержащих помимо арсенопирита и пирита еще и пирротин, прежде всего, будет выщелачиваться пирротин. Это приводит, во-первых, к увеличению общего времени выщелачивания, а, во-вторых, к появлению в пульпе большого количества элементной серы, при бактериальном окислении которой образуется большое количество сульфат-ионов (резко снижается значение pH), наличие серы резко ухудшает процесс цианирования за счет образования роданид-ионов. Поэтому пирротин желательно удалить из продукта, направляемого на бактериальное выщелачивание. Примером могут служить золотомышьяковые концентраты Олимпиадинского месторождения, в которых содержание пирротина более 30%, в то время как пирита содержится 12%, а арсенопирита - 8%. Много пирротина содержится в концентратах, перерабатываемых на фабрике Сан - Бенто (Бразилия) – до 19% и Ашанти (Гана) - до 12,9%.

Большое значение при выщелачивании сульфидных минералов имеет их химическая и минералогическая неоднородность, наличие примесей, тип

проводимости, характер сростков. При исследовании бактериального окисления пирита показано, что пирит, обладающий дырочным типом проводимости, интенсивно окисляется бактериями при разности его потенциала и ОВП среды около 0,5 В. В то же время при выщелачивании пирита с электронным типом проводимости, значения электродного потенциала и ОВП среды быстро выравниваются (при начальной их разности 0,2 В), и выщелачивание практически прекращается.

При выщелачивании сростков сульфидных минералов наблюдается гальванический эффект, описанный выше. Схематическое изображение протекания процессов в случае сростка арсенопирита и пирита представлено на рисунке 6.1.2, где видно, что гальванический эффект усиливается не только за счет каталитического окисления арсенопирита, но и в результате бактериального окисления серы до сульфат-ионов.

Одним из основных параметров при бактериальном выщелачивании является температура среды, т.к. от нее зависит протекание биологических процессов, в которых температура влияет на скорость ферментативных процессов, стабильность фермента, скорость распада фермент-субстратного комплекса, сродство фермента к субстрату, сродство фермента к активаторам и ингибиторам, изменение концентрации растворенного кислорода и углекислого газа. При изменении температуры изменяется растворимость ферментов, происходит модификация клеточных структур, инаktivация ферментов, изменяется состав липидов и т.п.

Известно, что оптимальной для жизнедеятельности мезофильных бактерий *A. ferrooxidans* является температура 28-35° С. При 40° С, прекращается их рост, а при 50° в результате денатурации белка происходит инаktivация ферментов и мезофильные бактерии погибают. При низких температурах скорость роста бактерий замедляется ввиду того, что клетка становится неспособной синтезировать более высоконасыщенные жирные кислоты, входящие в состав липидов. При этом естественно снижается их окислительная активность.

Наибольшая скорость выщелачивания мышьяка из арсенопирита наблюдается при температуре 35⁰ С, когда его извлечение в 1,3 и 4,3 раза больше, чем при температуре 30 и 20⁰ С. Наблюдаемая во всех случаях колоколообразная форма кривой зависимости активности микроорганизма от температуры, характерна для ферментативного механизма окисления, т.к. одной из специфичных особенностей действия ферментов катализаторов является их строгая термолабильность. Температурный коэффициент Q₁₀ при окислении железа составляет 2,0, а при выщелачивании сульфидных минералов 2...3.

Практика бактериального выщелачивания золотомышь-яковых концентратов показала, что наиболее интенсивно процесс идет при температуре 40⁰ С, когда помимо мезофильных бактерий *A.ferrooxidans*, *A.thiooxidans* и *Leptospirillum ferrooxidans* присутствуют умеренные термофилы, которые принимают участие в окислении сульфидов при температуре 40...45⁰ С.

При аэробном метаболизме тионовых микроорганизмов *A.ferrooxidans*, кислород выполняет роль акцептора электронов при участии ферментов - оксидаз. Помимо кислорода эти бактерии, являющиеся строгими автотрофами, ассимилируют углерод из СО₂, который они потребляют из окружающей их среды. Поэтому при бактериальном выщелачивании с участием *A.ferrooxidans* газовый состав среды, т.е. количество находящегося в ней кислорода и углекислого газа, является одним из основных параметров, определяющих рост, активность бактерий и скорость биологического окисления. Количество О₂ и СО₂, находящихся в среде при обычных условиях (8,1 мг/л и 0,03%), явно недостаточно для поддержания активной жизнедеятельности микроорганизмов. Даже при окислении закисного железа объем потребляемого кислорода и углекислого газа превышает примерно в 180 и 80 раз максимальные количества их, растворенных в среде. Поэтому большое внимание при организации процесса бактериального выщелачивания должно уделяться аэрации пульпы, которая при чановом

методе может осуществляться при механическом перемешивании, засасыванием воздуха из атмосферы и принудительной подачей его под давлением. Например, аэрация в чанах позволяет увеличить скорость окисления железа в 7 раз. Для окисления одного килограмма закисного железа бактериями необходимо 0,14 кг кислорода. Один килограмм элементарной серы бактерии окисляют до сульфат-ионов, потребляя 2 кг кислорода. Такое количество кислорода в пульпе может обеспечить только принудительная аэрация.

Однако до сих пор опытным путем не установлена необходимая степень аэрации при чановом методе. Имеющиеся в литературе данные по данному важному вопросу крайне противоречивы. В одном случае показано, что при бактериальном окислении закисного железа необходимо продувание одного объема воздуха на один объем среды в час, в другом - три объема на объем в час. И в то же время из микробиологии известно, что при слишком интенсивной аэрации рост аэробных микроорганизмов может подавляться, особенно если они находятся в солевой питательной среде при концентрации клеток более 10^7 кл/мл. Поэтому микробиологи рекомендуют начинать аэрацию таких бактериальных сред не ранее, чем через 1-1,5 часа, когда бактерии входят в экспоненциальную фазу.

Проведенные исследования по влиянию воздуха на бактериальное окисление железа показали, что активность бактерий не подавляется даже при такой степени аэрации как 300 объемов воздуха на один объем среды в час при его высокой степени диспергации. В промышленных условиях считалось, что расход воздуха должен быть не менее одного объема на один объем пульпы в минуту. Такой расход воздуха значительно повышает затраты на процесс выщелачивания. Поэтому считается, что остаточная концентрация кислорода в пульпе не должна быть менее 2 мг/л.

В условиях бактериального выщелачивания сульфидсодержащих продуктов, когда растворимость кислорода в пульпе по сравнению с питательной средой 9К уменьшается из-за высокой концентрации различных

соединений, как органических, так и неорганических, и большого количества в пульпе твердых частиц - сульфидов, абсорбция кислорода в жидкую фазу становится фактором, лимитирующим процесс выщелачивания. При выщелачивании одного из золотомышьяковых концентратов на каждый объем пульпы поглощается кислорода в 3-4 раза больше, чем его содержание в том же объеме бактериального раствора. А при выщелачивании в пачуках с количеством биомассы в жидкой фазе пульпы 10^8 - 10^9 кл/мл расход воздуха составляет не менее 1-2 объемов на один объем пульпы в минуту. При таком расходе концентрация кислорода не снижается ниже 4 г/л. При бактериальном выщелачивании золотомышьякового концентрата Олимпиадин-ского месторождения расход воздуха составил $0,6 \text{ м}^3$ на 1 м^3 пульпы в минуту, а на некоторых зарубежных установках он равен $0,25$ - $0,30 \text{ м}^3$ на 1 м^3 пульпы. При выщелачивании медно-цинковых продуктов остаточная концентрация кислорода определена не менее $1,6 \text{ мг/л}$.

Для повышения активности микроорганизмов и интенсификации окислительных процессов необходимо в воздушной смеси, подаваемой на аэрацию поддерживать концентрацию CO_2 в пределах $0,1$ - $0,15\%$. При этом активность микроорганизмов возрастает на 35% .

С целью активации аэрирующего воздуха, при подаче его в выщелачиваемую пульпу и повышении количества кислорода в ней, возможна дополнительная подача активного окислителя - озона, при распаде которого образуются атомарный и молекулярный кислород. При подаче озона - воздушной смеси, содержащей всего $0,01$ - $0,02\%$ озона, скорость бактериального окисления железа увеличивается в 20 - 60 раз. Значительно увеличивается скорость выщелачивания сульфидов.

Для нормального роста и развития бактерий требуется наличие в среде минеральных солей (биогенов), и в первую очередь соединений азота и фосфора, которые используются бактериями в энергетическом метаболизме.

Одним из самых важных условий протекания бактериальных окислительных процессов является использование активной культуры

клеток. Активность различных штаммов бактерий, выделенных из рудничных вод неодинакова при окислении неорганических субстратов - серы, железа, сульфидных минералов. Так, культура бактерий, выделенная непосредственно из рудничных вод месторождения и выросшая в них при определенных условиях среды обитания (рН, тип сульфидов, солевой состав вод, температурный режим, наличие ингибирующих соединений). Как правило, ассоциация обитающих бактерий более активна, при выщелачивании металлов из руды этого месторождения.

В технологии чанового бактериального выщелачивания в плотных пульпах, применение высокоактивных штаммов, устойчивых к экстремальным условиям, является одним из параметров, определяющих скорость процесса и, естественно, его экономичность. Имеются штаммы культур, устойчивые к следующим концентрациям металлов в растворах, г/л: мышьяк 6-10, железо 15-20, уран 12, медь 50, цинк 40-50, алюминий 20, никель 72, хлор-ион 10, молибден 0,2, серебро 0,01 и кадмий 0,82.

Известно, что некоторые металлы при низких концентрациях стимулируют рост многих микроорганизмов, но при повышении концентрации их, сначала наступает ингибирование, а затем полное подавление активности и роста клеток. Объясняется это тем, что металлы могут связывать свободные SH-группы, подавляя ферменты, содержащие эти группы. Кроме того, некоторые металлы могут входить в активную часть ферментов (как медь и железо в цитохромы), другие являются активаторами ферментов. Однако при больших концентрациях металлы могут связываться с молекулами самого фермента и инактивировать его.

Наиболее токсичным для бактерий *A. ferrooxidans* является трехвалентный мышьяк - сильный ингибитор железоокисляющей способности бактерий. Продолжительность лаг - фазы развития бактерий увеличивается при концентрации мышьяка 2 г/л до 48 часов и при концентрации 4 г/л до 120 часов. Адаптация лабораторных штаммов к мышьяку обычно производится путем последовательного пересева на среду с

увеличением концентрации мышьяка. Адаптация и получение производственной культуры проводится в периодическом режиме на среде 9К при Т:Ж = 1:4, в присутствии Fe^{2+} (10 г/л) или без него. Количество посевного материала обычно составляет 10-15% [19].

Адаптация микроорганизмов является чрезвычайно чувствительной и специфичной. Например, бактерии, адаптированные к арсенопириту, не окисляют остальные сульфидные минералы. Скорость окисления этими бактериями халькопирита ниже в 13 раз, а пирита в 38 раз.

Очень важное технологическое значение имеет тот факт, что приобретенные адаптивные свойства бактерий, т.е. их повышенная устойчивость к ингибирующим ионам происходит только за счет мутагенных изменений при реализации возможностей их организмов при изменении среды обитания, но без изменения их генотипа.

Процесс адаптации довольно длительный. В промышленных условиях он обычно совмещается с заполнением емкостей выщелачиваемой пульпы при Т:Ж = 1:4, 1:5 в присутствии Fe^{2+} , питательных солей, температуре 32-35 $^{\circ}\text{C}$, при высокой степени аэрации. Активность культуры по мере ее адаптации контролируется степенью окисления Fe^{2+} , повышением концентрации общего железа, изменением величины рН и ОВП, и обязательно скоростью подачи пульпы. Последнее тесным образом связано со скоростью роста бактерий и концентрацией биомассы.

Метод хеостатного культивирования заключается в том, что в среду с постоянной скоростью подается свежая среда с субстратом (Fe^{2+} , сульфиды, концентрат), объем которой поддерживается на постоянном уровне путем равномерного удаления части среды с культурой (рис. 5.3.4).

Хеостат является саморегулирующейся системой с идеальным перемешиванием, обладает высокой технологичностью, на его принципе осуществляется аппаратное оформление биотехнологических процессов.

В хеостате в установившемся режиме удельная скорость роста бактерий не должна быть меньше скорости разбавления

$D, \text{ч}^{-1}$ которая определяется по формуле:

$$D = F / V, (1)$$

где D -скорость разбавления, ч^{-1} ;

F -величина потока среды или пульпы, л/ч;

V - полезный объем аппарата, л.

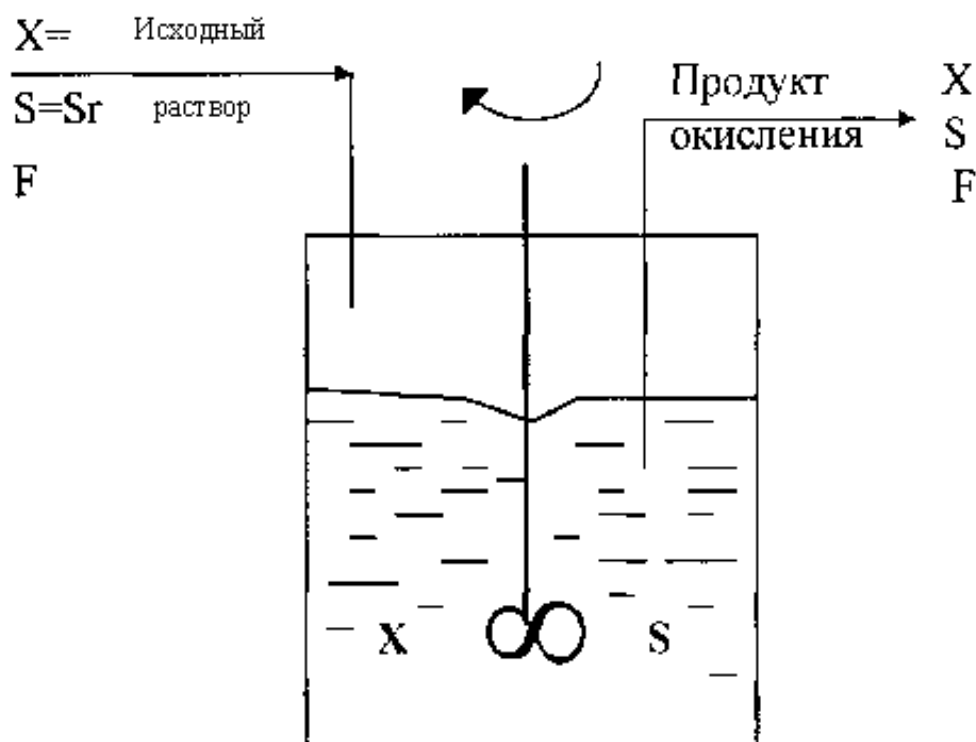


Рис. 5.3.4. Схема хемостатного культивирования.

X – концентрация биомассы;

S – концентрация субстрата;

F – скорость подачи раствора.

Так, концентрация клеток при окислении закисного железа увеличивается с 10^3 - 10^4 до 10^8 кл/мл при увеличении D с 0 до $0,04 \text{ч}^{-1}$ и остается постоянной до D , равной $0,08 \text{ч}^{-1}$. При дальнейшем увеличении скорости разбавления (выше $0,08$ - $0,09 \text{ч}^{-1}$) концентрация клеток уменьшается за счет их вымывания. При этом достигается скорость окисления железа $0,6$

г/л*ч. Максимальная удельная скорость роста биомассы V_m в этих условиях достигает 0,15 ч⁻¹. Получение более высоких скоростей окисления железа, значительно превышающих 0,6 г/л*ч, в условиях одностадийного хемотропного культивирования практически невозможно.

При бактериальном выщелачивании золотомышьяковых концентратов $D_{крит}$ составило 0,05-0,06. При выходе за пределы этих значений происходило вымывание клеток, снижение их количества в жидкой фазе и ОВП среды, повышалось значение pH и содержания мышьяка в кеках выщелачивания, а также происходило накопление закисного железа.

Исследования кинетики бактериальных процессов окисления и выщелачивания позволили сделать вывод о том, что скорость окислительных процессов, катализируемых ферментами, прямо пропорциональна концентрации биомассы в определенных пределах. Для окисления закисного железа этот предел составляет 0,05-2,5 г/л биомассы по сырому весу. Поэтому одним из путей интенсификации процессов бактериального окисления и выщелачивания является применение концентрированной биомассы. Это, во-первых, значительно ускоряет процесс, снижает эффект ингибирующего действия ионов, перешедших в раствор при выщелачивании, что особенно важно при выщелачивании сложных по составу продуктов. Для получения плотной популяции культуры используются методы центрифугирования, сепарирования, электрохимического, хемотропного культивирования, иммобилизации и применения оборотных растворов.

Известно, что во всех применяемых способах бактериального выщелачивания биомасса, активная и адаптированная, безвозвратно теряется либо с продукционными растворами при подземном и кучном выщелачивании, либо с пульпой при чановом.

Использование возвращаемой биомассы дает возможность значительно повысить концентрацию активных клеток в пульпе, окислительную активность бактериальных растворов и производительность установок.

Метод электрохимического культивирования является наиболее производительным из всех известных методов. Однако выращивание адаптированной культуры в электрохимическом культиваторе в течение 72-96 часов не изменяет адаптивные свойства культуры. Поэтому такая культура может применяться в технологии чанового бактериального выщелачивания. Вместо адаптированной на начальном этапе процесса, значительно сокращая время ввода его в оптимальный режим. В дальнейшем концентрирование биомассы лучше осуществлять при использовании оборотных растворов или биомассы, выделенной из этих растворов сепарированием или центрифугированием. При выщелачивании золотомышьяковых концентратов, скорость выщелачивания арсенопирита напрямую зависит от концентрации биомассы. Если при плотности биомассы 0,025 г/л по сухому весу, выщелачивается 0,5 г/л мышьяка за 30 часов, то при плотности 2,5 г/л, в раствор перешло мышьяка в 9 раз больше. Оптимальное соотношение концентрации биомассы, концентрации закисного железа и количества твердого в исходной пульпе при выщелачивании золотомышьяковых концентратов как 1:4:100. При таком соотношении за 65 часов выщелачивания содержание сульфидного мышьяка снижается в 3,5 раза, что достигается в присутствии неконцентрированной культуры за 120 часов, т.е. почти в 2 раза медленнее.

Для определения биомассы в технологических процессах выщелачивания применяется экспресс метод, основанный на центрифугировании, по которому количество клеток пересчитывается по формуле:

$$x = m * 3,8 * 10^9 \quad (2)$$

где x - количество клеток в мл;

m - масса бактерий, г/л по сырому весу.

Применяемые методы концентрирования клеток позволяют повысить их концентрацию до 3-5 г/л и более, или 10^{10} - 10^{11} кл/мл.

При бактериальном окислении закисного железа, использование иммобилизованной биомассы на твердом носителе позволяет в 2-3 раза уменьшить время окисления.

Среди параметров, определяющих эффективность бактериального выщелачивания чановым методом, особое значение приобретают такие специфичные для этого процесса параметры, как плотность выщелачиваемой пульпы, крупность и способ подготовки продукта к выщелачиванию, способ перемешивания и аэрации, схема выщелачивания, методы переработки оборотных растворов, требования к продуктам выщелачивания и т.п. Эти параметры определяют, прежде всего, технологическую схему, режим процесса и его аппаратное оформление.

При выщелачивании концентратов и продуктов, имеющих не только сложный вещественный состав, но и различный характер, и крупность вкрапленности выщелачиваемых минералов, гранулометрический состав этих продуктов является одним из основных параметров, определяющих кинетику и полноту выщелачивания.

Чановому выщелачиванию, как правило, подвергают продукты гравитационного и флотационного обогащения, имеющие различную крупность. Гравитационные золотосодержащие концентраты, крупностью 1-2 мм перед бактериальным выщелачиванием доизмельчают до крупности 80-90% класса минус 0,074 мм, т.е. до крупности флотационных концентратов. При этом необходимо определить для каждого конкретного продукта полноту раскрытия минералов и доступность их для действия бактериальных выщелачивающих растворов.

С уменьшением крупности исходного продукта увеличивается скорость выщелачивания и активность микроорганизмов. Увеличение активности бактерий с уменьшением крупности выщелачиваемого продукта, безусловно связано с тем, что при тонком измельчении значительно

увеличивается поверхность минерального субстрата - сульфидных минералов, являющихся энергетическим источником для микроорганизмов.

Для золотомышьяковых концентратов различного минерального состава крупность перед выщелачиванием должна быть не менее 90-95% класса минус 0,074 мм (около 80-85% минус 0,044 мм), в некоторых случаях, например, при очень тонкой вкрапленности арсенопирита, она должна быть доведена до крупности 90-98% минус 0,044 мм.

Так, наиболее высокие показатели извлечения золота достигнуты при крупности выщелачиваемого концентрата 88% класса минус 0,044 мм. Для концентратов Майского месторождения крупность составляла в среднем 90-95% минус 75 мкм (86% минус 0,044 мм). При такой крупности концентратов значительно повышается скорость выщелачивания арсенопирита, увеличивается извлечение в раствор мышьяка и повышается извлечение золота цианированием.

Характерным является изменение гранулометрического состава выщелачиваемых концентратов. Так, если в исходном концентрате материала крупностью минус 0,044 мм содержится 57%, то уже после первой стадии выщелачивания выход материала этой крупности достигает 84%, а количество материала крупностью менее 0,020 мм увеличивается в два раза.

Изменение гранулометрического состава продуктов выщелачивания со временем может в значительной степени определить время, необходимое для оптимального вскрытия тонковкрапленного золота, а также всю технологическую схему выщелачивания. Как правило, основное количество сульфидов окисляется в первые 24-48 часов, степень окисления их при этом составляет 60-70%. Поэтому целесообразно выделение из выщелачиваемой пульпы уже разрушенных сульфидных минералов, имеющих крупность минус 0,044 мм, которые направляются на цианирование. Выход материала такой крупности составляет обычно 40-60% от исходного, а извлечение из него золота достигает 90 и более процентов. Так при бактериальном

выщелачивании концентратов Майского месторождения при степени окисления сульфидов 67%, извлечение золота достигает 96%.

При бактериальном выщелачивании концентрата Кокпатасского месторождения, из материала крупностью минус 0,044 мм, после первой стадии выщелачивания, золото цианируется на 90-92%. В то время как из песковой части, его извлечение не превышает 81%. Вывод из пульпы уже выщелоченного материала позволил снизить общее время выщелачивания в 2 раза, т.е. на 42 часа.

Плотность выщелачиваемой пульпы также имеет особое значение в технологии чанового выщелачивания, т.к. она определяет производительность процесса по твердому и в конечном итоге основные технико-экономические показатели процесса.

В статических условиях, высокие показатели по извлечению металлов достигаются только в сильно разбавленных пульпах ($T:Ж = 1:50$). Так при выщелачивании золотомышьякового концентрата Кокпатасского месторождения, содержащего 10% мышьяка, оптимальное соотношение $T:Ж$ в периодическом режиме составило от 1:30 до 1:50, при котором извлечение мышьяка в растворе достигало 88% за 100 часов. При увеличении $T:Ж$ до 1:10, извлечение мышьяка составляло всего 30%, а количество клеток снижалось с 10^6 до 10^2 в мл. Значительно снижается и их активность. Одной из причин подавления бактериальной активности клеток является накопление в выщелачивающих растворах продуктов окисления, арсенопирита и прежде всего мышьяка. Если при $T:Ж = 1:50$, содержание его в растворе составляет 1,15 г/л, то при $T:Ж = 1:10$, его концентрация повышается до 2,5 г/л [19].

Создание оптимальных условий для жизнедеятельности микроорганизмов в плотной пульпе возможно только при постоянной смене раствора. Высокая активность бактерий и высокая скорость выщелачивания наблюдается при оптимальном соотношении $T:Ж = 1:4=1:5$. При таком соотношении, концентрация мышьяка в жидкой фазе составляет от 3 до 8 г/л в зависимости от его содержания в исходном продукте и оборотных

растворах. При концентрации мышьяка более 8 г/л, активность бактерий снижается с 2-2,5 до 0,6 г/л/час, при высокой плотности биомассы ($2 \cdot 10^{10}$ кл/мл). При этом, однако, в жидкой фазе наблюдается повышение содержания Fe (III) до 40 г/л, которое также подавляет активность бактерий.

Отсюда следует очень важный технологический вывод: - при выщелачивании золотомышьяковых концентратов с высоким содержанием мышьяка (более 8-10 %), для поддержания высокой активности биомассы, необходимо выделение из жидкой фазы растворенных форм мышьяка и железа (III) - ингибиторов жизнедеятельности клеток (табл.3.4.). Для концентратов, содержащих 2-3% мышьяка соотношение Т:Ж может быть повышено до 1:3 [4].

Вопросы:

1. Перечислите основные параметры процессов бактериального окисления и выщелачивания?
2. Охарактеризуйте физико-химические параметры процессов бактериального окисления и выщелачивания?
3. Объясните биологические параметры процессов бактериального окисления и выщелачивания?
4. Опишите технологические параметры процессов бактериального окисления и выщелачивания?
5. Как создаются оптимальные параметры выщелачивания сульфидных руд?
6. Опишите механизм работы пневматических аппаратов типа «пачук»?
7. Назовите оптимальный класс крупности сульфидных минералов для бактериального выщелачивания?
8. Как определяется биомасса микроорганизмов в технологических процессах выщелачивания?
9. Как создаются адаптированные культуры в сильно токсичных концентратах?
10. Опишите схему хемостатного культивирования микроорганизмов?
11. Опишите разницу периодической и непрерывной стадии культивирования микроорганизмов?
12. Опишите стадии роста микроорганизмов в периодическом режиме культивирования?

Глава VI

ТЕХНОЛОГИЯ БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ УПОРНЫХ ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В настоящее время имеется достаточно много схем процесса бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов, однако все они включают следующие основные циклы (рис. 6.1): подготовки исходного продукта к выщелачиванию; подготовки пульпы; собственнобактериального выщелачивания; разделения продуктов выщелачивания на твердую и жидкую фазы; обработки кека бактериального выщелачивания; обработки бактериальных растворов (выделения металлов).



Рис. 6.1. Основные циклы процесса бактериального выщелачивания.

Подготовка продукта к выщелачиванию начинается на стадии его получения из исходной руды, путем ее обогащения с целью получения продукта определенного вещественного и минерального состава, обеспечивающего наибольшую эффективность его выщелачивания. Почти все упорные золотосодержащие

концентраты выделяются из исходной руды методами гравитации и флотации. Получаемые гравитационные концентраты имеют крупность 1-2 мм, а иногда и более, у флотационных же 80...90% класса $-0,074$ мм. В то же время гравитационные концентраты по содержанию золота более богатые, как правило, отличаются повышенным содержанием мышьяка. Чаще всего после доизмельчения эти концентраты смешиваются с флотационными.

Очень большое влияние на процесс бактериального окисления и выщелачивания арсенопирита, находящегося в указанных концентратах, оказывает присутствие других сульфидных минералов. Если в присутствии пирита и при отношении его к арсенопириту 4:1 или 2:1 скорость окисления арсенопирита значительно повышается, а время выщелачивания снижается, то в присутствии пирротина, более легко окисляемого, арсенопирит начинает выщелачиваться после того, как выщелачивается основная масса пирротина. Время этого процесса может возрасти в 1,5-2 раза. Кроме того, при выщелачивании пирротинсодержащих концентратов в пульпе появляется большое количество железа (III), подавляющего активность биомассы, и элементарной серы, которая чрезвычайно негативно влияет на последующее цианирование. Поэтому при подготовке такой пирротинсодержащей руды к бактериальному выщелачиванию необходимо решить вопрос о выделении пирротина в отдельный продукт.

Руды, содержащие углистые сорбционно-активные вещества, желательно выделить в самостоятельный продукт с минимальными потерями золота до начала процесса бактериального выщелачивания. Для этого, как правило, используется флотационный метод, причем реагентный режим флотации углистых веществ будет зависеть от их состава и свойств. Иногда они хорошо флотируются одним аполярным собирателем и вспенивателем. Сами углистые вещества не влияют на процесс бактериального выщелачивания и их сорбционная активность в это время значительно снижается. Однако если их не выделять до бактериального выщелачивания, процесс цианирования приходится проводить в присутствии более активного

сорбента, т.е. применять вариант сорбционного цианирования. Иногда углистые вещества можно выделить из кеков бактериального выщелачивания также методом флотации.

Известно, что в процессе бактериального выщелачивания поверхность сульфидных минералов окисляется и они теряют флотационную активность, а углерод сохраняет свою гидрофобность. Это явление использовано в способе десульфуризации высокосернистых углей, когда после бактериальной обработки в течение 10 мин осуществляется флотация угля, и содержание серы в угольном концентрате снижается с 4 до 1% и менее. Кеки бактериального выщелачивания могут также подвергаться окислительному обжигу для окисления углистых веществ. Например, после окислительного обжига концентратов Бакырчикского месторождения, содержащих до 15% углерода, извлечение золота цианированием повышается на 30% по сравнению с цианированием кеков бактериального выщелачивания без обжига.

При подготовке пульпы измельченные концентраты смешиваются с регенерированным бактериальным (оборотным) раствором в определенном соотношении Т:Ж. Для осуществления этого цикла биомассе необходимы питательные соли, определенный температурный режим, кислотность и заданная производительность, а также воздух для перемешивания и аэрации.

Цикл собственно бактериального выщелачивания осуществляется с определенной скоростью протекания пульпы, обеспечивающей воспроизводство активной биомассы. В аппаратах этого цикла поддерживается необходимая для роста биомассы кислотность, особенно в начале процесса, температура, степень аэрации и обеспечивается хорошее перемешивание. Цикл может включать одну или две стадии выщелачивания, может быть одно- или двухпоточным в зависимости от применяемой технологии.

Переработка продуктов бактериального выщелачивания включает цикл разделения фаз (сгущение и фильтрование) и последующие циклы

переработки твердой фазы и растворов. Твердая фаза в зависимости от требований, предъявляемых к получаемым после выщелачивания продуктам, может подвергаться, например, химическому выщелачиванию для удаления осевших вредных примесей, нейтрализации с последующим цианированием, плавке, флотации, гравитационному обогащению, которые проводятся с целью получения товарной продукции. При переработке растворов из них прежде всего удаляются вредные примеси, например, железо, мышьяк, а затем после регенерации или без ее проведения растворы направляются на приготовление пульпы.

При выщелачивании арсенопиритных концентратов возврат биомассы может быть осуществлен с жидкой фазой пульпы, так как концентрация мышьяка и железа в растворе определяется только величиной pH пульпы. Необходимо отметить, что схемы переработки остатков бактериального выщелачивания и регенерации растворов могут быть объединены: например, для промывки остатка выщелачивания могут быть использованы растворы из цикла регенерации, в которых происходит осаждение металлов.

Схемы процесса чанового бактериального выщелачивания зависят от минерального состава исходного продукта, и, прежде всего, от содержания арсенопирита, его структурных и генетических особенностей, количества сульфидной серы, представленной пиритом, пирротинном и другими сульфидными минералами, количеством железа, также связанного с сульфидными минералами. При выборе схемы учитывается распределение золота по минералам и классам крупности, наличие карбонатов, углистых веществ, первичных и вторичных шламов. Большое значение при выборе схемы имеют экономические факторы, такие как расход реагентов, расход электро-энергии, требуемая производительность, качество получаемых продуктов и особенности процесса их дальнейшей переработки.

Разработка технологии бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов включает несколько этапов общей продолжительностью 4-6 лет: лабораторные исследования в различных

режимах и пилотные исследования, которые используются при проектировании и эксплуатации установок большой производительности. Многие исследователи считают, что процессы бактериального выщелачивания хорошо масштабируются [14].

Первым этапом исследования технологии бактериального выщелачивания является получение культуры бактерий, активно окисляющей сульфидные минералы, входящие в состав выщелачиваемого концентрата. На этом этапе осуществляется адаптация бактерий и получение необходимого количества адаптированной культуры для проведения лабораторных исследований. При подготовке культуры для выщелачивания не рекомендуется адаптировать бактерии к отдельным минералам или элементам, входящим в состав данного сульфидного концентрата.

Для процесса выщелачивания могут быть использованы штаммы бактерий, выделенных из природных микробных ценозов на месторождении сульфидных руд, продукты переработки которых намечены для выщелачивания, или штаммы бактерий, ранее изолированные на месторождении и культивируемые в среде 9 К или в средах, содержащих различные сульфидные минералы. Длительность процесса адаптации бактерий, культивируемых в среде с Fe^{2+} , к намеченному для выщелачивания сульфидному концентрату в зависимости от его состава может достигать 6-8 недель. Это связано с тем, что при культивировании бактерий в синтетической среде с железом (II) они теряют адаптивные свойства к среде, содержащей сульфидные минералы. Поэтому первые этапы адаптации рекомендуется проводить на периодической культуре при плотности пульпы 2-3% твердого. Рост и окислительная активность культуры при адаптации контролируется по изменению pH, Eh, Fe^{2+} и Fe^{3+} и количеству биомассы, а также концентрации выщелачиваемых элементов, например мышьяка. Пересевы на свежую пульпу активных бактерий, осуществляются при увеличении количества твердого до 5-7% и т.д. Адаптация проводится в

колбах Эрленмейера на качалке, в ферментерах, делительных воронках и других емкостях, обеспечивающих перемешивание, аэрацию и обогрев.

В зависимости от поставленных задач процессы чанового выщелачивания могут проводиться как в периодическом, так и проточном режиме культивирования микроорганизмов. При выщелачивании в периодическом режиме отсутствует отвод продуктов выщелачивания и метаболизма. В проточном режиме культура бактерий постепенно адаптируется к условиям выщелачивания, оценивается кинетика и степень извлечения металлов в жидкую фазу пульпы, определяется ионный состав жидкой фазы, максимальная скорость протока и т.д. Кроме того, при проточном режиме проводятся модельные исследования, имитирующие реальный технологический процесс, отрабатывается схема выщелачивания, включающая регенерацию растворов и переработку твердых остатков. Плавная регулировка скорости подачи пульпы на протоке позволяет осуществлять селекцию бактерий с высокой удельной скоростью роста по стадиям выщелачивания при увеличении концентрации выщелачиваемых металлов. В результате сокращается время выщелачивания. При исследованиях процесса в непрерывном режиме осуществляется полный цикл переработки концентратов, включая регенерацию растворов после выщелачивания, цианирование остатков выщелачивания и т.д.

Полупромышленные или пилотные испытания проводятся в непрерывном режиме культивирования бактерий, когда создаются наиболее благоприятные условия для их жизнедеятельности. Во время пилотных испытаний на установке перерабатывается не менее 2 т концентрата, при этом определяется максимальная скорость протока, скорость роста бактерий на различных стадиях выщелачивания, расход реагентов и воздуха, определяется способ регенерации выщелачивающих растворов и способ их использования, отрабатываются методы выделения металлов и, наконец, оценивается применимость процесса в промышленном масштабе. Примером полупромышленной установки может служить сооруженная впервые в

мировой практике в ТулНИГП (бывшем Тульском филиале ЦНИГРИ). Эта установка оборудована пачуками объемом 2 м^3 , расположенными каскадно двумя параллельными рядами (3 и 6) (рис. 6.2).

В зависимости от времени выщелачивания, определяемого характером перерабатываемого концентрата, используются оба ряда пачуков, работающих последовательно (время выщелачивания 120-140 часов), или один ряд (время выщелачивания 60-70 часов). Последний пачук в одном ряду (10) не соединен с остальными и служит для регенерации биомассы, подаваемой в голову процесса через чан 2. В этот же чан подается измельченный концентрат, который перемешивается с раствором при определенном значении pH и температуре. В пачуках температура поддерживается автоматически циркуляцией горячей воды в рубашках. Пульпа по пачукам движется самотеком через сливные патрубки. Перемешивание пульпы и ее аэрация осуществляются воздухом, подаваемым в аэраторы воздуходувкой 20.

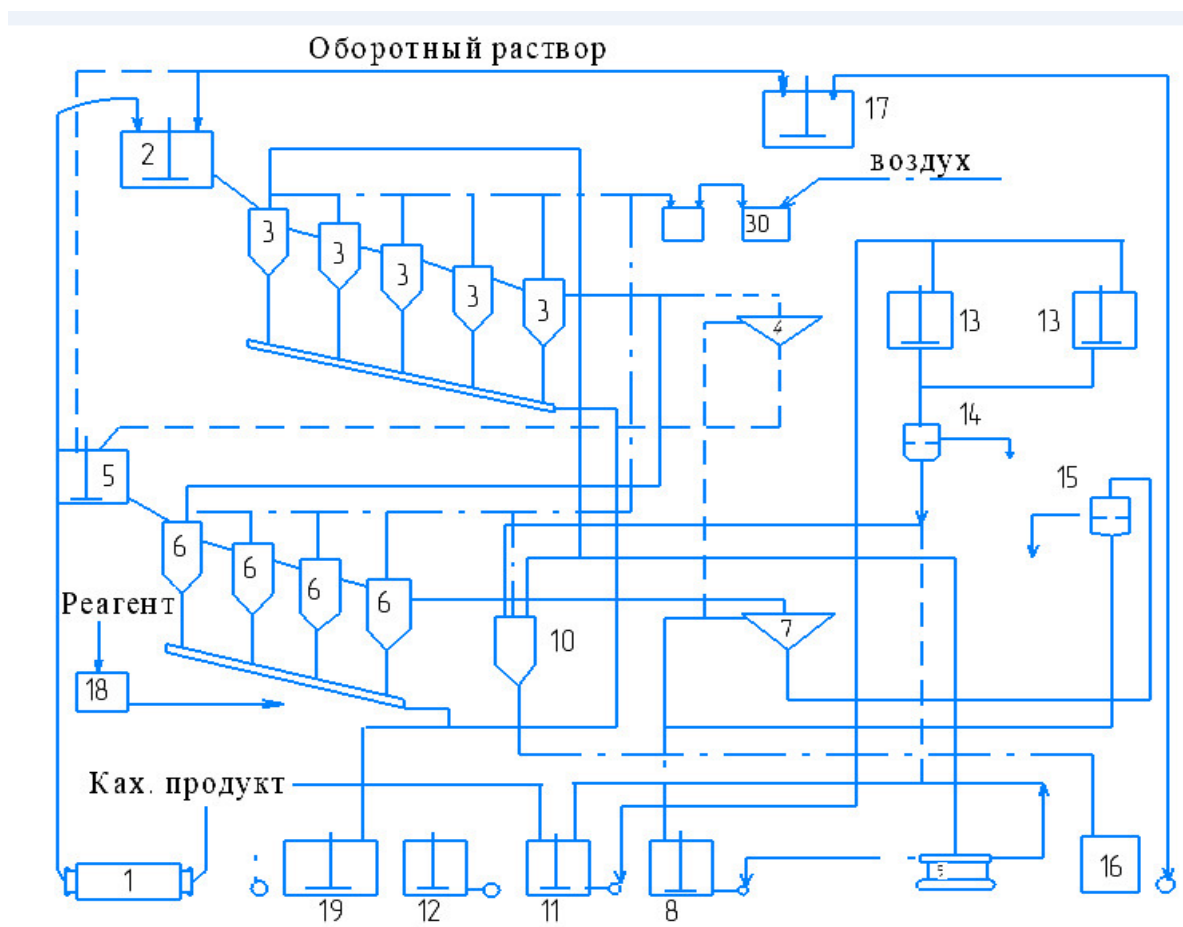


Рис. 6.2. Схема цепи аппаратов полупромышленной установки бактериального выщелачивания.

Исходный концентрат перед выщелачиванием измельчается в мельнице 1, откуда, вместе с обратными растворами из сборника 10 закачивается насосом в контактный чан 2. Значение pH в этом чане поддерживается на уровне 2-2,2. Для обеспечения непрерывного и равномерного питания пачуков в контактном чане поддерживается 1,5-2-суточный запас пульпы. Из контактного чана емкостью 0,9 м³ пульпа аэролифтом непрерывно подается в первый пачук, откуда самотеком во все остальные в этом ряду. Если времени выщелачивания в пяти пачуках достаточно, то из последнего пачука она поступает на сгущение в конус, откуда сгущенный продукт идет на фильтрование, а слив конуса и фильтрат – на операцию осаждения мышьяка и железа, регенерацию бактериальных растворов или сразу в оборот. При необходимости более длительного выщелачивания пульпа из пятого пачука аэролифтом подается в первый пачук второго ряда.

Пульпа из последнего пачука этого ряда поступает на сгущение в обезвоживающий конус 4 или 7, сгущенный продукт которого перекачивается в нутч-фильтр 15. Кек после фильтрования направляется на нейтрализацию и цианирование. Фильтрат соединяется со сливом конуса и направляется в чан 8, а затем, при необходимости, в чан 11 или 12, где осуществляется очистка растворов от мышьяка и железа путем подачи известкового молока, которое готовится в перемешивателе 18 до pH 3-3,1. Пульпа с осадком перекачивается в чаны-отстойники 13, откуда раствор декантируется, а осадок фильтруется в нутч-фильтре 14 и сбрасывается в отвал.

Раствор после сгущения вместе с фильтратом поступает в пачук 10 для регенерации, если это необходимо, и последующего использования в процессе выщелачивания. Регенерированный бактериальный раствор из пачука 10 подается в чаны для обратных растворов 16 и 17, а из них – в

контактный чан 2 для приготовления пульпы. Для выделения биомассы на установке предусмотрен сепаратор 9, в который направляются бактериальные растворы перед выделением металлов. Это позволяет сохранить высокую активность биомассы перед ее возвратом в процесс. Раствор из сепаратора направляется на осаждение металлов.

Для разгрузки установки пульпу из пачуков выпускают в чан 19 для нейтрализации. На установке предусмотрена возможность ведения процесса в две стадии с выделением готового по крупности продукта и заменой выщелачивающих растворов, для чего пульпу из пачука 3 подают в конус 4 или гидроциклон. Сгущенный продукт направляется в чан 5, откуда после подачи бактериального раствора – на вторую стадию выщелачивания. На установке автоматически поддерживается температура пульпы, определяется значение pH, плотность пульпы, концентрация клеток и их активность, содержание железа (II) и (III), а также мышьяка. Особо контролируются производительность установки и крупность измельченного концентрата. Подобные установки с применением процесса бактериального выщелачивания использовались в качестве пилотных при разработке технологии бактериального выщелачивания.

Выбор схемы бактериального выщелачивания, как уже отмечалось выше, определяется рядом факторов и требований, как к исходному продукту, так и к продуктам выщелачивания.

Принципиальная схема переработки золотомышьякового концентрата с использованием процесса бактериального вскрытия приведена на рис.6.3. Эта схема самая распространенная в промышленной практике. Содержание мышьяка в концентратах, перерабатываемых по этой схеме, составляет обычно от 3 до 8%, иногда до 10%. Время выщелачивания такого концентрата колеблется от 72 до 100 часов. Примером может служить золотомышьяковый концентрат, выделенный из руды Зодского месторождения (Армения). В концентрате содержится не более 3-4% мышьяка в виде арсенопирита и до 30% пирита. По одностадийной схеме

выщелачивания при Т:Ж = 1:5, рН 2,1...1,7 за 90 часов содержание мышьяка снижается до 0,1-0,2%, при извлечении его в раствор – более 92%. При этом извлечение золота из остатков бактериального выщелачивания достигает 93%.

Двустадийные схемы выщелачивания могут применяться при переработке концентратов, содержащих 8% и более мышьяка. Эти схемы могут быть в нескольких вариантах. Во-первых, высокое содержание мышьяка в исходном концентрате приводит к повышению его содержания в жидкой фазе пульпы (более 10 г/л), что, естественно, ингибирует деятельность микроорганизмов, снижает их активность, а следовательно, увеличивает время выщелачивания и содержание мышьяка в конечном продукте.

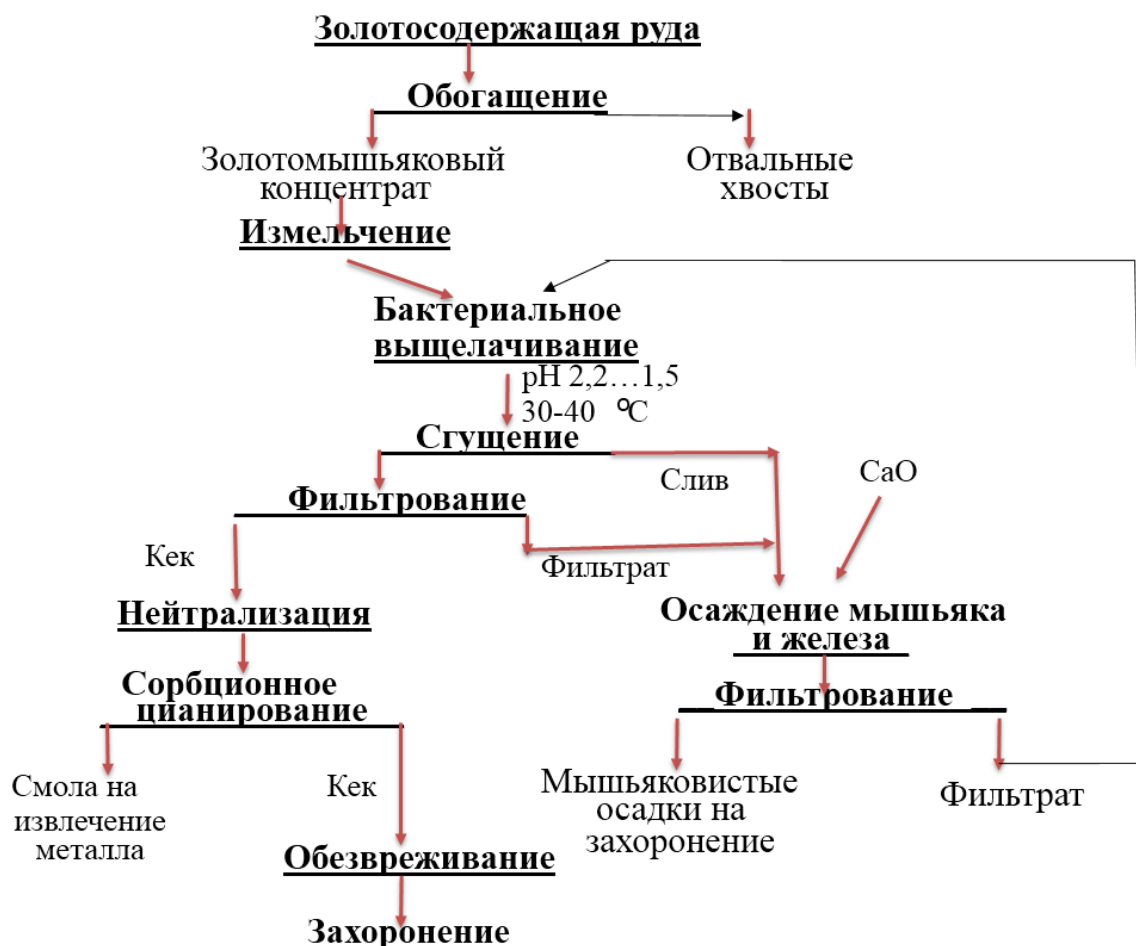


Рис. 6.3. Принципиальная схема переработки золотомышьяковой руды с применением процесса бактериального выщелачивания

Для того, чтобы выделить из жидкой фазы мышьяк, после первой стадии выщелачивания (24-48 ч) пульпа подвергается сгущению, и выделенный при этом слив направляется на осаждение мышьяка и железа, а сгущенный продукт после репульпации обратными растворами идет на вторую стадию (рис. 6.4). Это позволяет снять эффект ингибирования и активизировать деятельность микроорганизмов. Однако на второй стадии может произойти снижение скорости выщелачивания из-за увеличения лаг-фазы у бактерий, находящихся в обратных растворах.



Рис. 6.4. Схема двустадийного выщелачивания золотомышьякового концентрата.

Процесс обновления жидкой фазы можно совместить с выделением уже выщелоченного продукта крупностью -0,044 мм, в котором содержится, в основном, вскрытое золото. Выход этого продукта может составлять до 60%, а цианированием из него извлекается до 90-92% золота. По такой схеме из пульпы после первой стадии выщелачивания гидроциклонированием выделяется материал крупностью -0,044 мм, направляемый на цианирование

после операций сгущения и фильтрования, а пески после распульповки оборотными растворами идут на II стадию.

Таким образом, на II стадию направляется уже 40-50% от исходного продукта, что значительно снижает объем выщелачивающих аппаратов и расходы на аэрацию и перемешивание.

При организации процесса чанового выщелачивания необходимо учитывать скорость удельного роста бактерий и ее соотношение со скоростью притока, т.е. с производительностью установки по потоку. Организация процесса осуществляется согласно принципам хемотропного культивирования по одно- или двухпоточной схеме.

При однопоточной схеме (рис. 6.5) выщелачиваемая пульпа в соответствии с определенной скоростью потока проходит последовательно по всем выщелачивающим аппаратам. Изучение устойчивости процесса бактериального выщелачивания в однопоточном режиме показало, что производительность цикла ограничена максимальной удельной скоростью роста бактерий, т.е. пребывание пульпы в каждой емкости каскада не должно превышать времени удвоения биомассы. Максимальная производительность установки в однопоточном режиме достигается при скорости разбавления, близкой к критической, которая при выщелачивании золотомышьякового концентрата составила около $0,1 \text{ ч}^{-1}$. Повышение устойчивости работы установки при однопоточной схеме может быть достигнуто за счет возврата в начало процесса биомассы, выделенной из оборотных растворов. Другим способом, позволяющим увеличить устойчивость процесса и интенсифицировать его, является непосредственный возврат в начало процесса оборотных растворов, содержащих биомассу. Возврат этих растворов без осаждения из них мышьяка и железа позволяет полностью исключить потери золота, растворенного в процессе бактериального выщелачивания.

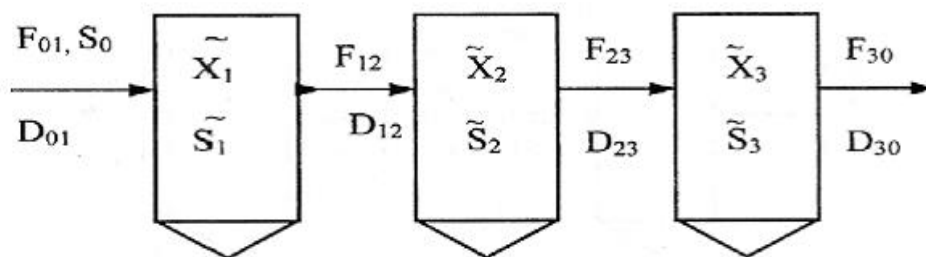


Рис. 6.5. Схема однопоточного режима окисления:
F-скорость потока, S-концентрация субстрата,
X-концентрация клеток, D-скорость разбавления

Устойчивая и стабильная работа установки чанового выщелачивания возможна по двухпоточной схеме (рис. 6.6), основанной на рассредоточении подачи питания по аппаратам. Первый аппарат должен работать в докритическом режиме, оптимальном для роста биомассы. Концентрированная активная биомасса из него поступает в основной цикл выщелачивания. В последующих аппаратах концентрация биомассы не снижается до нулевых значений даже при значительном увеличении скорости разбавления, что позволяет увеличить производительность установки на 15-20% по сравнению с однопоточным режимом при сохранении степени окисления сульфидных минералов.

Как отмечалось выше, в технологии бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов важно использование оборотных растворов, в большинстве случаев после осаждения железа и мышьяка и последующей регенерации направляемых на выщелачивание. Однако при осаждении металлов известью при pH 3...3,1 происходит уменьшение количества биомассы до $10^2...10^3$ кл/мл и снижение ее окислительной активности.

Получаемые при этом мышьяковистые осадки содержат 8–10% мышьяка. Для сохранения активной биомассы возможны следующие варианты использования оборотных растворов:

- выделение биомассы из растворов сепарированием или

центрифугированием (рис. 6.7);

- частичная очистка оборотных растворов;
- подача в процесс оборотных растворов без очистки.

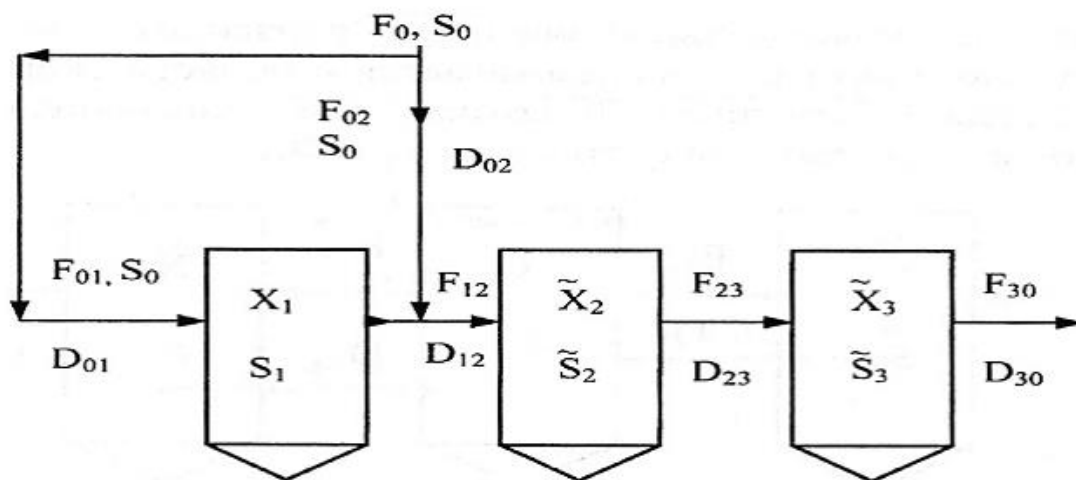


Рис. 6.6 Схема двухпоточного режима окисления.

При частичной очистке оборотных растворов для предотвращения постепенного возрастания в них содержания железа и мышьяка часть раствора, количество которого определяется экспериментально в зависимости от содержания мышьяка в исходном продукте и растворе, направляется на их осаждение, остальная – в процесс без осаждения металлов (рис.6.8). Иногда целесообразно весь раствор направлять на осаждение. При такой частичной очистке растворов содержание железа в жидкой фазе, например при выщелачивании Нежданинского концентрата, составляло от 10 до 16 г/л, мышьяка 4,5,5 г/л, количество биомассы от 1,8 до 4,3 г/л при ее активности 2,5,4 г/л·ч.

В этих условиях значение рН снижалось с 1,9 до 1,7, а ОВП повышалось с 0,7 до 0,74 В. В оборотных растворах, имеющих рН 2,4, содержание железа 8,0 г/л, мышьяка 3,3,5 г/л. В этих условиях за первые 25 часов выщелачивается около 75% арсенопирита и только 30% пирита. За 100 часов выщелачивается 95-96% арсенопирита и 85-87% пирита.

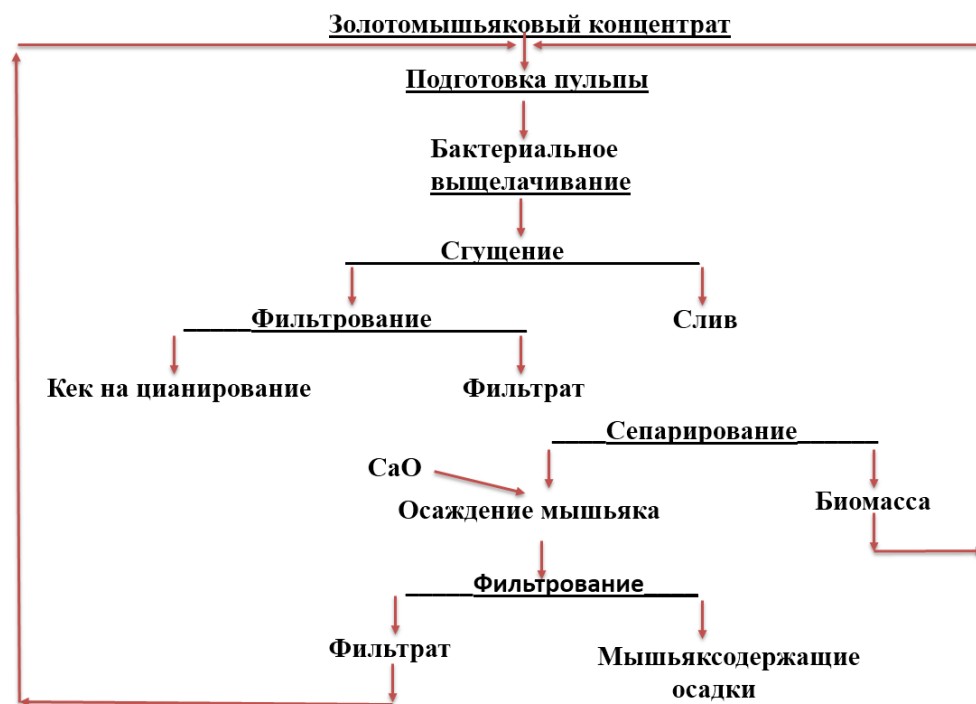


Рис. 6.7 Схема бактериального выщелачивания золотомышьякового концентрата с сепарированием биомассы

Схема без очистки оборотных бактериальных растворов (рис. 6.9) отличается отсутствием цикла регенерации, включающего осаждение, сгущение, фильтрование и захоронение мышьяковистого осадка. По ней растворы, выделяемые после выщелачивания сгущением и фильтрованием, направляются на приготовление пульпы.

Растворы имеют рН 1,2...1,3, в них содержится до 8...9 г/л мышьяка, до 1 г/л биомассы, имеющей активность всего 1 г/л·ч. При полном обороте выщелачивающих растворов плотность жидкой фазы пульпы изменяется с 1,04 до 1,09 г/см³, концентрация оксидного железа достигает 25...26 г/л, а мышьяка 8 г/л.

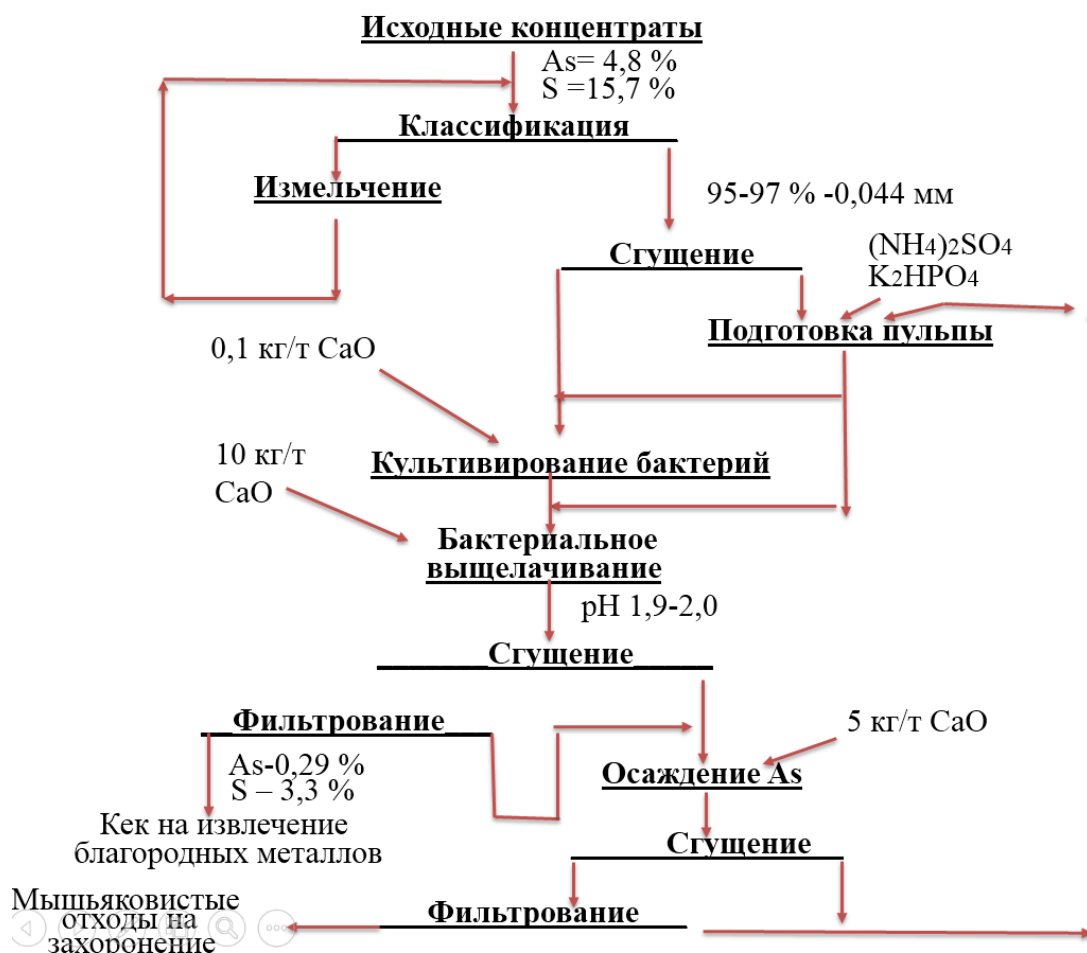


Рис. 6.8 Технологическая схема бактериального выщелачивания концентратов Нежданинского месторождения с частичной очисткой оборотных растворов.

Значение ОВП повысилось с 0,65 до 0,75 В. Нейтрализация этих оборотных растворов производилась в процессе подготовки исходной пульпы, где значение рН поддерживалось на уровне 2...2,2.

При этом около 75% железа и мышьяка осаждалось в виде труднорастворимых соединений и, пройдя все аппараты совместно с кеком бактериального выщелачивания, поступало на цианирование. Поэтому по мере выщелачивания мышьяк поступает в жидкую фазу как из сульфидов, так и из переосажденных арсенатов. Таким образом, мышьяк и железо, перешедшие при выщелачивании в раствор, полностью возвращаются в процесс, где происходит их переосаждение и стабилизируется их содержание в жидкой фазе. Количество биомассы в выщелачиваемой пульпе повышается

до 9 г/л при максимальной удельной скорости роста около $0,038 \text{ ч}^{-1}$. Причем 75% биомассы ассоциировано с несulfидной частью твердой фазы. Определение удельной скорости роста биомассы свидетельствует о том, что в процессе бактериального выщелачивания в экстремальных условиях происходит не только отмирание популяции клеток, но и селективный отбор штаммов бактерий, резистентных к указанным условиям. Это позволяет получать в начале процесса концентрированную биомассу, обладающую достаточно высокой дыхательной и окислительной активностью.

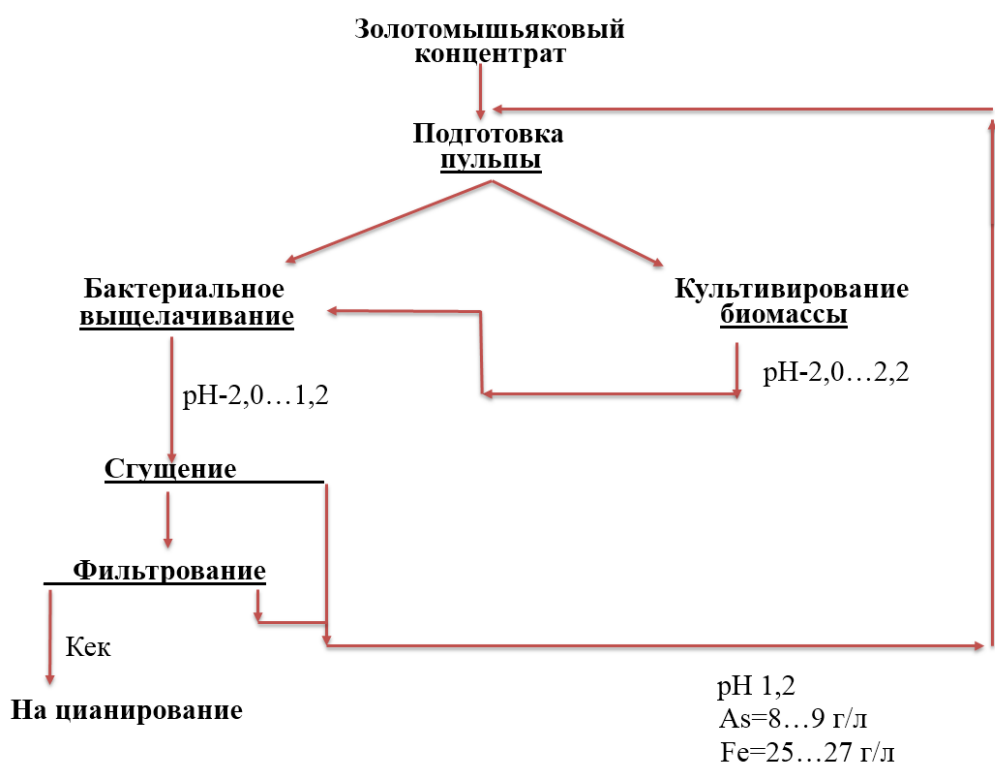


Рис. 6.9. Технологическая схема процесса чанового выщелачивания без очистки оборотных растворов.

Несмотря на то, что железо и, тем более, мышьяк – сильные ингибиторы жизнедеятельности бактерий, значение эффективной константы ингибирования с течением времени снижается, а удельное количество биомассы, отнесенное к единице массы сульфидов, возрастает с 0,21 до 1,32. Поэтому эффект ингибирования при использовании концентрированной биомассы не сказывается отрицательно на процессе выщелачивания [15].

В настоящее время разработкой процессов бактериального окисления и выщелачивания занимается более 100 фирм и организаций в 25 странах. В 12 странах (ЮАР, Гана, Зимбабве, Австралия, США, Бразилия, Канада, Россия, Перу, Китай, Казахстан и Узбекистан), построены крупные промышленные установки чанового процесса бактериального выщелачивания, производительностью до 1500 т концентрата в сутки. В России, Канаде и США работают полупромышленные установки производительностью 1...10 т/сут. Проектируются и строятся новые промышленные установки (Тасмания, Греция, Мексика). Образованы крупнейшие компании по разработке и внедрению биовыщелачивания: Gencor, International Bioleach, UsGoldCorp, Genmin, Sao-Bento др.

Первая в мировой практике полупромышленная установка была сооружена в Тульском филиале ЦНИГРИ (см. рис. 6.2), а затем в институте Гидроцветмет (г. Новосибирск) и на Балейской опытной ЗИФ. На этих установках с 1972 года проводились исследования технологии бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов, полученных при обогащении руд более 20 месторождений.

Таблица 6.1.

Химический состав золотомышьяковых концентратов

Элементы	Месторождения							
	Зодское	Кок-патасское	Бакырчикское	Нежданинское	Олимпиадинское	Майское	Кючус	Зармитан
Золото, г/т	55,4	32,4	34...94	21...150	49	60,8	36,5	35
Серебро, г/т	42,5	7,4	15,4	120...1300	4	9	9,8	239
Мышьяк, %	2,08	9,96	5,7-7,9	9,1-20,3	3,73	5,7	4,6	16,4
Железо, %	27,09	26,6	10-13,8	14,7-19,2	21,98	19,8	10,1	30,17
Сера, %	26,15	24,1	10-12,1	15-19,5	14,5	18,3	5,56	29,47
Углерод, %	-	-	7,6	7,7	5,06	2,4	1,38	0,15
Сурьма, %	-	-	-	-	-	1,4	-	-

Вещественный состав некоторых золотомышьяковых концентратов приведен в табл. 6.1 и 6.2. Вещественный состав этих концентратов разнообразен.

Содержание в них мышьяка колеблется от 2% (Зодское месторождение, Армения) до 16% (Зармитан, Узбекистан). Среднее содержание его составляет 4,6-9%. Мышьяк повсеместно представлен арсенопиритом (7-20%), содержание серы 10-25%, железа 10-27%. Основным сульфидным минералом в большинстве концентратов является пирит (до 40%), в некоторых концентратах помимо арсенопирита и пирита присутствует пирротин, иногда в больших количествах (в олимпиадинском концентрате до 25%). Бакырчикский и нежданинский концентраты содержат 26 и 8% углистых веществ. В концентратах Майского и Олимпиадинского месторождений присутствует сурьма в виде антимонита (2,8 и 1,5%).

Впервые в полупромышленных условиях разработана технология чанового бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов месторождения Кокпатас (Узбекистан). Концентрат содержал 8,4% мышьяка, 26,8% железа, 24,3% серы и 31 г/т золота.

Таблица 6.2.

Минеральный состав золотомышьяковых концентратов

Месторождение	Содержание минералов, %								
	Пирит	Арсенопирит	Пирротин	Антимонит	Лимонит	Сфалерит	Халькопирит	Галенит	Уголь
Кок-Патасское	40,5	10,1	-	-	-	-	-	-	-
Зодское	35-55	2-20	-	-	1,5-10	2	0,2-2	5	-
Бакырчикское	14,8	21,8	-	-	1	0,4	-	0,5	26,7
Нежданинское	27,3	21,6	-	-	1,8	0,3	0,4	0,8	8
Олимпиадинское	6,4	7,2	25,3	1,5	-	0,3	0,3	0,3	-
Майское	41,2	7	2,4	2,8	2	-	-	-	2,18

Для этих концентратов с довольно высоким содержанием мышьяка предусмотрена двухстадиальная схема. Особенностью этой схемы является то, что после первой стадии выщелачивания пульпа направляется на классификацию, где выделяется материал крупностью $-0,044$ мм, направляемый на цианирование, а песковая часть поступает на вторую стадию выщелачивания.

Из материала, выделяемого после первой стадии и имеющего крупность менее $0,044$ мм, золото цианированием извлекается на 90-91%, в то время как из песковой фракции только на 81%. Использование такой двухстадиальной схемы позволяет снизить общее время выщелачивания почти в 2 раза, т.е. до 42 часов. В процессе выщелачивания значение pH снижается с 2,5 до 1,5, содержание мышьяка в растворе повышается до 4,5 г/л, железа – до 7 г/л. Извлечение золота из кеков бактериального выщелачивания составило 91-92%, в то время как без бактериального вскрытия оно не превышает 11-12%. Эффективность применения бактериального выщелачивания для вскрытия тонковкрапленного золота показана при переработке особо упорных концентратов Бакырчикского и Нежданинского месторождений.

Таблица 6.3

Химический состав Бакырчикских концентратов

Концентраты	Содержание, %			
	As	Au, г/т	Ag, г/т	C
Гравитационный	26	286	12	0,1
Пиритный	1,85	22	5	20
Мышьяковистый	14,6	172	16	1

Упорность этих концентратов объясняется высоким содержанием в них мышьяка в виде арсенопирита, чрезвычайно тонкой вкрапленностью золота, в основном, в арсенопирите, и большим содержанием углистых сланцев.

Золотомышьяковые концентраты, выделяемые при обогащении руд Бакырчикского месторождения (табл. 6.3), отличаются содержанием не только золота и мышьяка, но и углерода, который, в основном, связан с

пиритной фракцией. Выщелачиванию подвергали смеси концентратов в соответствии с предполагаемой технологией их выделения из руды.

Так, из концентратов, содержащих до 10% мышьяка, за 120 ч без использования концентрированной биомассы получен продукт с остаточным содержанием мышьяка около 1,8-2%. При выщелачивании высокомышьяковистых концентратов с содержанием мышьяка до 20% с использованием биомассы, выделенной из оборотных растворов сепарированием, концентрация биомассы в выщелачивающем растворе повышается до 1...2 г/л при активности бактерий 1...3 г/л·ч. Такая концентрация активной биомассы позволила за 80 ч снизить содержание мышьяка с 20 до 4% и повысить содержание золота с 140 до 200 г/т.

Впервые изучена возможность применения оборотных бактериальных растворов без предварительного удаления из них биомассы, мышьяка и железа. Для этого жидкая фаза после выщелачивания отделялась от твердой в сгустителе и сразу направлялась на приготовление исходной пульпы. Такая схема (см. рис. 7.4) исключает необходимость выделения мышьяка и железа из растворов осаждением с последующим сгущением, фильтрованием и захоронением мышьяксодержащих осадков. В таком варианте схемы продуктом бактериального выщелачивания является только кек, в котором мышьяк и значительная часть железа находятся в окисленной форме, а жидкая фаза полностью используется в виде оборотного раствора.

Среднее содержание сульфидного мышьяка в кеке выщелачивания снижается за 58-60 ч до 1,4%, а за 87-96 ч до 0,9% при извлечении мышьяка в раствор 82-85%. За это же время содержание сульфидного железа снизилось с 13,8 до 8,38, т.е. всего на 39%.

Значение pH на всех стадиях поддерживалось на уровне 1,98...1,84, а значение ОВП увеличивалось с 0,49 до 0,54 В. Содержание биомассы в жидкой фазе пульпы возрастает с 1,85 до 4,2 г/л, активность – с 2,4 до 3,5 г/л·ч. Однако удельная активность снижается с 1,96 до 1,06, что, вероятно, связано с уменьшением содержания субстрата – сульфидных минералов. Это

подтверждается тем, что если бактериальный раствор последней стадии выщелачивания направить в первую, то содержание биомассы снижается с 4,1 до 1,95 г/л, а удельная активность возрастает до 1,96 г/л·ч, т.е. почти в 2 раза.

Содержание мышьяка в жидкой фазе пульпы при выщелачивании с оборотным раствором возрастает с 3,5 до 6 г/л, а пятивалентного мышьяка – с 39 до 48%. Содержание железа возрастает незначительно (с 7,9 до 9,4 г/л), причем на 98% оно трехвалентное.

Подача оборотного раствора в процесс выщелачивания почти не влияет на удельную окислительную активность бактериальных растворов, которая снижается только на 8% отн., вероятно, из-за накопления солей в этих растворах. Так, содержание сульфат-ионов постепенно увеличивается с 28 до 82 г/л, но железа не превышает 11...13 г/л, а мышьяка – 8,7 г/л.

В кеке после бактериального выщелачивания содержание сульфидного мышьяка не выше 0,4% (0,8% арсенопирита), а железа – 2,5% (5,2% пирита). Таким образом, извлечение мышьяка достигает 90%, серы – 80%. Если кек бактериального выщелачивания направляется на плавку, то он должен подвергаться кислотному выщелачиванию для удаления из него окисленных соединений мышьяка и железа. Принципиальная технологическая схема двустадийного противоточного сернокислотного выщелачивания представлена на рис. 6.10.

Кек бактериального выщелачивания обрабатывается серной кислотой при соотношении Т:Ж = 1:5 и расходе ее 40 кг/т. Температура выщелачивания 20...25°C, продолжительность каждой стадии не более 1 часа. Выход кека кислотного выщелачивания – 60% от веса концентрата. Кислотное выщелачивание завершается, в основном, после первой стадии, когда содержание мышьяка в кеке снижается до 1,06%, а после второй – до 0,93%. Полученные растворы после первой стадии содержат 12 г/л мышьяка, 15 г/л железа, после второй – 7,6 г/л мышьяка и 11 г/л железа. Содержание золота не превышает 0,01 мг/л. В процессе кислотного выщелачивания

мышьяк на 93-94% переходит в раствор, а из него на 80% – в мышьяковистый кек.

Представляет интерес безреагентное осаждение мышьяка и железа из выщелачивающих растворов, которые подвергаются нагреванию до 90°C в течение одного часа. При этом получается мышьяковистый осадок, содержащий более 23% мышьяка и 25% железа. Выход этого осадка в 2 раза меньше по сравнению с осадком, выделяемым при известковом методе, содержание в нем мышьяка повышается в 2-2,5 раза. При этом извлечение мышьяка в осадок достигает 89-90%, а железа 78%.



Рис. 6.10. Схема кислотного выщелачивания кек бактериального выщелачивания и осаждения мышьяка.

Как видно из таблицы 7.1 и 7.2, концентраты Неждановского месторождения отличаются также повышенным содержанием углерода (8%) и значительным колебанием содержания мышьяка в продуктах обогащения (от 1,8% во флотоконцентрате до 12,4% в промпродукте доводки). В смеси

флотационного и гравитационного концентратов содержание мышьяка составляет от 4,8 до 7%, железа – от 14 до 18 %, серы сульфидной – 14%. Среднее содержание золота составляет 40 г/т.

По схеме с частичной очисткой оборотных растворов доизмельченный до крупности 95-97% класса -0,074 мм концентрат сгущается в обезвоживающем конусе. Сгущенный продукт распульповывается в контактном чане до Т:Ж =1:4 оборотными растворами, содержащими 3...4 г/л мышьяка, 6...8 г/л железа, 0,6 г/л биомассы. Окислительная активность этих растворов 0,2...0,5 г/л·ч при рН 2,3...2,4. В контактный чан подаются также биогенные элементы – сульфат аммония (2 кг/т) и двузамещенный фосфат калия (1 кг/т). Через пачук, в котором осуществляется культивирование бактерий, проходило около 20-30% пульпы от общего потока. Значение рН при выщелачивании поддерживалось только за 70 ч выщелачивания на уровне 1,9-2, затем оно снижалось до 1,6. Такой режим приводит к усилению коррозионного взаимодействия между арсенопиритом и пиритом. Так, за 25 ч выщелачивается около 75% арсенопирита и только 30% пирита. За 100 часов выщелачивания, арсенопирит разрушается на 95-96%, а пирит на 85-87%. Содержание мышьяка в жидкой фазе пульпы увеличивается с 4,4 до 5,7 г/л, железа – с 10 до 17 г/л, а количество биомассы – с 1,8 до 4 г/л при ее окислительной активности 3,9...2,6 г/л·ч.

Осаждение мышьяка и железа производилось из слива сгустителя и фильтрата известковым молоком (5 кг/т) при рН 2,3...2,5. После этого осаждения растворы направлялись на приготовление пульпы.

По схеме бактериального выщелачивания без очистки оборотных растворов значение рН на уровне 2...2,2 поддерживалось первые 46 ч, что необходимо для роста бактерий. В дальнейшем кислотность среды не регулировалась и к концу процесса выщелачивания снизилась до 1,2...1,25. В этих условиях характерна кинетика выщелачивания. Так, максимальная скорость выщелачивания мышьяка отмечается в первые 10 ч и составляет 0,7...1 г/л·ч, скорость выщелачивания железа из пирита 0,05...0,1 г/л·ч.

После 50 ч выщелачивания, когда практически весь арсенопирит уже разрушился, скорость выщелачивания железа из пирита достигает 0,4 г/л·ч.

Подача оборотных растворов без удаления железа и мышьяка в начало процесса повлияла не только на изменение рН, но и на рост и развитие культуры, а также на изменение состава жидкой фазы пульпы. Так, количество биомассы по мере выщелачивания снизилось с 9,8 до 4,5 г/л, а ее активность упала с 4,0 до 2,5 г/л·ч, что было вызвано повышением концентрации железа до 27 г/л, а мышьяка до 8 г/л. Однако это не оказало сильного влияния на дальнейшее окисление арсенопирита и пирита. За 100 ч выщелачивания арсенопирит окислился на 98%, а пирит на 89%. При последующем цианировании, из остатков выщелачивания было извлечено золота на 92-94%, в то время, без бактериального вскрытия извлечено всего 38-40%.

При бактериальном выщелачивании концентрата Майского месторождения, содержащего 5,7% мышьяка, 1,4% сурьмы, 19,8% железа, 18,3% серы и 60,8 г/т золота, степень окисления арсенопирита составила 96,2%, пирита – 69,9%. Содержание мышьяка в кеке бактериального выщелачивания было снижено до 0,24%. При сорбционном цианировании остатков бактериального выщелачивания извлечение золота достигло 94,6%, в то время как из исходного концентрата золота цианированием извлекалось не более 10% [16].

Наиболее сложным объектом для бактериального выщелачивания оказались золотомышьяковые концентраты, получаемые при флотационном обогащении первичных руд Олимпиадинского месторождения (табл. 6.4 и 6.5). Они отличаются высоким содержанием пирротина (более 20%) и антимонита (7%), что, несомненно, отрицательно влияет как на процесс бактериального окисления арсенопирита, так и на цианирование золота.

Флотационный концентрат, получаемый при флотации руды, на 70% состоит из сульфидных минералов, причем содержание арсенопирита и пирротина составляет 55% при их соотношении 1:1 и пирита 15%.

Таблица 6.4

Химический состав концентратов Олимпиадинского месторождения

Элементы	Содержание, %
Золото, г/т	88
Мышьяк общий	7,82
Мышьяк сульфидный	7,45
Сурьма общая	5,75
Сурьма сульфидная	4,6
Сера общая	23,9
Сера сульфидный	22,21
Сера элементарная	1,63
Железо общее	30,9
Железо сульфидное	25,98
Кальций	4,0
Углерод	2,09

Содержание золота во флотационном концентрате от 80 до 105 г/т.

Свободного золота в этом концентрате 60%, 25% его связано с нерудными минералами, 8% - с кварцем и арсенопиритом, 2,5-5% - с пиритом и пирротинном. 50...60% золота цианируемое, 42% связано с сульфидами и 7% – с нерудными минералами.

Таблица 6.5

Минералогический состав флотационного концентрата

Олимпиадинского месторождения

Минералы	Содержание, %
Пирротин	31-36,5
Пирит	5-6
Арсенопирит	9,1-10
Антимонит	0,5-1,5
Кварц, алюмосиликаты и др.	47-53

Содержание мышьяка в концентрате 4,5...7,5%, сульфидной сурьмы 4,5...8%, железа – 17...26%, кальция – 4...6% и углерода 2...3%. Если в питании флотации соотношение пирротина, арсенопирита и пирита 4:2:1, то

во флотационном концентрате уже 11:12:1. Такое соотношение определяет кинетику бактериального выщелачивания, когда в начале процесса происходит выщелачивание, прежде всего пирротина, наиболее легко окисляемого сульфидного минерала.

Содержание сульфидного железа во флотационном концентрате от 28 до 30%, а сульфидной сурьмы – от 3,3 до 7,5%.

Получаемый флотационный концентрат по своему вещественному составу и соотношению в нем сульфидных минералов является упорным по отношению к процессу бактериального окисления, что и подтверждается результатами выщелачивания.

В кеке после бактериального выщелачивания содержание мышьяка снижается до 0,7...0,8%, общей серы до 14...125%, сурьмы до 3,6...5%, сульфидного железа до 2,5...3,3%. Содержание элементной серы 5,5...6%, а сульфидной 2,2...2,8%, практически не остается пирротина, содержание арсенопирита всего 1%, в то время как пирита 11,0%.

Кроме того, в кеке содержится до 50% скородита FeAsO_4 и симплезита, а также 35% кварца. Золото на 42% представлено свободным и на 43...52% в сростках с минералами сурьмы (12,5%), пиритом (менее 0,5%) и нерудными (<5%). Степень раскрытия кварца и карбонатов составляет 85...90%.

Флотационный концентрат после сгущения направляется в распульповочный чан объемом 100 м³, куда подается свежая вода до Т:Ж=1:7 и питательные соли. Подготовленная пульпа при плотности 10...12% твердого через пульподелители направляется на выщелачивание, которое проводится в чанах емкостью 450 м³, скомпонованных в пяти линиях по 6 чанов в каждой линии.

Температура пульпы во всех чанах поддерживается на уровне 38,5...41°C, так как процесс биоокисления осуществляется в присутствии умеренно-термофильных бактерий. Кислотность среды в первых аппаратах 2,08-2,05, в последних снижается до 1,85...1,86. ОВП, характеризующий также активность биомассы, 0,6...0,7 В.

Аэрация пульпы проводится до остаточной концентрации кислорода 2...6 мг/л при расходе воздуха до 0,6 м³ на 1 м³ пульпы в минуту, что вполне достаточно для поддержания активности биомассы.

В процессе бактериального окисления и выщелачивания принимает участие ассоциация микроорганизмов, основными из которых являются *Sulfobacillus olimpiadicus* sp. nov. (штамм S-5), *Ferroplasma acidiphilus* (штаммы Y-9, Y-10), *Leptospirillum ferrooxidans* (штамм L-5) и даже *Aspergillus niger* (штамм A-5), а также *Археи*.

Общее количество микроорганизмов в пульпе составляет 5...8·10⁹ кл/мл, из которых на долю *Sulfobacillus olimpiadicus* приходится 60...80%, на долю *Ferroplasma acidiphilus* – 10...17% и на долю *Leptospirillum ferrooxidans* – 10...20%. Все эти микроорганизмы являются умеренными термофилами, для которых оптимальной температурой является 38...42°С. Поэтому вероятно при повышении температуры от окисления пирротина произошел естественный отбор устойчивых к повышенной температуре микроорганизмов.

Археи, способные принимать участие в процессах окисления Fe²⁺, S⁰ и сульфидных минералов. *Археи*, принадлежат к порядку *Sulfolobales* (р. *Sulfolobus*, *Acidianus*, *Sulfurococcus*, *Sulfurisphaera* и *Metallosphaera*), а также к порядку *Thermoplasmatales* (род *Ferroplasma*). Представители этих родов, за исключением рода *Ferroplasma*, являются облигатными термофилами.

Таким образом при бактериальном выщелачивании процесс бактериального окисления происходит довольно эффективно, наиболее полно выщелачивается пирротин и арсенопирит, в то время как пирит практически не выщелачивается, плохо выщелачиваются минералы сурьмы. Выщелоченный мышьяк находится в биомассе в виде железо-мышьяковистых соединений – скородита, симплеизита и феррисимплеизита, сурьма в виде сервантита и сенармонита, железо в виде гетита, гидрогетита и лимонита. Золото находится в самородном состоянии и в виде ауристобнита.

Присутствуют остатки сульфидов – арсенопирита и пирротина и минералов сурьмы., а также частично окисленный пирит.

Процесс бактериального выщелачивания концентратов осуществляется по схеме, представленной на рис. 6.11.

Расход воздуха на аэрацию пульпы составил $0,6 \text{ м}^3/\text{м}^3 \text{ мин}$, расход реагентов: сульфата аммония 5 кг/т , двухзамещенного фосфата калия 1 кг/т , хлорида калия $0,2 \text{ кг/т}$, нитрата кальция $0,02 \text{ кг/т}$.

При цианировании остатков выщелачивания после нейтрализации до pH 10,5 извлечение золота составило 97-98% при содержании золота в кеках цианирования $1,3...1,8 \text{ г/т}$ [17].

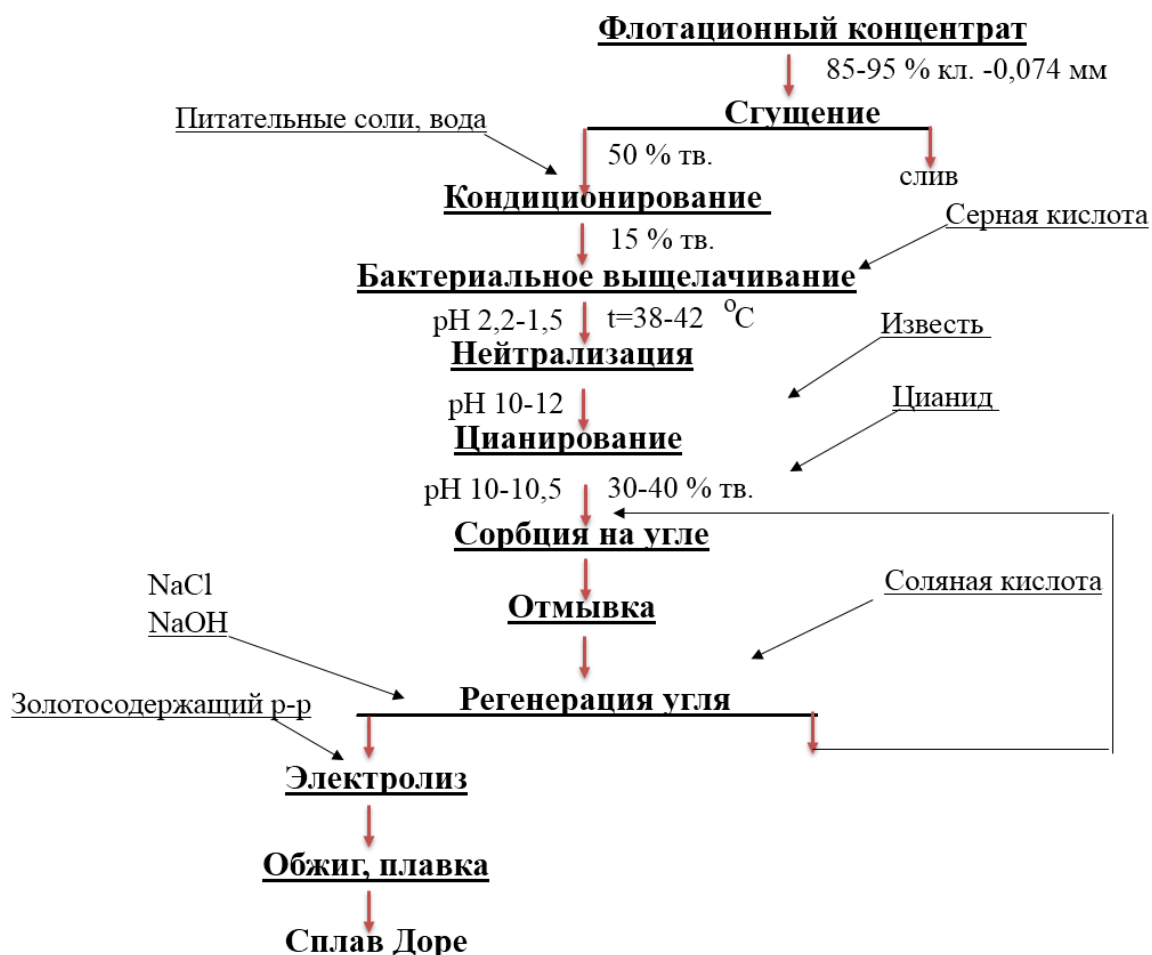


Рис 6.11. Схема бактериального выщелачивания золотомышьяковых концентратов на Олимпиадинской ЗИФ.

Вопросы:

1. Охарактеризуйте основные циклы процесса бактериального выщелачивания?
2. Влияние сульфидных минералов на процесс бактериального окисления?
3. Основные этапы разработки технологии БВ золотомышьяковых концентратов?
4. Опишите схему цепи аппаратов полупромышленной установки бактериального выщелачивания?
5. Объясните принципиальную схему переработки золотомышьяковой руды и концентратов?
6. Практика переработки золотомышьяковых концентратов?
7. Опишите схему цепи аппаратов промышленной установки бактериального, выщелачивания золотомышьяковых концентратов?

Технология переработки золотосульфидных руд и концентратов

Существует категория труднообогатимых руд, непосредственное цианирование которых неприемлемо по экологическим, экономическим и технологическим соображениям. Степень упорности золотосодержащего сырья характеризуется различными факторами:

1). физической депрессией, отражающей количество золота, ассоциированного с плотными и нерастворимыми в растворе цианида минералами(сульфидами, оксидами, кремнеземом), препятствующими доступу растворителей;

2). химической депрессией первого рода, характеризующей степень поглощения кислорода и активного цианида некоторыми минеральными компонентами руды и образование на поверхности золотин различного рода пленок;

3). химической депрессией второго рода, показывающей степень поглощения цианистых комплексов золота рудными компонентами, например углеродистым веществом, гидроксидами и арсенатом железа, тонкоизмельченными сульфидами и кварцем, а также глинистым веществом.

6.1. Способы вскрытия золота из упорных руд и концентратов

Большая часть неизвлекаемого по сорбционной технологии золота тонко вкраплено в сульфидах. Выщелачивание золота цианированием процесс медленный и ограничивается рядом факторов: степенью вскрытия золотин, формой нахождения золота в руде, степенью чистоты его поверхности, наличием в руде веществ, разрушающих цианид, концентрацией цианида и др. Процесс протекает в диффузионной области и определяется диффузией кислорода и цианида. Кроме лимитирующих факторов процесс цианирования лимитируется вторичными процессами, такими как сорбция растворенного золота, рудным остатком, соосаждение, образование на поверхности золотин различных пленок и др. Невозможность использования метода цианирования для переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов заставляет применять различные способы вскрытия золотосодержащих сульфидов.

6.1.1. Тонкое и сверхтонкое измельчение

Традиционно для вскрытия тонковкрапленных руд и их концентратов применяют дополнительное измельчение. Этот процесс сопровождается рядом негативных моментов. При снижении крупности продукта измельчения резко возрастает удельный расход энергии, снижается производительность оборудования, происходит переизмельчение. Применительно к последующему гидрометаллургическому переделу тонкое и сверхтонкое измельчение золотосодержащих концентратов приводит к возрастанию удельной поверхности продукта, уменьшению степени смачиваемости и проницаемости для выщелачивающего раствора, повышению поглощающей способности рудных компонентов. Во многих случаях эти недостатки сводят на нет усилия, направленные на повышение степени вскрытия, оставляя извлечение на низком уровне.

6.1.2. Обжиг

Окислительный обжиг используется для термохимического вскрытия упорных золотосодержащих сульфидов, прежде всего пирита и арсенопирита. Это достигается нагреванием зерен сульфидов в атмосфере воздуха и переводом их в пористые зерна оксидов, доступные для проникновения цианистых растворов. При переработке арсенопиритных концентратов обжиг проводится в 2 стадии: низкотемпературный (400-450⁰С) с отгонкой соединения трехвалентного мышьяка и высокотемпературный (700-750⁰С) с разложением пирита, пирротина и других сульфидов и удалением серы в виде двуокиси серы. Осуществление обжига мышьяксодержащего сырья в одну стадию при температуре 700-750⁰С приводит к переокислению мышьяка до пентавалентного, что исключает его отгонку. Концентрирование мышьяка в огарке снижает результаты последующего цианирования. Недостатком всех технологий, основывающихся на обжиге, является потеря золота в тонких мышьяковистых пылях и насыщенностью обжиговых газов высокотоксичными компонентами.

6.1.3. Автоклавное выщелачивание

К автоклавным методам относятся процессы, которые происходят при повышенных температурах и давлениях. В золотодобывающей промышленности используется автоклавное вскрытие (окисление) сульфидов с сохранением в осадке нерастворимых золота и серебра для последующего их извлечения цианированием. Выщелачивание может проходить в кислой или щелочной среде. Метод реализуется в автоклаве при температуре 120-200⁰С в атмосфере воздуха или кислорода при давлении, превосходящем упругость пара раствора.

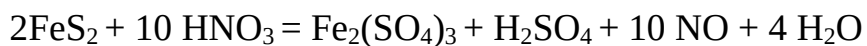
Оптимальными условиями при использовании данного метода являются температура - 150-200⁰С и парциальное давление кислорода 2-3 Мпа. В таких условиях сульфиды полностью разлагаются за 1-2 часа. При температуре выше 120⁰С элементарная сера в автоклаве оплавляется, оказывая пассивирующее действие на процесс окисления, так как она

экранирует поверхность от доступа окислителя. Во избежание этого эффекта процесс ведут при 180-190⁰С. Железо при выщелачивании осаждается в виде гематита, основного сульфата, ярозита и скородита.

По сравнению с обжигом автоклавное выщелачивание упорных арсенопиритных концентратов позволяет получить в процессе цианирования более высокое извлечение золота, характеризуется отсутствием токсичных газовых выбросов, но требует дорогостоящего оборудования и связано с более высокими эксплуатационными затратами.

6.1.4. Кислотно-кислородное выщелачивание

Эффективным окислителем пирита в обычных условиях (т.е. при нормальной температуре и атмосферном давлении) является азотная кислота, разлагающая его по следующей реакции:



Аналогично происходит растворение в азотной кислоте и других сульфидов, образующих в данных условиях водорастворимые соли – нитраты, сульфаты и др. Кислотно-кислородное выщелачивание может быть осуществлено в виде следующих вариантов:

Нитрокс (NITROX) – процесс, особенностью которого является выщелачивание сульфидов азотной кислотой в присутствии воздуха при атмосферном давлении и нагревании пульпы до 80-90⁰С в течении 1-2 часов. Недостатком данного варианта является образование значительного количества элементарной серы, отрицательно сказывающейся на последующее извлечение золота из остатков методом цианирования.

Арсено (ARSENO) – процесс, предполагающий использование в качестве растворителей сульфидов не азотной, а азотистой кислоты.

Отличием этого варианта от нитрокс-процесса является использование кислорода при умеренном избыточном давлении (около 5 кПа). Температура пульпы при этом сохраняется на уровне 80-90⁰С. Как и в предыдущем варианте, процесс окисления сульфидов сопровождается выделением серной кислоты, и все проблемы, связанные с ее отрицательным влиянием, сохраняются в полной мере.

Редокс (REDOX) – процесс, представляющий собой высокотемпературный вариант арсено-процесса. Если первые два описанных выше способа разрабатывались в качестве альтернативы автоклавным методам окисления сульфидов, то редокс-процесс является одним из вариантов автоклавного процесса, выщелачивание сульфидных минералов в котором производится с участием оксидов азота при температуре 180⁰С и выше. В этих условиях удастся избежать неприятных последствий, связанных с образованием элементарной серы. Данная технология была осуществлена на нескольких пилотных установках, в том числе на месторождении Бакырчик в Казахстане [18].

6.1.5. Биогeотехнология упорных золотосодержащих концентратов

Биогeотехнология переработки упорных золотосодержащих концентратов основана на окислении сульфидных минералов, прежде всего арсенопирита и пирита, для вскрытия находящихся с ними в тесной ассоциации тонкодисперсных и субмикроскопических частиц золота с участием ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов, способных использовать в качестве субстрата для своей жизнедеятельности серу и ее восстановленные соединения, а также ион двухвалентного железа. Оптимальному течению процесса соответствуют относительно мягкие условия – рН 1,7-2,2 и температура от 30 до 80⁰С при атмосферном давлении. Полное разрушение кристаллической решетки сопровождается переходом сульфидной серы в элементарную и далее в ион сульфата, а всех металлов,

кроме благородных, - в раствор. Технология позволяет вовлечь в промышленную эксплуатацию крупные месторождения руд, переработка которых другими методами невозможна или экономически нецелесообразна, а также связана с загрязнением окружающей среды.

Биогеотехнология позволяет перерабатывать даже высокомышьяковые упорные концентраты, содержащие золото и серебро. При этом достигается высокая степень окисления и вскрытия сульфидных минералов, а последующим методом сорбционного цианирования извлекается до 95% тонкодисперсного золота и более 90% серебра, что значительно превышает их извлечение прямым цианированием или после обжига. Экологическая безопасность метода обеспечена замкнутостью технологических схем, исключением образования и выделения токсичных летучих соединений мышьяка, а также двуокиси серы.

6.2. Современные технологии переработки упорного золотосодержащего сырья

6.2.1. Технология обжига упорного золотосодержащего сырья

Наиболее изученным и широко распространенным в промышленности методом подготовки золотых сульфидных руд к цианидному вскрытию является окислительный обжиг. Для обжига золотосодержащих руд и концентратов применяют многоподовые печи, печи кипящего слоя, печи с циркулирующим кипящим слоем. В процессе обжига железо, содержащееся в сульфидах, превращается в гематит, а сера и мышьяк переходят в газовую фазу в форме триоксида мышьяка и диоксида серы. Из полученного огарка, представляющего собой пористую, хорошо проницаемую для растворов массу оксида железа, золото легко извлекается цианированием.

Обжиговой метод достаточно прост, хорошо освоен и до сих пор применяется в Канаде, ЮАР, Австралии и других странах. Основное количество мышьяка переводят в малотоксичные соединения для

складирования в хвостохранилищах. Газы содержат достаточное количество сернистого ангидрида для производства серной кислоты; также могут быть сброшены в атмосферу или обработаны щелочью для образования сульфата кальция. Обжиг позволяет удалить природный уголь (имеющий эффект «прег-роббинга»), содержащийся в топливе, за счет его окисления (горения). Однако имеются примеры, когда обжиг способствует активации ранее неактивного угля (например, добавка угля для повышения температуры в обжиговой печи). Обжиг является экономичным способом переработки упорных золотосодержащих руд, однако его эффективность снижается при необходимости жесткого контроля за выбросами SO_2 и As_2O_3 . В таблице 6.2.1 представлен перечень заводов по обжигу упорного золотосодержащего сырья.

Таблица 6.2.1.

Заводы по обжигу упорного золотосодержащего сырья в мире

Завод	Страна	Сырье	Мощность, т/сут	Год пуска завода
Gidji/W.A. KCGr	Австралия	концентрат с повышенным содержанием Te	1150	1987
Kanowna Belle	Австралия	концентрат (As)		1994
Carlin	США	руда	7680	1994
Tongling	Китай	концентрат	150	1997
Goldstrike	США	руда	11600	2000
Oongfang	Китай	концентрат (As)	200	2004
Syama	Мали	концентрат	590	2007
Tanjiansha	Китай	концентрат (As)		2008
Tongguan	Китай	концентрат (As)	200	2010

В последние годы наметилась устойчивая тенденция сокращения применения обжига для предварительной обработки упорного золотосодержащего сырья в связи с его серьезными недостатками:

- невысоким извлечением золота, обусловленным образованием на вскрываемых золотилах пленок легкоплавких соединений и уносом части золота в мышьяковистые возгоны;

- неизбежным загрязнением окружающей среды выбросами мышьяка и серы; необходимостью дорогостоящего захоронения высокотоксичного триоксида мышьяка.

Бактериальное окисление применяется в течение многих веков и уже эффективно превратило миллионы тонн упорной руды в материал, требующий только цианидного выщелачивания для извлечения золота.

Таблица 6.2.2.

**Предприятия, работающие по технологии биоокисления
золотосодержащего сырья**

Завод	Компания	Технология	Страна	Производительность, т/сут	Год пуска завода
Fairview	PanAfricanResources	BIOX ®	ЮАР	55	1986
Wiluna	ApexMinerals	BIOX ®	Австралия	158	1993
Ashanti	AngloAshanti	BIOX ®	Гана	960	1994
YantaiGold		CCGRI	Китай	50+80	2000
Beaconsfield	BCD Resources	BACOX	Австралия	70	2000
Laizhou	TarzanBioGold	BACOX	Китай	200	2001
Olympiada	Polyus	BIONORD ®	Россия	1000	2001
Tianli		CCGRI	Китай	100	2003
Axi		JLMRI	Китай	50+80	2004
Fosterville	CrocodileGold	BIOX ®	Австралия	211	2005
Suzdal	SouthVerhoyanskMiningCompany	BIOX ®	Казахстан	520	2005
Sanhe		CCGRI	Китай	70	2006
Bogoso	StarResources	BIOX ®	Гана	820	2007
Jinfeng	ElderadoGold	BIOX ®	Китай	790	2007
Innovation		CCGRI	Китай	150	2007
Jinchiling		CCGRI	Китай	100	2007
Hydrometallurgical plant N 3	Navoi Mining and Metallurgical Combine	BIOX ®	Узбекистан	1069+1069	2009
Agnes	GalaxyGold	BIOX ®	ЮАР	20	2010

Процесс биоокисления для переработки упорных золотосодержащих руд и концентратов был промышленно внедрен в 1986 году, когда технология биоокисления BIOX® была успешно применена на золотом руднике Fairview

в ЮАР. Процесс показал высокую надежность, и в настоящее время в мире существует 18 подобных производств (таблица 6.2.2).

Общая производительность по концентрату 7500 т/день. В процессе используется смесь разных групп бактерий для окисления сульфидной минеральной матрицы при температурах около 40-50°C. Типичный цех биологического окисления для переработки флотационного концентрата включает в себя следующие операции: непосредственно процесс в реакторе с баком-смесителем, подача воздуха в реакторы, охлаждение раствора реактора, промывка противоточной декантацией и нейтрализация стоков. Базовая химия процесса биоокисления в целом сходна с автоклавным окислением, но есть ряд важных отличий. Бактерии являются и катализаторами, и непосредственными участниками реакций окисления. Это живые организмы, поэтому для их жизни и роста важны стабильная температура и соответствующее питание (углерод и питательная среда, в том числе, такие микроэлементы как фосфор, азот, калий). Рабочая температура зависит от используемой бактериальной культуры. Важный фактор в конструкции реактора - создание возможностей для роста бактерий вдвое на первой стадии, что предотвратит бактериальное вымывание.

В мышьяковистых флотационных концентратах железо, сера и мышьяк растворяются в процессе биологического окисления до сульфата железа, серной кислоты и мышьяковой кислоты. Для обеспечения достаточной скорости окисления в биологический реактор должно быть введено большое количество воздуха. Во многих цехах окисления флотоконцентрат измельчают для повышения кинетики выщелачивания. Тепло, выделившееся в процессе окисления, имеет большое значение. Важно, чтобы оно было эффективно рассеяно, так как бактерии перестают успешно функционировать при температурах, выходящих за пределы рабочего диапазона. Аккумуляция тепла происходит с помощью внутренних охлаждающих змеевиков, вставленных в реакторы биоокисления, далее тепло выводится в атмосферу через башенные охладители. Основные факторы, оказывающие наибольшее

влияние на капитальные затраты - это производительность по сырью, время выдержки при биоокислении, система подачи воздуха (дутье), смесители для распределения воздуха и поддержания частиц во взвешенном состоянии и конструкция реактора (конструкционные материалы).

Таблица 6.2.3.

Технологические характеристики некоторых предприятий

Предприятие, страна	Мощ- ность, т/сут	Объем биореак- торов, м ³	Содержание сульфидов, %			Время выщелачивания, сутки
			Арсено- пирит	Пирит	Пиротин	
1	2	3	4	5	6	7
Fairview, ЮАР	55	1415	10	28		4
Harbour lights, Австралия (1992-1994гг.)						4
Tamboraque, Перу (1999-2000 гг.)	40	980	18	35		4
1	2	3	4	5	6	7
Wiluna, Австралия						4
Ashanti-Sansu, Гана	60	1570	5,7			5
Youanmi, Австралия	154	4230	22	37 6,5		5
Laizhou, Китай	960	21600	17	43	14	5
Beaconsfield, Австралия	120	3000	5	25-49		6
	100	4050	7-15	48-59		6
	68	2310	7-12			6

Основным фактором, объективно оценивающим результаты интенсификации процесса биоокисления, может быть продолжительность процесса, которая составляет 4-6 дней. Технологические характеристики некоторых предприятий представлены в таблице 6.2.3.

Сущность автоклавного метода вскрытия упорного золота заключается в окислении золотосодержащих сульфидных концентратов в водной среде под действием кислорода при повышенных температурах. Ассоциированное с сульфидами субмикроскопическое и твердорастворимое золото освобождается и делается доступным выщелачиванию цианистым раствором. Первая промышленная установка POX для переработки упорного

золотосодержащего сырья была построена на предприятии Мак Лафлин Голд Майн (США) в 1986 году. В настоящее время существует восемь производств, перерабатывающих упорные золотосодержащие руды с использованием автоклавного окисления (таблица 6.2.4).

Для автоклавного выщелачивания применяют горизонтальные многокамерные автоклавы, футерованные кислотостойким кирпичом. Процесс ведут при 450-500 К и давлении кислорода 200-700 кПа (общее давление в автоклаве 1800-3200 кПа); эти условия практически исключают образование элементарной серы. Необходимая продолжительность автоклавного выщелачивания обычно не превышает 1-1,5 часов.

Таблица 6.2.4.

Предприятия, работающие по технологии автоклавного выщелачивания
золотосодержащего сырья

Завод	Страна	Сырье	Производительность, т/сут	Температура, °С	Год пуска завода
Goldstrike	США	руда	15000	225	1990
Campbell	Канада	концентрат	71	190	1990
Porgera	Новая Гвинея	концентрат	1,350	190	1991
Lihir	Новая Гвинея	руда/ концентрат	9000	210	1994
Twin Creeks	США	руда	7260	225	1996
Macraes	Новая Зеландия	концентрат	20	225	1999
Killita	Финляндия	концентрат		190	2008
Amursk	Россия	концентрат		190	2010

По сравнению с обжигом, автоклавный метод вскрытия имеет следующие преимущества:

- более высокую степень извлечения золота;
- отсутствие газовых выбросов соединений мышьяка и серы; вывод мышьяка в виде малотоксичного арсената железа, сброс которого возможен в обычное хвостохранилище;

- малую чувствительность к присутствию в сырье таких примесей, как сурьма и свинец (снижающих извлечение золота в случае применения обжига); возможность переработки, как флотационных концентратов, так и непосредственно руд.

По сравнению с бактериальным выщелачиванием автоклавное вскрытие обеспечивает, как правило, более полное окисление сульфидов (в т.ч. упорного пирита) и потому более высокое извлечение золота. Автоклавный метод применим как к рудам, так и концентратам. Биовыщелачивание из-за своей низкой интенсивности и больших потребных объемов аппаратуры применимо лишь к концентратам. Во многих случаях это может быть причиной дополнительных потерь золота при обогащении.

Внедрение автоклавного и биологического окисления, а также инновации в обжиге в середине 1980-х гг. коренным образом изменили стратегию переработки упорных золотосодержащих руд. Данные технологии позволили разрабатывать ранее нерентабельные золоторудные месторождения. Как и в случае со всеми новыми технологиями, проведен огромный объем исследований. Процессы переработки упорного сырья имеют комплексный характер с точки зрения перспектив технологической схемы, так как отличаются множеством взаимодействующих между собой единичных операций и комплексной химией, связанной с высокотемпературными условиями и биологическими системами.

Были проведены исследования по оценке технико-экономических показателей при использовании трех типов методов (обжиг, автоклавный процесс и биоокисление) для переработки типичных золотосодержащих концентратов на фабрике Fairview(ЮАР) и Олимпия (Греция). Результаты приведены в таблицах 6.2.5 и 6.2.6. Исследования показали, что технология биоокисления по сравнению с окислительным обжигом и автоклавным выщелачиванием обладает высокой экономической эффективностью капитальных затрат и уменьшения эксплуатационных расходов при высокой экологичности.

Таблица 6.2.5.

Технико-экономические показатели переработки концентрата
на фабрике Fairview (ЮАР)

Показатели	Обжиг	Биоокисление
Извлечение золота, %	92,0	97,0
Капитальные затраты, %	100	50-80
Эксплуатационные расходы, %	100	80
Срок окупаемости, лет	8,7	6,2
Рентабельность, %	100	170

Так, по сравнению с автоклавным процессом капитальные затраты при биоокислении снижаются в 2,3-2,9 раза, а эксплуатационные – 1,1-1,8 раза.

Главным недостатком современных биогидрометал-лургических технологий извлечения золота из упорных золотомышьяковистых концентратов является низкая скорость процесса (4-6 дней). Поэтому актуальной проблемой для совершенствования биоокисления является его интенсификация.

Таблица 6.2.6

Экономическое сравнение процессов переработки концентрата
месторождения Олимпия (Греция)

Виды затрат	Обжиг	Автоклавный процесс	Биоокисление
Капитальные вложения, %	280	280	100
Эксплуатационные затраты, %	77,0	126	100
Прибыль, %	84,0	96,0	100

Будущие задачи, без сомнения, связаны с решением вопросов экологии, интенсификацией процессов, и сокращением эксплуатационных и капитальных затрат. Экологический аспект, включает в себя решение проблем с такими токсичными элементами как ртуть, селен, теллур, сурьма и мышьяк, выделяющимися в экстремальных рабочих условиях, с которыми сталкиваются при переработке упорных золотосодержащих руд. За последние годы капитальные и эксплуатационные затраты значительно

выросли и превысили цены на золото в процентном отношении. Как их сократить в условиях долгосрочной и критичной нехватки квалифицированной рабочей силы, роста энергозатрат и повышения стоимости расходных материалов - одна из задач в будущем.

В настоящее время четко прослеживается тенденция использования процесса биоокисления на мелких предприятиях, перерабатывающих упорное золотосодержащее сырье, благодаря относительной простоте и более низким капитальным затратам. Обогащение флотацией - важная часть начального этапа биоокисления, но, к сожалению, некоторые руды для нее непригодны.

И наконец, в перспективе - пути дальнейшего совершенствования сегодняшних процессов, некоторые из них уже реализованы. В отношении наращивания золотодобычи следует отметить Китай, где также сокращается добыча россыпного золота, но зато идет быстрое освоение нетрадиционных для страны месторождений, прежде всего, черносланцевого и карлинского типов, вовлечение в переработку упорного и техногенного золотоносного сырья [19].

Вопросы:

1. Каким образом вскрывается золото из упорных руд и концентратов?
2. Каким образом производится тонкое и сверхтонкое измельчение?
3. Условия, при которых возможен обжиг упорных руд?
4. Опишите схему автоклавного выщелачивания упорных руд?
5. Что такое кислотно-кислородное выщелачивание?
6. Почему некоторые виды руд названы «упорными»?
7. Какие зарубежные заводы работают по технологии автоклавного выщелачивания?

6.3. Химический и минералогический состав сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау

При полном химическом анализе руд выявлены составляющие породу минералы (табл. 6.3.1.). Наиболее эффективная флотация позволяет извлечь во флотоконцентрат 15-18% минералов, в том числе золотосодержащие пирит и арсенопирит [20].

Все месторождения полезных ископаемых состоят преимущественно из трех типов минералов, к которым относятся породообразующие, акцессорные и рудные минералы (табл. 6.3.1 и 6.3.2). Основную массу представляют собой породообразующие минералы, из которых гидрослюда, каолинит, диккит и анкерит составляют 25-60% всей массы. На втором месте по весовому содержанию составляют кварц и полевые шпаты, составляющие 22-57% массы руды. Вторая группа минералов – акцессорных, по общей массе представляют незначительное количество. *(АКЦЕССОРНЫЕ МИНЕРАЛЫ (от средневекового лат . accessorius - добавочный), минералы, входящие в состав горных пород в очень малых количествах (<1%), но являющиеся их закономерной частью; по характеру акцессорных минералов может быть установлено родство и происхождение горных пород).* Минералы, содержащие ценные металлы, представлены третьей группой породообразующих минералов – рудных. К ним относятся сульфидные минералы - пирит, арсенопирит, антимонит HSbO_2 , сфалерит, пирротин, блеклые руды, халькопирит, буланжерит, галенит, фрейсбергит и др. Их содержание в составе руды занимает от 0,1 до 3 и 9 %. Если в руде имеется самородное золото, то оно может быть представлено единичными зернами.

При гравитационном и флотационном обогащении, в концентрат переходит основное количество породообразующих минералов, часть из которых полностью растворяется в серноокислой среде, остальная часть имеет

склонность растворяться частично, состоят из минералов, нерастворимых в любых средах в течение длительного времени.

Таблица 6.3.1.

Минеральный состав сульфидных руд Даугызтаусского месторождения, %.

Породообразующие минералы	Содержание	Акцессорные минералы	Содержание	Рудные минералы	Содержание
Кварц и полевые шпаты	22-57	Рутил Ильменит	0,2-0,7 0,02	Пирит Арсенопирит	3,0-9,0 0,1-1,5
Гидрослюда, каолинит, диксит, биотит	25-60	Магнетит	-«-	Антимонит	3
Анкерит, олигонит, сидерит, кальцит	2-17	Циркон Турмалин	-«- -«-	Сфалерит Блеклые руды	0,01 -«-
Углистое вещество	0,02-0,2	Муассонит	-«-	Пирротин	-«-
Барит	0,05-0,2	Гранаты	-«-	Буланжерит	-«-
		Апатит	-«-	Халькопирит	Ед. зер.
		Оливин	-«-	Галенит	-«-
				Фрейсбергит	-«-
				Золото	-«-

При сравнении химического состава руд и кека БИОКС, из таблицы 6.3.2. видно, что во флотоконцентрат, кроме золота и серебра, извлекаются более 50% оксидов кремния, и 100% соединений алюминия [21].

Таблица 6.3.2.

Химический состав проб руд Кокпатас и Даугызтау (данные УзНИИМР, ТашГТУ и НГГИ).

№ п.п	Состав руды	Кокпатас, %	Даугызтау, %	№ п.п	Состав руды	Кокпатас, %	Даугызтау, %
1	SiO ₂	52,0-62,1	69-72	11	H ₂ O	1,6-2,0	1,8-2,8
2	Fe ₂ O ₃	3,4-3,3	2,2-3,2	12	Au	1,24-2,0	2,8-2,86
3	FeO	2,2-2,8	2,5-1,7	13	Ag	12,3-13,8	8,8
4	TiO ₂	0,94-1,06	0,57-0,43	14	Al ₂ O ₃	1,3	0,5-0,9
5	MnO	0,09-0,13	0,09	15	Na ₂ O	3,8-4,1	2,2-2,7
6	CaO	3,9-6,2	1,7-2,0	16	K ₂ O	0,5	0,25
7	MgO	0,2-0,27	0,1-0,04	17	As	1,4	1,86
8	P ₂ O ₅	1,7-2,8	2,5-2,8	18	CO ₂	1,96	2,95
9	Собщ	1,7	2,4	19	Собщ.	1,96	2,95
10	Ss	0,2-0,34	0,1-0,2	20	Сорг.	1,4	1,86

Предполагается, что соединения кремния и алюминия при бактериальном выщелачивании образуют новые комплексы в виде поверхностно-активных (ПАВ), липких и глинистых веществ, которые усиливают пенообразование в реакторах окисления и приводят к появлению на поверхности пены не окисленных агрегатов пирита и арсенопирита вместе с органическим углеродом [22].

В этих агрегатах находятся прилипшие к пене и агрегатам погибшие бактерии, которые вызывают дополнительное уплотнение пены.

Эти не окисленные агрегаты из пирита, арсенопирита и погибших бактерий впоследствии составляют хвосты сорбции и обнаруживаются в жидкой фазе противоточной декантации в виде сульфидной серы и органического углерода.

Таблица 6.3.3.

Результаты рационального анализа руды на золото и серебро (данные УзНИИМР, ТашГТУ и НГГИ).

Форма нахождения благородных металлов и их связи с рудными компонентами	Кокпатас		Даугызтау	
	Содержание Au, г/т	Распределение , %	Содержание, Au, г/т	Распределение , %
Золото, в виде свободных металлических зерен и сростков с рудными компонентами	0,16	8,9	0,2	11,1
Золото, связанные с карбонатами, оксидами, гидрооксидами железа и марганца	0,46	25,6	0,3	16,7
Золото, тонковкрапленные в пирите и арсенопирите	1,12	62,2	1,2	66,6
Золото, вкрапленные в кварце, алюмосиликате и др. породообразующих минералах	0,06	3,3	0,1	5,6
Итого в руде:	1,8	100	1,8	100

Результаты рационального анализа проб на золото и серебро приведены в таблице 6.3.3. Рациональный анализ проводился на руде, измельченной до крупности 85%, класса -0,074 мм. Как следует из таблицы

6.3.3, золото в вышеуказанных пробах на 62,2 и 66,6% связано с сульфидными минералами, часть золота 25,6 и 16,7% связано с оксидами и гидрооксидами железа и марганца, с породообразующими минералами – 3,3 и 5,6% соответственно.

Кроме основных элементов в сульфидных рудах обнаружены редкие, рассеянные и благородные металлы, часть из которых выпадает в раствор, а часть в остается в осадке.

После извлечения основных металлов, перед направлением в хвостохранилище, осажденные редкие металлы можно доизвлечь. Из таблицы 6.3.4 по результатам полуколичественного атомно-эмиссионного спектрального анализа видно наличие редких, рассеянных и благородных металлов, таких как титан, ванадий, никель, кобальт, молибден и церий.

Таблица 6.3.4.

Результаты ПАЭСА (полуколичественный атомно-эмиссионный спектральный анализ) углистого продукта при массе $\text{CO}_2_{\text{орг.}} \cdot 19-21 \%$.

Элементы	Массовая доля, %	Элементы	Массовая доля, %
Si	30,0	B	0,05
Al	3,0	Mn	0,01
Mg	1,5	V	0,002
Ca	0,03	Ni	0,003
Fe	10,0	Co	0,002
Na	0,05	Cr	0,006
K	0,5	Mo	0,0003
Ti	0,8	Sn	не обнаружено
Cu	0,1	Pb	0,02
Zn	0,1	Zr	0,015
As	менее 3,0	Hf	не обнаружено
Ba	0,004	Ag	0,001

Разработав соответствующие технологические схемы по данным элементам, их можно извлечь из раствора и осадка.

Это позволит в будущем существенно снизить себестоимость производства золота и урана [22-25].

6.4. Морфологическая структура и состав сульфидных минералов – пирита и арсенопирита

Золото. Основной формой нахождения золота в изучаемой руде (Кокпатас) является ультра- и коллоиднодисперсная в пирите и арсенопирите. Подтверждением тому является очень низкая частота встречаемости видимого золота. Во время изучения проб при большом увеличении (1250 раз) выявлены микронные частицы самородного золота размером 2,5-6,5 мкм овальной и угловатой формы, 0,05-0,25 мкм неправильных форм. Золотинки находились в виде микровключений в пирите и арсенопирите. По результатам анализов, выполненных электронным микроскопом золото высокопробное (750-800%).

В отдельных участках кристаллов пирита определено до 3% содержания невидимого золота, которое вероятно присутствует в кластерной форме. Это подтверждает его присутствие в виде кластерных наночастиц. По данным химического анализа, в более сульфидизированных породах, содержание золота увеличивается (1,96-4,5 у.е.), в кварц-карбонатных породах, золото находится в незначительных количествах ((0,12-0,28 у.е.) (рис. 6.4.1).

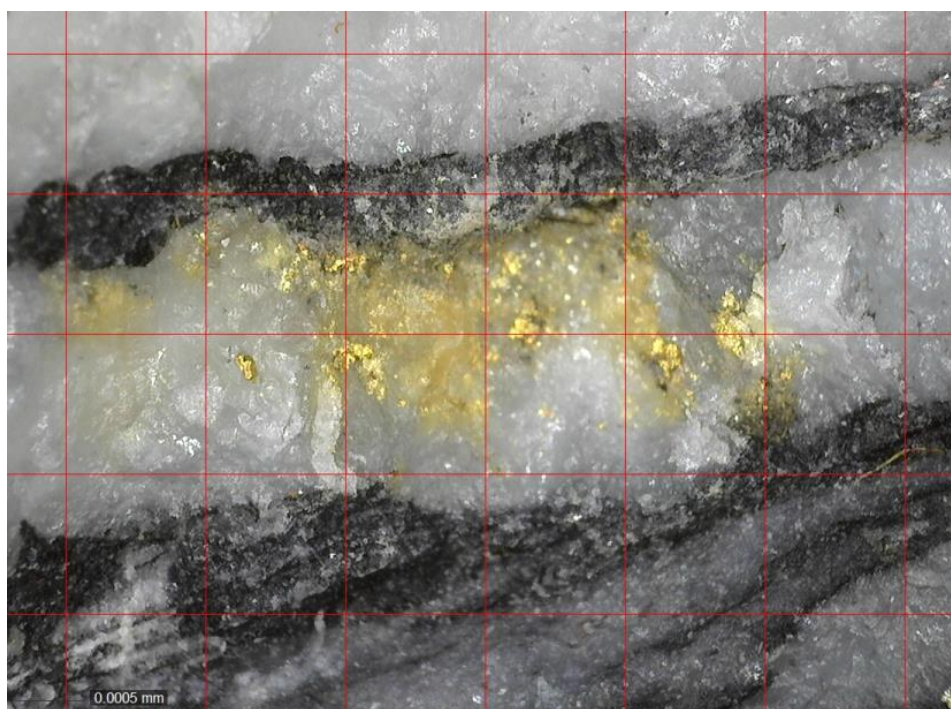


Рис. 6.4.1. Золотые самородные вкрапления в руде из Марджанбулака.

Стрелками указаны вкрапления золота.

В гравиконцентрате содержание золота достигает 19,6 у.е. и прямо пропорционально концентрации пирита и арсенопирита.

Серебро. Единичные зерна самородного серебра обнаружены в трещине кварца и окварцованной зоне сланца в ассоциации с пиритом и блеклой рудой. Размер серебра от 4 до 25 мкм. Форма неправильная и овальная. Основная часть серебра в виде элемента-примеси входит в состав высокопробного золота (Ag-20-25%). Возможно, незначительная часть элемента находится в блеклой руде-тетраэдрите.

В результате исследований установлено, золото месторождения Даугызтау сконцентрировано в пирите и арсенопирите. Видимые золотины в продуктивных сульфидах крайне редки и повышенная золотоносность последних обусловлена, главным образом, присутствием тонкорассеянного (невидимого) золота, улавливаемого при электронно-микронзондовом анализе по повышенным локальным концентрациям.

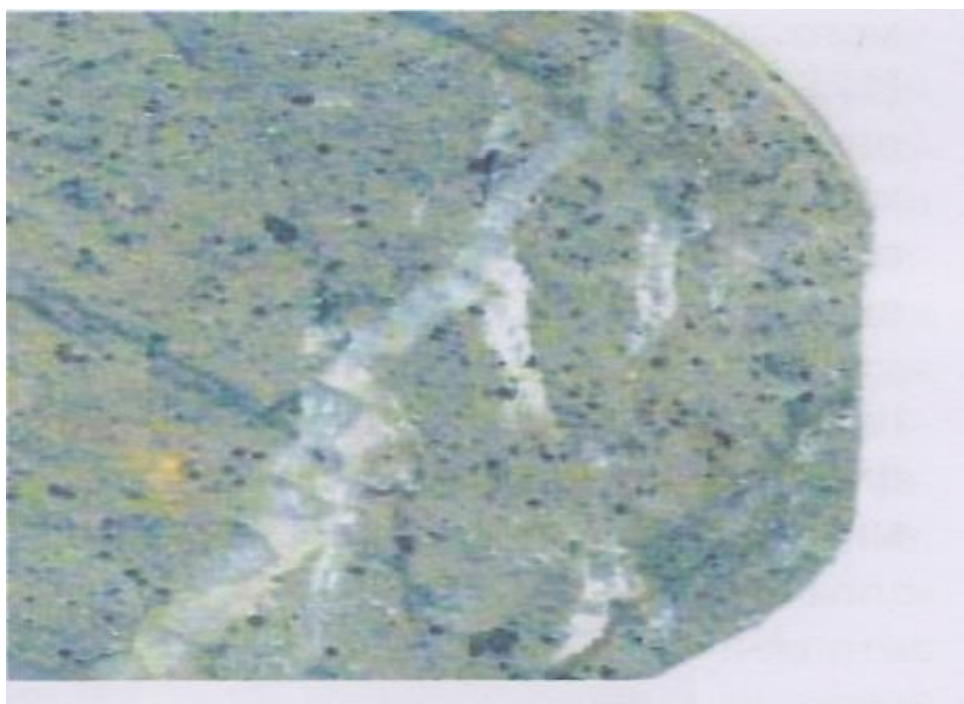


Рис. 6.4.2. Тонковкрапленная равномерная текстура сульфидов (пирит, арсенопирит) в углеродистом алевролите).

Соотношение пирита к арсенопириту в руде Кокпатас 1:1, в руде Даугызтау 7:1. Кроме того, руда Даугызтау содержит большое количество углистых веществ – до 5%, а также бертьерит – минерал, с которым связана сурьма, что позволяет отнести этот продукт к категории особоупорного сырья (рис. 6.4.2). Частицы пирита и арсенопирита пронизаны включениями углистых веществ.

Характеристика пирита. (Рис. 6.4.1 - 6.4.2). FeS_2 (Fe-46,55%, S-53,45%). Главными сопутствующими минералами являются халькопирит, сфалерит, галенит, арсенопирит, кварц. Молекулярная масса – 120, плотность 4,9-5,2 г/см³. Хрупкий. Температура плавления 1150°C. Бледно-желтый или бурого цвета. В составе сульфидных руд его масса составляет 5,4-6,3%.



Рис. 6.4.3. Тонкие вкрапления пирита в руде из Марджанбулака.

Стрелками указаны кристаллы пирита.

Присутствует в двух генерациях: 1. - более крупные зерна с микроструктурными замещающими по микротрещинам в пирите отлагаются кварц, карбонаты, углеродистые вещества. Пирит содержит единичные тонкодисперсные таблитчатые включения пирротина, а также арсенопирита, халькопирита, а также образует тесные срастания с арсенопиритом.

– находится в тонких и тонкодисперсных выделениях хорошо образованных кристалликов, их агрегатов и скоплений: тесно ассоциирует с арсенопиритом. Пирит 1. генерации составляет преобладающую долю. По форме выделений отмечаются кристаллы кубических и пентагондодекаэдрического облика (рис. 6.4.4).

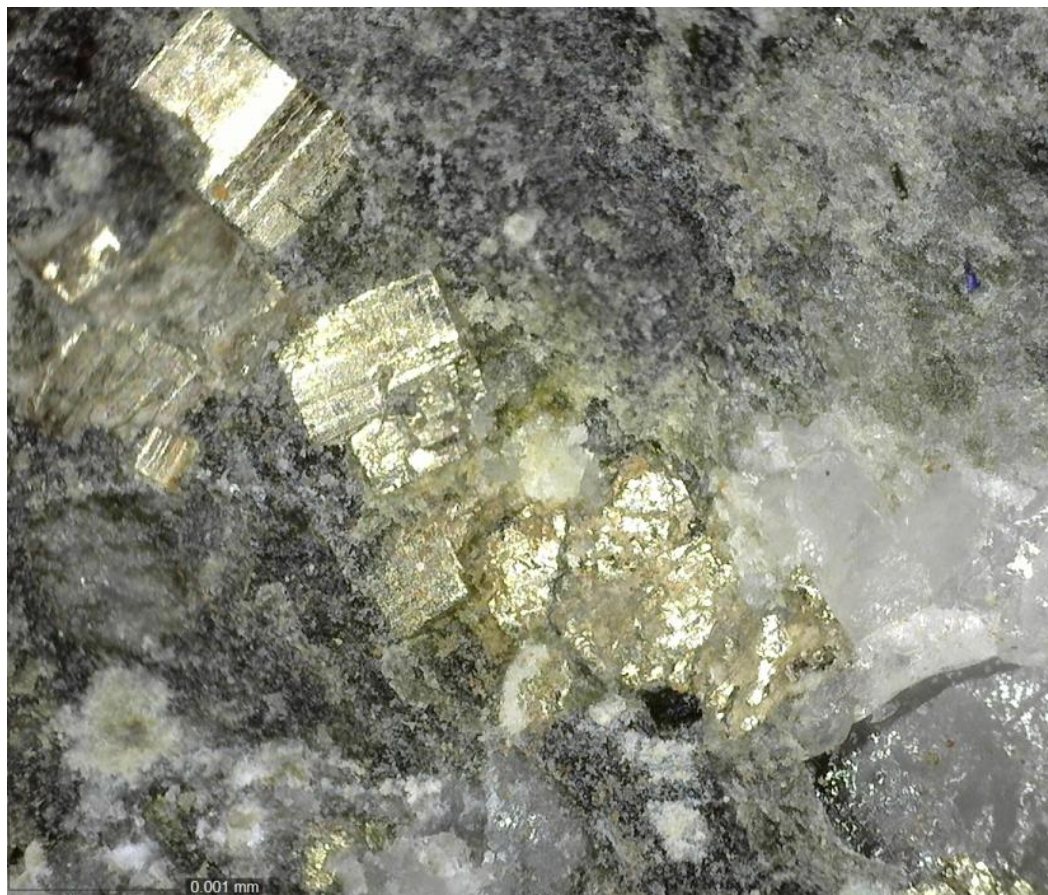


Рис. 6.4.4. Кубический и пентагондодекаэдрический облик пирита в руде из Марджанбулака.

Встречаются комбинации куба с октаэдром и глобулярный пирит. Цвет пирита с характерным металлическим и золотистым блеском.

Характеристика арсенопирита. FeAsS (Fe-34,34%, As-46,01%, S-19,65%). Главными сопутствующими минералами являются халькопирит, пирит, сфалерит, касситерит. Молекулярный вес 162,8, плотность – 6,0-6,2 г/см³. Температура разложения 430⁰С. Цвет от серебристо-белого до серо-стального. В составе сульфидных руд по массе уступает пириту, колеблется от 4,6 до 10%. По форме – игольчатые, шестоватые, короткошестоватые

кристаллики от 0,3-0,5х0,2-0,005 мм и менее. Присутствует в генерациях: в единичных хорошо образующих кристаллах с ромбоэдрическим сечением, звездчатых агрегатах и срастаниях неправильной формы зерен. Находится в виде редкой рассеянной вкрапленности, гнездовых скоплений, полосчатых выделений тонких и тонкодисперсных зерен совместно с пиритом 2. генерации. Зерна арсенопирита, также как и пирита характеризуются микроструктурными замещениями. В них наблюдаются незначительные участки развития гидрооксидов железа, фиксированные в центральных частях зерна в пределах развития микротрещин (рис. 6.4.5).



Рис. 6.4.5. Кристаллы арсенопирита в составе руды.

Совместно с пиритом, арсенопирит в раздроблен и растянут по сланцеватости. Цвет зерен арсенопирита серый и матово серый. Разновидность арсенопирита – рутил, до 2,5 мм имеют темный, почти черный цвет за счет загрязнения жирным углеродистым веществом.

Степень изменения поверхности минералов зависит от крупности зерен. Более крупные зерна лучше освобождаются от срастания с другими породообразующими минералами [23].

Содержание в рудах углеродистых веществ.

Углеродистые вещества находятся рассеянно. Выделение углистого вещества из коллективного концентрата флотационным методом не может быть достигнута по причине его тонкого прорастания с сульфидами. Рассеянное углеродистое вещество в пробах руды представлена растворимой (битумоидной) и нерастворимой (кероген) компонентами. Растворимая структура состоит из эфиров карбоновых кислот и метано-нафтенного угля водородов. Кероген – составляет основную массу углеродистого вещества: более 90%. В нем содержится Fe-10%, As-более 3%, Au-30 г/т.

Углеродистые образования, которые являются характерной особенностью Кокпатавских руд. По данным рентгеноструктурного анализа представляют собой агрегаты тонкодисперсных частиц органики, кварца, карбонатов, слюд, сульфидов.

Органическое вещество присутствует от субмикро-скопических до коллоидного в рассеянном состоянии, пигментирует поверхность других минералов и цементирует их (рис. 6.4.5). Само углеродистое вещество является рентгено-аморфным. Степень его метаморфизма низкая, соответствующая зеленокаменной формации. Общее количество углеродистых агрегатов в пробах руды в общем невелико, их масса находится в пределах 1-5%. Содержание золота в углистом веществе месторождения может быть связано: с тонкодисперсными, до субмикроскопических, включениями пирита и арсенопирита.

Примесью породообразующих минералов, а также субтонких частиц самородного золота (рис. 6.4.6). Наличие в составе углистого вещества полужидких битумоидных соединений при тонкой дезинтеграции материала, по-видимому, приводит к обволакиванию поверхности минералов жирными пленками и налипанию на них пелитовых частиц других органических и минеральных компонентов.

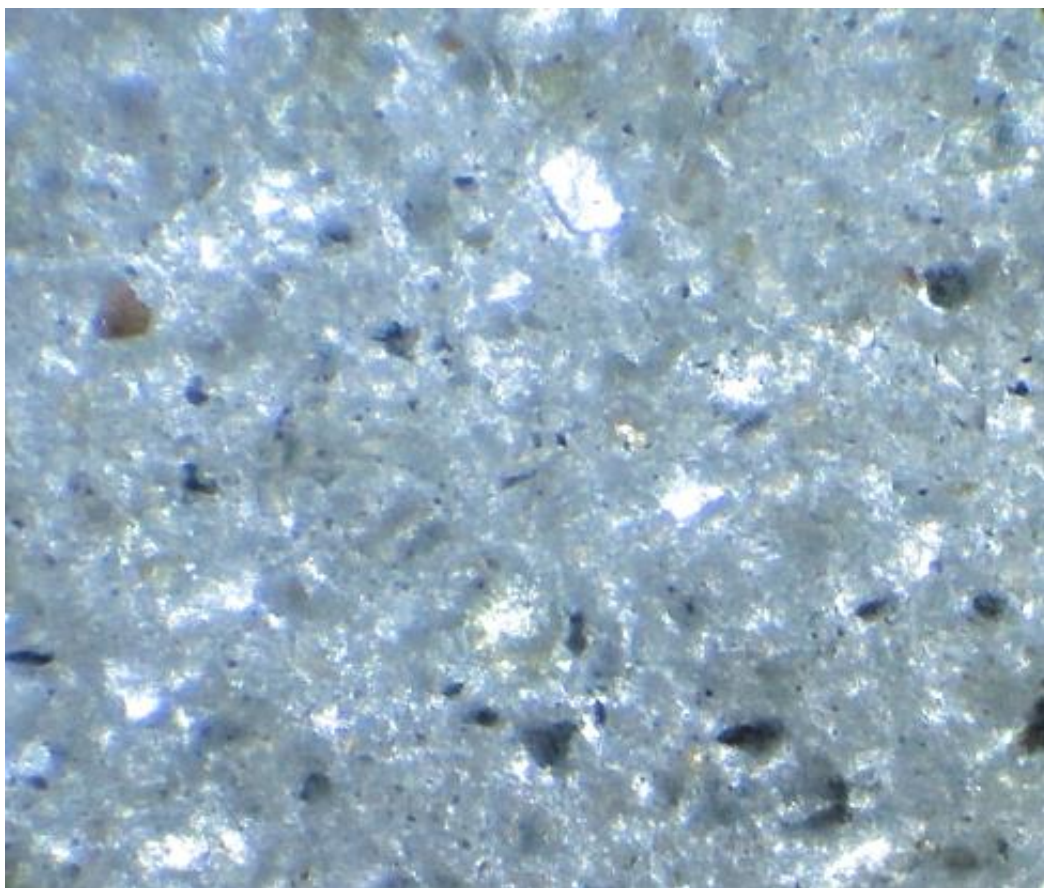


Рис. 6.4.5. Черные частички угля в пульпе сульфидной руды. Видны разные по форме частицы угля.

Это обуславливает сглаживание различий в физико-химических свойствах поверхности отдельных минералов.

При флотации во флотоконцентрате руды Кокпатас концентрируется 60-65% сульфидов, из которых 20-25% - арсенопирит, 20-30% - пирит. В флотоконцентрате руды Даугызтау концентрируется 5-15% арсенопирита, 50-70% - пирита и 1-3% - бертьерита.

Прямое цианирование этих концентратов обеспечивает извлечение золота на 15-20% [24].

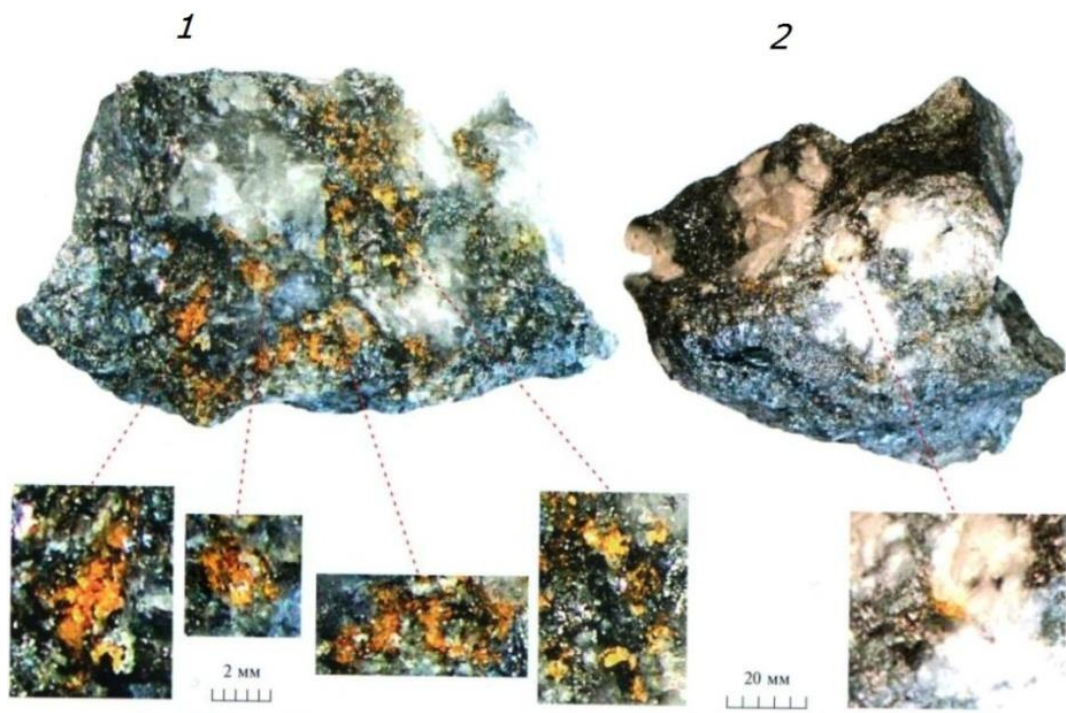


Рис. 6.4.6. Видимое золото, тонковкрапленное в:
1. пирите и 2. арсенопирите.

Вопросы:

1. Дайте характеристику месторождениям Кокпатас и Даугызтау?
2. Опишите химический состав сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау?
3. Опишите минералогический состав сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау?
4. Опишите характер встречаемых включений золота и серебра в сульфидных рудах?
5. Опишите морфологическую структуру угольных частиц в пульпе сульфидных руд?

Глава VII

ТЕХНОЛОГИИ КУЧНОГО, ПОДЗЕМНОГО И АГИТАЦИОННОГО БАКТЕРИАЛЬНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕДИ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

Основным металлом, получаемым в настоящее время из сульфидных руд в наибольших объемах, является медь. Переработка таких руд может осуществляться двумя способами – пиро- и гидрометаллургическим.

Пирометаллургические способы извлечения меди основаны на сочетании процессов обогащения руд, плавки полученных концентратов на штейн, конвертирования штейна, огневого и электролитического рафинирования с последующей плавкой медных катодов. Процессы обжига и плавки требуют высоких температур, сопровождаются выбросами в атмосферу пыли и диоксида серы. Кроме того, имеется еще ряд серьезных недостатков: большие капитальные затраты при строительстве заводов, невозможность перерабатывать концентраты с высоким содержанием токсичных элементов (мышьяк и др.), потеря благородных металлов с отходами обогащения руд, нерентабельность переработки низкосортных руд, потери меди со шлаками. Химический состав концентратов вторичных сульфидов меди, характеризующийся низким отношением S/Cu , не позволяет плавить их автогенно, что приводит к дополнительным расходам.

Гидрометаллургические способы включают выщелачивание при повышенном давлении (автоклавные процессы), выщелачивание в хлоридных растворах или с применением различных окислителей (озон, пероксид водорода и др.).

Способы автоклавного выщелачивания цветных металлов из сульфидного сырья характеризуются высокой энергоемкостью, большими капитальными затратами, использованием специального оборудования, работающего под давлением, и вследствие этого значительной опасностью

производства. Использование окислителей, таких как озон и пероксид водорода, характеризуется высокой токсичностью и высокой стоимостью. Употребление хлоридных сред для процессов выщелачивания требует применения специальных коррозионностойких конструкционных материалов, а также систем специальной очистки отходов.

Большей части негативных характеристик, присущих технологиям пиро- и гидрометаллургии, лишены биогидрометаллургические – биотехнологии.

В Америке выщелачивание меди из руд было начато в 20-е годы XX в.

В 1958 г. был получен первый патент на использование *Thiobacillus* (*Acidithiobacillus*) *thiooxidans* для переработки сульфидных концентратов в США, который был реализован в промышленных условиях при кучном выщелачивании меди в Бингамском каньоне (рис. 7.1).



Рис. 7.1. Схематическое изображение площадки и кучи для выщелачивания благородных металлов (вид сверху).

Процесс кучного выщелачивания из отвалов, вскрышных пород и вновь складированных куч является наиболее освоенной технологией извлечения меди, урана и золота с использованием микроорганизмов.

Наибольшее распространение получило кучное выщелачивание медных руд, как просто химическое, так и бактериально-химическое.

Таблица 7.1.

Основные горнорудные предприятия, использующие технологию
кучного биовыщелачивания медной руды

Предприятие, страна	Производительность		Содержан ие меди, %	Минералы меди	Годы работы
	По руде, тыс.т/сут	По меди, тыс.т/год			
Lo Aguirre, Чили	16	14-15	1,5	Окисленные, халькозин	1980-1996
GunpowderMammoth Mine, Австралия	н/д*	33	1,8	Халькозин, борнит	1991- н/в**
Lince II, Чили	н/д	27	1,8	Окисленные, сульфиды	1991-н/в
Mt. Leyshon, Австралия	1,3	0,75	0,15	Халькозин	1992-1997
Cerro Colorado, Чили	16	100	1,4	Халькозин, ковеллин	1993-н/в
Girrilambone, Австралия	2	14	2,4	Халькозин, халькопирит	1993-2003
Ivan Zar, Чили	1,5	12	2,5	Окисленные, сульфиды	1994-н/в
Quebrada Blanca, Чили	1,7	75	1,4/0,5	Халькозин	1994-н/в
Punta del Cobre, Чили	н/д	7-8	1,7	Окисленные, сульфиды	1994-н/в
Andacollo, Чили	15	21	0,58	Халькозин	1996-н/в
Dos Amigos, Чили	3	10	2,5	н.д*.	1996-н/в
Phoenix deposit, Кипр	н/д	8	0,78/0,31	Окисленные, сульфиды	1996-н/в
Cerro Verde, Перу	32	54,2	0,7	То же	1997-н/в
Zaldivar Чили	20	150	1,4/0,4	Халькозин	1998-н/в
Lomas Bayas, Чили	36	60	0,4	Окисленные, сульфиды	1998-н/в
Nifty Copper, Австралия	5	16	1,2	Окисленные, халькозин	1998-н/в
S&K Copper, Мьянма	18	40	0,5	Халькозин	1999-н/в
Equatorial Тоноран,	25	25	0,31	н.д*	2000-2001
США (Невада) Morenci, США (Аризона)	75	380	0,28	Халькозин	2001-н/в
Whim Creek and Mons Cupri,	5	17	1,1/0,8	Окисленные, сульфиды	2006-н/в

Австралия					
Jinchuan Copper, Китай	н/д	10	0,63	Халькозин, Ковеллин, Энаргит	2006-н/в
Escondida, Чили	239	750	0,3-0,7	Халькозин, Ковеллин, Халькопирит	2006-н/в
Lisbon Valley, США (Юта)	18	27	0,46	Окисленные, Халькозин	
Spence, Чили	50	200	1,1	Окисленные, сульфиды	2007-н/в
н.д. – нет данных н/в – настоящее время					

Только в США бактериально-химическое выщелачивание применяется примерно на 15 предприятиях с общим количеством выщелачиваемой массы в отвалах и кучах более 5000 млн. тонн.

В настоящее время накоплен значительный зарубежный и отечественный опыт в технологии извлечения меди методом кучного выщелачивания, который в основном применяется как самостоятельный процесс переработки медьсодержащего сырья, так и в сочетании с другими процессами. В таблице 7.1 приведены основные горнорудные предприятия, использующие технологию кучного биовыщелачивания медной руды.

Основное количество меди, добываемой методами выщелачивания, приходится на США, где работают крупнейшие промышленные установки, производящие в год от 3,5 до 70 тыс. т меди (Бингамский Каньон, Сильвер Белл, Бьют, Багдад, Бисби и др.).

В растворах установок кучного выщелачивания, как правило, содержится от 10^4 до 10^7 кл/мл бактерий, окисляющих Fe^{2+} , S^0 и сульфидные минералы. Среди этих бактерий основным видом являются микроорганизмы *At.ferrooxidans*. По глубине отвалов и куч микроорганизмы распространены на 5-8 метров, что объясняется наличием на такой глубине кислорода. В хорошо аэрируемых отвалах микроорганизмы обнаруживаются по всей высоте отвалов и куч. Это позволяет говорить о протекании в массе руд окислительных процессов с участием микроорганизмов, что значительно

повышает извлечение меди из отвалов, забалансовых руд и вскрышных пород [3].

7.1. Основные факторы, влияющие на процесс кучного выщелачивания

Содержание меди в рудах, подвергающихся кучному выщелачиванию, обычно составляет 0,1-0,4%, когда применение обычных методов обогащения таких бедных руд становится нерентабельным.

На процесс кучного бактериального выщелачивания влияет множество факторов, основными из которых являются:

- минералогический состав руды и минералов;
- крупность, прочность, трещиноватость руды;
- наличие глины, карбонатов;
- температура окружающей среды;
- проницаемость и аэрируемость кучи;
- характеристика выщелачивающих и продуктивных растворов (концентрация серной кислоты, концентрация железа, величина ОВП, содержание выщелачиваемых металлов, количество выщелачиваемых растворов);
- годовое количество осадков;
- концентрация и активность бактерий, принимающих участие в окислении и выщелачивании минералов;
- геологическая и гидрогеологическая характеристика площадки выщелачивания;
- способ подготовки основания и отсыпки кучи;
- способ орошения и режим подачи выщелачивающего раствора;
- габаритные размеры кучи (высота и площадь);
- принятый способ выщелачивания (периодический или непрерывный);
- методы контроля;

- способ извлечения металлов из продуктивных растворов и их регенерации;
- требования к охране окружающей среды.

В настоящее время принято различать кучное выщелачивание отвалов бедных руд и вскрышных пород и выщелачивание руд из специально складированных куч. Причем это может быть чисто химическое или бактериально-химическое выщелачивание. Химическое или сернокислотное выщелачивание применяется для выщелачивания меди из окисленных руд, когда медь на 70 и более процентов представлена окисленными минералами меди. Бактериально-химическое выщелачивание меди эффективно в тех случаях, когда сульфидными минералами меди представлено более 70% всей меди, содержащейся в руде.

Технология кучного выщелачивания практически одинакова для всех типов выщелачиваемых руд, независимо от объема одновременно выщелачиваемого их количества.

К наиболее удобным для кучного выщелачивания можно отнести те медные руды, которые характеризуются следующими особенностями:

- наличием меди в руде в основном в виде окисленных минералов и вторичных сульфидных минералов (азурит, малахит, брошантит, куприт, бирюза, борнит, ковеллин и халькозин);
- низкой основностью выщелачиваемых пород (кислотоемкость не более 20 кг кислоты на 1 т руды);
- наличием в руде сульфидных минералов, способствующих развитию микроорганизмов;
- тонкой вкрапленностью сульфидных минералов;
- наличием железосодержащих минералов, легко растворимых в сернокислых растворах, например, лимонита, которые обеспечивают поступление в выщелачивающий раствор ионов железа;

- незначительным содержанием в руде таких глинистых минералов, как монтмориллонит, каолинит, галлуазит, которые при выщелачивании закупоривают отверстия в руде (физическая коагуляция) и значительно снижают проницаемость кучи.

Организация технологии кучного выщелачивания включает:

- выбор и подготовка площадки;
- укладка и формирование куч;
- выбор способа орошения кучи;
- система сбора продуктивных растворов;
- выбор эффективного способа извлечения металлов из растворов;
- система регенерации выщелачивающих растворов;
- применяемые методы контроля и управления процессом [25].

7.2. Организация кучного выщелачивания

Выбор площадки для организации кучного выщелачивания осуществляется после проведения инженерных изысканий, при которых определяется состав породы основания, глубина залегания непроницаемого слоя, возможность утечки растворов, уклон площадки, обеспечивающий самотек выщелачивающих растворов из-под кучи, наличие грунтовых вод, глубина промерзания, наличие осадков и их годовой объем, наличие и народнохозяйственное значение близлежащих водоемов.

Размер выбранной площадки определяется принятой производительностью, способом складирования и временем и способом выщелачивания. Площадка должна иметь водонепроницаемое основание и небольшой уклон для стока продуктивных растворов.

Организация водонепроницаемого основания под рудный штабель на установках кучного выщелачивания является наиболее ответственной

операцией при подготовке руды к выщелачиванию. Это основание должно отвечать следующим требованиям (рис. 7.2.1):

- иметь достаточную механическую прочность, исключаящую проседание под весом рудного штабеля;
- быть растворонепроницаемым, т.е. иметь надежную гидроизоляцию, исключаящую возможность утечки рабочих растворов в неконтролируемые зоны;
- обеспечивать полный сбор продуктивных растворов.

При выборе типа основания учитывается:

- производительность установки;
- свойства перерабатываемой руды;
- срок эксплуатации, размер и конфигурацию основания, стоимость строительства основания, высоту кучи, способ орошения, метод извлечения металлов из растворов и применяемые реагенты, возможные способы управления процессом, применяемые методы интенсификации активности микроорганизмов и т.п.

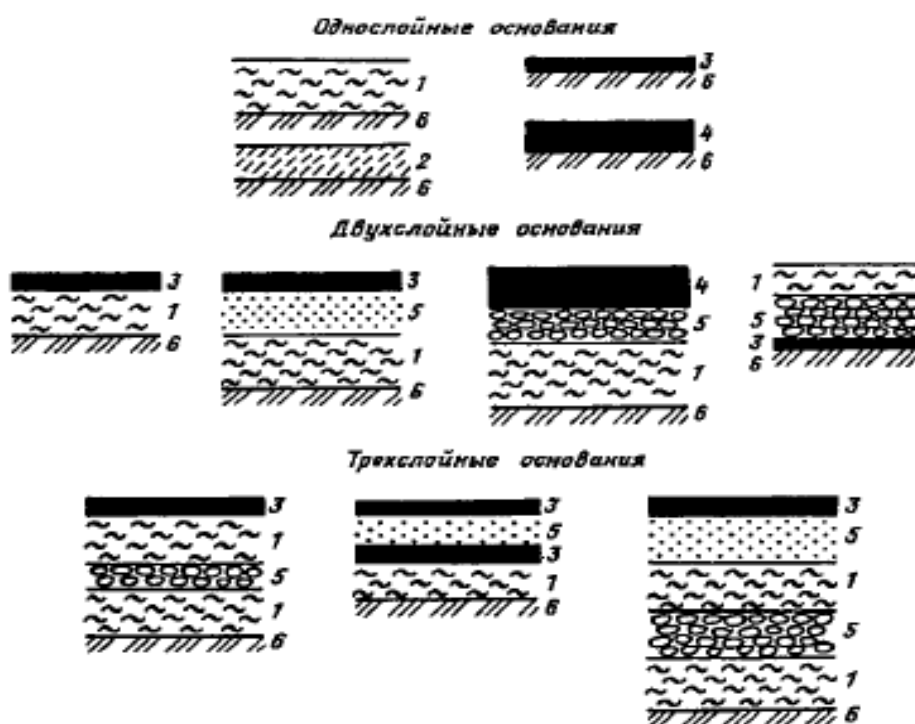


Рис. 7.2.1. Типы оснований площадок выщелачивания. 1-глина; 2-бетон; 3-геомембрана; 4-асфальт; 5-дренаж; 6-грунтовое основание.

Старые отвалы бедных забалансовых руд и вскрышных пород подвергаются выщелачиванию на месте их складирования без подготовки площадки при естественной крупности рудной массы, поступающей при добыче из карьеров и шахт.

Старые отвалы бедных забалансовых руд и вскрышных пород подвергаются выщелачиванию на месте их складирования без подготовки площадки при естественной крупности рудной массы, поступающей при добыче из карьеров и шахт.

При этом крупность руды не регулируется, поэтому куски руды могут иметь крупность 700 и даже 1000 мм. Отсутствует и технология укладки самих отвалов, что естественно сказывается на эффективности процесса выщелачивания. В настоящее время отвалы руд складировались также на специально подготовленных площадках. Считается, что отработка технологии кучного выщелачивания должна проводиться на куче емкостью более 10000 т или в колоннах диаметром 6-12 м.

Подготовка основания для рудного штабеля начинается с удаления растительного слоя и укладки водонепроницаемого основания. Выбор материала для создания основания определяется принятым видом процесса – одноразового или многократного использования, необходимого размера площадки, наличием необходимых материалов, стоимостью основания и требованиями охраны окружающей среды.

Наиболее простым и довольно надежным способом подготовки основания под отвал или кучу является уплотнение площадки катками после снятия растительного слоя и укладка слоя глины толщиной около 600 мм с последующим его уплотнением.

При сложных природных условиях и необходимости максимальной сохранности продуктивных растворов, наличие проницаемости грунта, основание готовится более тщательно. Большое значение приобретает формирование экранирующего слоя, который направляет насыщенный

раствор в дренажную систему и препятствует проникновению растворов в почву.

При укладке в основание кучи одного экранирующего слоя используются грунт, глина, песок, бетон, асфальт, полиэтиленовая или полихлорвиниловая пленка. Непроницаемый экранирующий слой обычно укладывается поверх амортизационного материала, поэтому именно механическая прочность экранирующего слоя определяет устойчивость кучи.

Основание с двумя экранирующими слоями состоит из различных материалов. В структуру таких оснований входит дренажный и амортизационный слой, обычно состоящий из смеси песка и гравия или только из песка. Полиэтиленовая или поливиниловая мембрана состоит из двух частей – непроницаемого верхнего слоя из глины или песка и нижнего непроницаемого «дна». Верхний слой является «рабочим» слоем, который удерживает насыщенный раствор, а нижний слой предотвращает попадание химических реагентов в окружающую среду. В основаниях с двумя экранирующими слоями возникает трение между различными материалами, что определяет устойчивость всей кучи. Для повышения ее устойчивости между разными материалами укладывается амортизационный слой из песка и дренажный слой из песка и гравия.

В зонах с активными разломами строят основания с тремя экранирующими слоями. Такие основания включают мембрану в два слоя глины. Однако эти основания считаются менее устойчивыми из-за скольжения по многочисленным границам между разнородными материалами. Кроме того, строительство таких оснований требует больших капитальных вложений.

При наиболее распространенном в настоящее время способе с одним экранирующим слоем на освобожденный от растительного слоя и разровненный участок поверхности земли укладывается слой глины толщиной 600 мм, который уплотняется катком. Сверху полосами внахлест укладывается полимерная пленка толщиной от 0,7 до 3 мм, после укладки

полосы свариваются в единую герметичную поверхность, поверх которой насыпается слой песка мощностью 500-600 мм, а затем примерно такой же слой дробленой породы крупностью 3-5 мм. Внутри песчаной подушки могут размещаться перфорированные дренажные трубы для аэрации и сбора растворов. Такой способ дешевле других и обладает достаточно надежными эксплуатационными свойствами.

На некоторых предприятиях проводится цементирование или бетонирование площадки с последующим покрытием жидким гудроном или битумом, часто на площадку укладывается слой мелкозернистого песка толщиной 200-300 мм, который покрывается сначала полиэтиленовой пленкой толщиной 10 мм, а затем опять слоем песка толщиной 300 мм. Иногда площадка покрывается слоем бутилового пластика толщиной 10 мм, усиленного стекловолокном с последующей засыпкой слоем мелкозернистого песка.

На руднике Бьют (США), для создания непроницаемого основания бульдозером снимается растительный слой, площадка выравнивается, грунт уплотняется катками и вибраторами, после чего насыпается слой крупностью 25 мм толщиной 100 мм, который также уплотняется вибраторами и заливается асфальтом. Затем вторично наносится слой асфальта толщиной 6 мм. Для предотвращения разрушения этого слоя на него укладывается слой мелкого материала толщиной около 320 мм, а затем слой крупного материала толщиной 1,5-1,8 м, что обеспечивает хорошую аэрацию у основания. Затем рядами через 5 м укладывают асбоцементные трубы с отверстиями диаметром 13 мм, сверху трубы защищаются деревянными щитами.

На подготовленное основание укладывается руда по определенной технологии. Первый слой, как правило, формируется из материала крупностью 200-300 мм для лучшей аэрации и проницаемости нижних слоев кучи. Дальнейшее заполнение штабеля производится или материалом крупностью $-30 + 15$ мм или смесью крупного и мелкого материала для создания проницаемости кучи. Начальная пористость такой кучи обычно

составляет 40%, но по мере выщелачивания руда самоуплотняется и ее пористость снижается, через год она уже составляет 30%.

В настоящее время применяется горизонтальная (радиальная, линейная и комбинированная) укладка и вертикальная укладка в один ярус. Наибольшее распространение получила конвейерная укладка, при которой руда следует по системе конвейеров с концевым конвейером – стакером, движущимся в различных направлениях. Телескопичность стакера повышает гибкость всей конвейерной системы, обеспечивает оперативность смены места укладки, изменение высоты укладываемого штабеля и обеспечивает высокий темп укладки.

Отсыпка куч может производиться самосвалами с выравниванием поверхности бульдозером (линейная укладка) или без выравнивания.

Высота отсыпаемой кучи зависит от проницаемости руды и количества пирита, содержащегося в ней. При складировании сплошных сульфидных руд высота кучи обычно не превышает 6...9 м во избежание самовозгорания сульфидных минералов и прежде всего пирита, в результате чего происходит разогрев кучи и гибель используемых при выщелачивании бактерий. При небольшом количестве сульфидов высота кучи 30...40 м, а иногда 60 и даже 370 м. Однако считается, что делать высоту отвала более 60 м нецелесообразно без применения специальных методов рыхления и искусственной аэрации, т.к. атмосферный воздух проникает в толщу кучи на глубину не более 60 м.

Ширина отвала в зависимости от количества выщелачиваемой руды обычно составляет от 10...20 м до 100...200 м, а длина до 100...800 и более метров. Объем одновременно выщелачиваемой руды составляет от 5 млн. т до 4...5 млрд. т.

Выбор способа орошения определяется минеральным составом выщелачиваемой руды, ее гранулометрической характеристикой, фильтрационными способностями рудной массы, высотой отвала, площадью орошения, климатическими условиями и т.п.

В настоящее время применяется три способа орошения: затопление, разбрызгивание и капельное орошение. При затоплении на поверхности кучи создаются прямоугольные (например, 18 x 18 м) неглубокие (0,45...0,6 м) прудки, которые заполняются выщелачивающим раствором до тех пор, пока содержание меди в продуктивном растворе не снижается менее установленного предела, а затем начинается просушка. Чередование периодов орошения и просушки необходимо для диффузии кислорода в толщу отвала, особенно при осуществлении бактериально-химического выщелачивания, когда кислород необходим для роста и жизнедеятельности бактерий. Обычно наибольшая скорость выщелачивания достигается тогда, когда период просушки составляет 25% общего времени выщелачивания.

Однако этот метод нашел ограниченное применение ввиду больших потерь раствора при испарении, возникновения канального эффекта при выщелачивании пористых руд, неравномерности орошения, размывания кучи и снижения ее устойчивости.

Более эффективным является метод разбрызгивания, при котором достигается равномерное распределение раствора по поверхности кучи. Разбрызгивание раствора достигается использованием дождевальных установок и разбрызгивателей вращательного типа. Зоны орошения при этой системе обычно перекрывают друг друга. Потери воды при этом способе меньше, чем при прудковом заполнении. Повышается и степень извлечения меди. Однако металлические разбрызгиватели подвержены коррозии и химической коагуляции. Для таких разбрызгивателей должно поддерживаться постоянное давление.

Широкое распространение при кучном выщелачивании получили капельные разбрызгиватели, которые устанавливаются как на поверхности кучи, так и на глубине 20...25 см. Главное преимущество таких разбрызгивателей заключается в обеспечении непрерывной подачи раствора с минимальной силой падения, что поддерживает необходимую степень разрыхления и значительно снижает канальный эффект. Также уменьшаются

потери растворов при испарении в летние периоды, и обеспечивается возможность работы в зимнее время.

Иногда по всей поверхности отвала бурятся вертикальные скважины на расстоянии от 3 до 7 м на глубину до 12 м, опускают полиэтиленовые трубы, диаметром 100 мм с отверстиями диаметром 12 мм через 0,3 м. Эти трубы обеспечивают не только подачу выщелачивающих растворов, но и непрерывную подачу кислорода, что очень важно при бактериально-химическом выщелачивании.

В качестве выщелачивающих растворов часто используются хвостовые растворы цементационных или экстракционных установок. Норма орошения обычно составляет 10 л/ч на 1 м² поверхности кучи при скорости подачи от 0,08 до 2,2 м³/с. Эти растворы содержат от 0,01 до 0,12 г/л меди. При рН растворов более 3 в них добавляется серная кислота (от 0,1 до 8 г/л) для предотвращения выпадения солей железа, которые закупоривают трубопроводы, осложняют работу насосных установок, снижают фильтрационные свойства кучи и прекращают циркуляцию растворов на отдельных участках кучи.

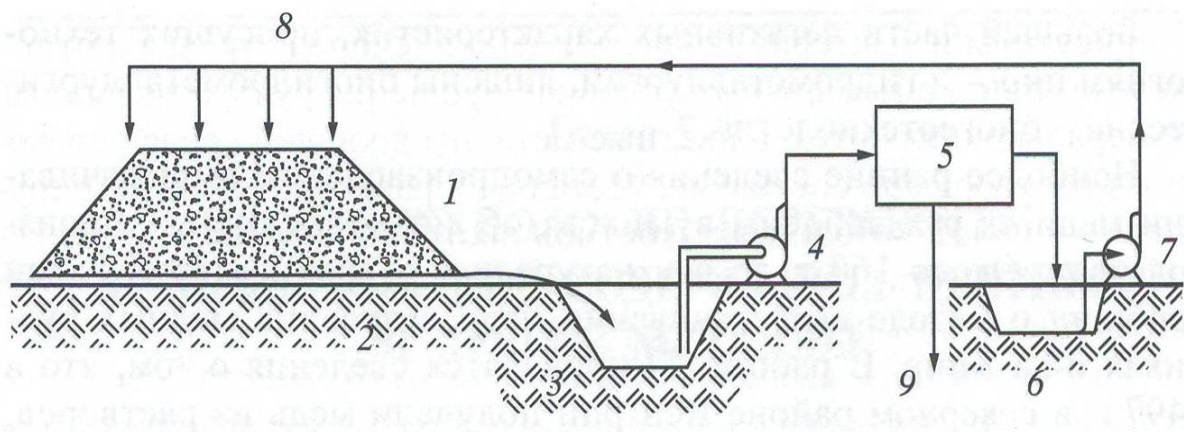


Рис. 7.2.1. Схема процесса кучного выщелачивания меди
1 – куча; 2 – поверхность почвы; 3 – прудок для сбора продуктивных растворов; 4 – насос; 5 – желоба для цементации; 6 – прудок для отработанного раствора; 7 – насос; 8 – система орошения отвала; 9 – металл.

Время движения растворов через толщу кучи зависит не только от ее проницаемости, но и от ее высоты. Так при высоте кучи 30 м раствор дренируется через всю ее толщу за 2-3 дня, при высоте 76 м – за 3-4 дня, 91 м – за 6 дней и при высоте 120...150 м – за 12 дней.

На рис. 7.2.1 показана схема процесса кучного выщелачивания меди забалансовых руд.

Время движения растворов через толщу кучи зависит не только от ее проницаемости, но и от ее высоты. Так при высоте кучи 30 м раствор дренируется через всю ее толщу за 2-3 дня, при высоте 76 м – за 3-4 дня, 91 м – за 6 дней и при высоте 120...150 м – за 12 дней.

На рис. 7.2.1 показана схема процесса кучного выщелачивания меди забалансовых руд.

Растворы после выщелачивания собираются в растворные сборники, которые находятся вдоль подошвы всего отвала. Затем они перекачиваются в отстойники для продуктивных растворов, емкость которых обычно составляет не менее 24 часовой производительности по раствору. Отстойники должны быть водонепроницаемыми, для чего их дно и стенки покрываются смолой, пластиком, цементом, глиной.

Характеристику продуктивных растворов дать довольно сложно, так как состав их индивидуален и зависит от большого количества факторов, относящихся как к вещественному составу выщелачиваемых руд, так и к самой технологии выщелачивания. Кислотность растворов составляет от 2,1 до 3,3 ед. рН. Содержание меди от 0,75 до 2,2 г/л, содержание железа 0,2-6,6 г/л. Температура растворов от 17 до 38⁰С. Практически во всех продуктивных растворах обнаруживается присутствие клеток *At.ferrooxidans*, *At.thiooxidans* в количестве от 10⁴ до 10⁶ кл/мл в то время, как в орошающих растворах их количество составляет 10²-10³ кл/мл. Высокая активность клеток наблюдается при хорошей аэрации и оптимальной температуре 32-35⁰С.

Из продуктивных растворов медь извлекается цементацией или экстракцией. Цементация меди железом – наиболее простой метод извлечения меди из бедных растворов. Для цементации обычно используются железный скрап, железный лом, губчатое железо, железная стружка. Цементацию проводят в различных аппаратах в зависимости от типа осадителя, состава раствора и требуемой производительности. Наибольшее распространение получили желоба, конусные осадители, вращающиеся барабаны и чаны с механическим перемешиванием.

В настоящее время получил широкое распространение процесс жидкостной экстракции – электролиз. Экстракционное извлечение меди осуществляется с использованием экстрагента типа LIX 64Nc керосином.

Методом «жидкостная экстракция – электроэкстракция» (Solvent extraction – electrowinning – SX-EW) катодная медь производится в 13 странах мира, работают уже более 40 заводов мощностью от 5 до 225 тыс. т меди в год.

Практика работы предприятий, использующих этот метод, показала, что он имеет более низкие капитальные и эксплуатационные затраты по сравнению со стандартной схемой «обогащение – плавка – рафинирование». Применяемый метод извлечения меди из продуктивных растворов SX – EW позволяет получать высококачественную катодную медь (99,99% меди).

Процесс кучного выщелачивания применяется также при извлечении тонковкрапленного золота из бедных руд, когда оно бактериальным выщелачиванием вскрывается из сульфидных минералов, а затем извлекается цианированием. Интересен опыт кучного бактериально-химического выщелачивания никеля из сульфидных руд месторождения MountSholl(Австралия), содержащих 0,73% никеля и 0,87% меди, когда за 22 недели извлекается до 74% никеля [26].

7.3. Подземное выщелачивание меди

Подземному выщелачиванию или выщелачиванию на месте залегания подвергаются забалансовые руды, целики, потерянные и обрушенные породы. Процесс этот применяется значительно реже, чем кучный. Это объясняется большим количеством факторов, обусловленных горно-геологическими, гидрогеологическими и топографическими условиями залегания рудных тел.

При изучении горно-геологических условий определяются форма и пространственное размещение выщелачиваемой массы, наличие деформаций, разломов и трещин, которые приводят к сбросам и потерям выщелачивающих и продуктивных растворов. Размеры рудных тел по простиранию в глубину определяют систему подачи растворов, которая зависит также от положения уровня грунтовых вод.

Выщелачивание просачиванием применяется для раздробленной горной массы, когда растворы не затопляют ее, а проходят постепенно через нее, позволяя кислороду диффундировать к поверхности частиц, что необходимо при наличии микроорганизмов.

Затопление горной массы применяется тогда, когда нет прямого доступа к горной массе, например, в забоях небольшой мощности. При таком способе нарушается режим аэрации и значительно ухудшается обеспечение кислородом, т.е. снижается эффективность бактериальных процессов.

При разбрызгивании при помощи установок типа дождевальных, выщелачивающие растворы подаются на обнаженную поверхность руды.

Продуктивные растворы при подземном выщелачивании собираются на нижнем водонепроницаемом горизонте, откуда перекачиваются на поверхность для цементационного или экстракционного извлечения выщелачиваемого металла.

При подземном выщелачивании температура сохраняется практически в течение всего года. Даже в районах, где зима длится несколько месяцев и температура составляет всего 0°C , выщелачивание проводится успешно.

Например, при температуре воздуха – 5⁰С, температура выщелачивающих растворов составляет +2⁰С, температура продуктивных растворов составляет в течение всего года + 11⁰С. Даже при температуре зимой – 25⁰С, а летом + 15⁰С, температура в шахте составляет + 8⁰С, а растворов 6...7⁰С. От температуры выщелачивающих растворов зависит, прежде всего, процесс бактериального выщелачивания сульфидных минералов, скорость которого значительно снижается при температуре менее 10-12⁰С.

При подземном выщелачивании большое значение приобретает проницаемость и степень трещиноватости рудной массы. При достаточной естественной проницаемости растворы и воздух свободно проходят через рудное тело. При низкой степени проницаемости рудная масса подвергается дроблению, для чего применяются кумулятивные взрывы с помощью химических взрывчатых веществ. При таком дроблении размер кусков составляет 230-300 мм, что значительно повышает степень разрыхления и проницаемость рудной массы.

Схема процесса подземного выщелачивания (рис. 7.3.1) аналогична схеме процесса кучного выщелачивания. По этой схеме, подземное бактериально-химическое выщелачивание руд колчеданного типа осуществляется на участке месторождения рудного массива длиной около 200 м и шириной 40...60 м. С поверхности, до глубины 30...70 м, пробурены скважины с сеткой 10 х 10 м. На орошение рудного тела, залегающего на глубине 200 м, подаются хвостовые растворы цементационной установки, после предварительной регенерации их в специальном бактериальном прудке, имеющим размер 150 х 200 м. Под действием бактерий и кислорода закисное железо окисляется до окисного.

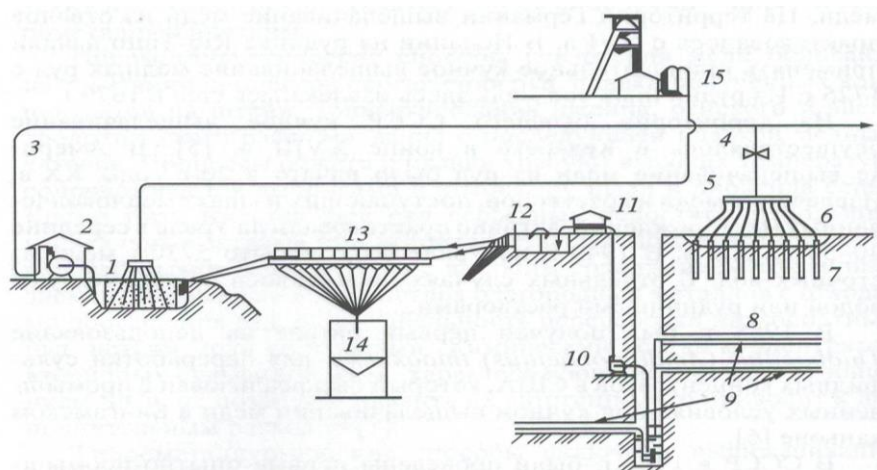


Рис. 7.3.1. Схема процесса подземного выщелачивания меди на руднике Дегтярский: 1 – аэрация рециркулирующего раствора; 2 – насосная станция; 3 – распределительный трубопровод для подачи раствора; 4 – клапан; 5 – разветвленный трубопровод; 6 – трубопровод; 7 – нагнетательные скважины; 8 – рудное тело; 9 – дренажные желоба; 10 – насос для подачи продуктивных растворов; 11 – лимниграфная установка; 12 – отстойник; 13 – желоб для осаждения; 14 – бункеры для цементной меди; 15 – компрессорная установка.

После регенерации выщелачивающие растворы, содержащие до 2 г/л Fe^{2+} , и 10^6 кл/мл бактерий *At.ferrooxidans* и имеющие pH 2,5 и температуру 13-14 $^{\circ}\text{C}$, по трубопроводу подаются на орошаемый участок, откуда по полиэтиленовым шлангам поступают в пробуренные скважины. Орошение проводится 5-7 суток, затем просушивание.

Медьсодержащие продуктивные растворы, прошедшие через рудное тело, собираются на одном из горизонтов шахты и из накопителя насосами подаются на поверхность в цементационные ванны. При наличии в выщелачиваемом растворе сульфата аммония, как питательной соли для бактерий, повышает их активность более чем в 2 раза и увеличивает их количество [27].

7.4. Биогеотехнология агитационного выщелачивания меди и других металлов

7.4.1. Биогеотехнология агитационного выщелачивания меди

Наряду с кучным выщелачиванием руд и концентратов цветных металлов разрабатываются биогеотехнологии агитационного выщелачивания.

Биогидрометаллургические процессы, основанные на выщелачивании цветных металлов из руд и концентратов в реакторах с системами перемешивания, экологически безопасны, просты в эксплуатации, характеризуются сравнительно низкими капитальными и эксплуатационными расходами.

На скорость выщелачивания меди большое влияние оказывает характеристика минерала. Халькопирит является субстратом, наиболее трудно окисляемым микроорганизмами. При проведении процесса биовыщелачивания в две стадии – химической (раствором сульфата трехвалентного железа) и биологической – эффективность может быть существенно повышена.

В работе ряда исследователей приведены результаты исследования химического выщелачивания халькопирита трехвалентным железом при рН от 1,0 до 2,5 при 50 и 65⁰С при аэрации воздухом и азотом.

В обоих температурных режимах скорость выщелачивания меди была выше (97%) при рН 1,0, чем при рН 1,8-2,5. Повышение температуры увеличивало начальную скорость выщелачивания, но из-за высокого осаждения ярозита окончательный результат был ниже. Состав газовой фазы никак не сказывался ни на окислительно-восстановительном потенциале, ни на скорости выщелачивания. Ярозит и осадки гидроксида железа не образовывались при рН 1,0. Биологическая скорость окисления железа при 35⁰ С не менялась в диапазоне рН от 0,9 до 1,5, но снижалась при рН 0,7.

Максимальная скорость окисления железа была при pH 0,9-10 г Fe^{2+} /л* ч. Результаты показали, что раствор трехвалентного железа, полученный с помощью микроорганизмов, обладал высокой выщелачивающей активностью.

Скорость биовыщелачивания халькопирита из медного концентрата пиритной руды в Испании возрастала при использовании сообщества экстремально термофильных культур при добавлении сульфата двухвалентного железа. Внесение 1,8 г/л сульфата железа в начале процесса повышало скорость биовыщелачивания. Влияние температуры на выщелачивание меди из флотационного концентрата, содержащего халькопирит и молибденит: при 70°С выщелочено 75% меди, тогда как в мезофильных условиях – только 27%.

В работе ряда исследователей процессу выщелачивания были подвергнуты медно-цинковые хвосты флотации фабрики месторождения Neves Corvo в Южной Португалии и с содержанием 0,85% меди и 0,64% цинка.

В экспериментах, проведенных в колбах, на биологической стадии исследовано влияние:

- а) - плотности пульпы (5, 10, 15, 20 г/100 мл): лучшие результаты получены при плотности пульпы 5 г/100 мл);
- б) – аэрации: отсутствие воздуха в течение 50 мин⁻¹ не оказывало существенного влияния на извлечение меди и цинка;
- в) - размера частиц (от < 0,106 до 2,0 мм): измельчение имело положительное влияние на выщелачивание цинка, более 95% цинка выщелочено из фракций с размерами частиц менее 0,5 мм.

В экспериментах, проведенных в реакторах с перемешиванием, большая аэрация и более активное перемешивание пульпы приводили к более активному выщелачиванию цинка – 92% за 500 ч против 77% за 623 ч в экспериментах в колбах. Медь также более активно выщелачивалась в этих условиях: 42% против 35%. Высокую скорость выщелачивания цинка авторы

объясняют присутствием халькопирита и пирита в хвостах флотации. Химическое и биологическое выщелачивание сфалерита (ZnS) в присутствии халькопирита (CuFeS_2) и пирита (FeS_2) идет вследствие гальванического взаимодействия. Более низкие результаты по выщелачиванию меди объясняются неполным окислением бактериями халькопирита.

На химической стадии при 70°C были проанализированы:

- а) эффект концентрации трехвалентного железа (от 8 до 12 г/л): увеличение концентрации в этом ряду не влияло на скорость процесса;
- б) значения pH (1,25 и 1,40): при обоих значениях pH без трехвалентного железа было выщелочено 26,5-28,0% меди и 45,5% цинка, в присутствии 12 г/л трехвалентного железа повышалась до 90% степень выщелачивания цинка;
- в) плотность пульпы (от 2 до 8%): скорость выщелачивания обоих металлов снижалась при повышении плотности пульпы;
- г) количество катализатора (от 0 до 1 мг серебра/г субстрата): при 70°C и 2% плотности пульпы присутствие катализатора оказывало значительный эффект – при повышении концентрации ионов серебра от 0,2 до 1,0 мг/г субстрата значительно возрастало выщелачивание меди, тогда как выщелачивание цинка снижалось;
- д) температуры (34 и 70°C): при более высокой температуре оба металла выщелачивались с большей скоростью, но при 70°C присутствие трехвалентного железа не влияло на выщелачивание меди и положительно влияло на выщелачивание цинка.

Скорость выщелачивания меди из халькопирита линейно возрастала при повышении окислительно-восстановительного потенциала от 320 до 370 мВ.

Схема биовыщелачивания двух образцов медных хвостов флотации руды Алмалыкского месторождения (Узбекистан), содержащих 0,26-0,35% меди, 0,21-0,6 г/т золота и 1,94-2,0 г/т серебра, состояла из 3 стадий. На 1-й стадии медь из окисленных минералов была выщелочена раствором серной кислоты и

сорбирована на ион-обменной смоле S-930 («Purolite», Англия). На 2-й стадии была использована ассоциация ацидофильных микроорганизмов WH-1. Медь из продуктивного раствора выделяли цементацией на железе. На этой стадии было извлечено 55,7% меди. Общее время двух стадий составило 110-120 ч при выщелачивании 92-97% меди. На 3-й стадии из твердой фазы выделяли золото и серебро методом тиосульфатного выщелачивания. При этом от 72 до 77% этих металлов переходило в раствор.

При выщелачивании меди из медеплавильных шлаков был использован биогенный раствор Fe^{3+} , содержащий серную кислоту. Раствор был получен при биоокислении $FeS_2 + S^0$ умеренно термофильной культурой *S. Thermosulfidooxidans* при 45°C. При изучении влияния условий среды (pH, плотности пульпы, температуры, начальной концентрации Fe^{3+}) на скорость процесса было показано, что повышение концентрации Fe^{3+} положительно сказывалось на выщелачивании меди и никеля и ингибировало выщелачивание цинка и железа. При pH 1,8 были получены оптимальные результаты по выщелачиванию цветных металлов при низком растворении фаялита и осаждения ярозита. За 4 ч процесса при pH 1,8, 25% плотности пульпы и 65°C в присутствии 20 г/л Fe^{3+} было выщелочено 90% меди и 85% никеля при минимальном выщелачивании железа 19%.

Показана возможность выщелачивания меди из вторичных сульфидных медных руд в присутствии ионов хлора до 6 г/л, что представляет большой интерес в связи с возможностью использования морской воды в биотехнологии. Ассоциация, устойчивая к хлору, состояла из двух штаммов – *At. thiooxidans*-подобного и *L. Ferriphilum* Sp-Cl (DSM 22399) [28].

7.4.2. Агитационное выщелачивание других металлов

В качестве главных сульфидных минералов в субстрате присутствовали пирит (25-30%), сфалерит (7-8%), пирротин (7-10%), марказит, халькопирит и др. (5-7%). Процесс биовыщелачивания проводили при 28-30°C в реакторах

при разной плотности пульпы (16,7, 28,6 и 40,0%). В качестве инокулятного штамма был использован *At. Ferrooxidans* TFI, предварительно адаптированный к 40 г/л цинка. Извлечение цинка при плотности пульпы 40% с возвратом 10% раствора из последнего реактора в первый достигала 87,12%, при концентрации ионов Zn в выщелачивающем растворе 31,4-32,4 г/л.

На фабрике компании «Kasese Cobalt C^o. Lim.» (KCCL) в Уганде перерабатывается 10,2 т/ч сульфидного концентрата, содержащего 80% пирита и 1,4% кобальта. Кобальт присутствует в виде тонкой фракции в кристаллической решетке пирита. В небольшом количестве находятся в виде сульфидов медь (0,14%) и никель (0,12%). Процесс биовыщелачивания вели при 42^oC, pH 1,4-1,5 в первых реакторах и 1,6-1,8 – в последних. Плотность пульпы 20%. Показано, что в промышленных масштабах процесс более устойчив к изменениям условий, чем в лабораторных и полупромышленных. Биовыщелачивающая экосистема более гибкая, особенно это касается состава популяции микроорганизмов. Разнообразие биосистемы и положительная селекция в биореакторах делает процесс непрерывного биовыщелачивания очень устойчивой индустриальной системой.

В рамках Европейского проекта (BioMine-FP6) разработана непрерывная биогеотехнология переработки богатого кобальтом пиритного концентрата месторождения Kasese Уганды. Показано, что увеличение температуры на 10^oC (от 35 до 45^oC) не имело большого влияния на эффективность биовыщелачивания, что было объяснено комбинацией таких факторов, как меньшая степень прикрепления микроорганизмов к поверхности пирита и меньшее образование осадка. Ограничение содержания CO₂ приводило к значительному негативному эффекту. Тем не менее, состав популяции не изменялся. В процессе доминировали представители аборигенной микрофлоры из месторождения Уганды: *L. ferriphilum* и *Sulfobacillus* sp. BRGM2.

Был исследован процесс агитационного выщелачивания цветных металлов из бедной никель-кобальт-медной сульфидной руды

месторождения в Xiangkho Country, Houaphan Province, Lao (Китай) и влияние количества добавленной серной кислоты, объема инокулята, начального pH, температуры и времени процесса биоокисления. Результаты показали высокую степень выщелачивания никеля, кобальта и меди: при 33⁰C -81,61, 80,75 и 70,97%; при 45⁰C – 83,40, 82,13 и 70,34% соответственно.

Разрабатываются биотехнологии выщелачивания марганца из хвостов обогащения руды при участии штаммов *At.ferrooxidans*, молибдена из концентрата (M_0S_2) термофильными микроорганизмами при температуре 65⁰C.

Проводятся исследования по использованию сульфатредуцирующих бактерий и продуктов их метаболизма в качестве растворителей сурьму- и оловосодержащих концентратов и для очистки промышленных стоков от ионов тяжелых металлов при использовании сероводорода биогенного происхождения [28].

Вопросы:

1. Подготовка и устройство куч и отвалов для бактериально – химического выщелачивания?
2. Перечислите основные факторы, влияющие на процесс кучного бактериального выщелачивания?
3. Каковы характерные особенности медных руд, которые наиболее благоприятны для кучного выщелачивания?
4. Какие операции включает организация технологии кучного выщелачивания?
5. Как осуществляется выбор площадки для организации кучного выщелачивания?
6. Как определяется выбор способа орошения выщелачиваемой руды?
7. Опишите схему процесса кучного выщелачивания меди из забалансовых руд?
8. Объясните преимущества и недостатки кучного метода выщелачивания?

7.5. Подземное выщелачивание урана с использованием микроорганизмов

В настоящее время в промышленных масштабах бактериальные методы выщелачивания применяются в более двадцати странах мира, на 40 предприятиях при подземном и кучном выщелачивании меди и урана из бедных и забалансовых руд, при переработке отвалов обогатительных фабрик и горнорудных предприятий. На сегодняшний день бактериально-химическими методами добывается более 20% меди и значительная часть урана (США, Канада, Мексика, Перу, Испания, Австралия, Югославия и др.). В США в 2000 году этими методами добывалось меди и урана на сумму 5 млрд. долларов.

В Узбекистане исследования по биовыщелачиванию урана проводились в рамках хоздоговорных работ: Контракт 2/20 с НГМК «Подземное выщелачивание урана с использованием микроорганизмов», Контракт 11/06 с НГМК «Проведение опытных работ по доизвлечению урана из отработанных блоков подземного выщелачивания (ПВ) рудника К с использованием бактериальных растворов» и Контракты 22/09 и 3/11 с НГМК «Проведение опытных работ по доизвлечению урана из отработанных блоков подземного выщелачивания (ПВ) с использованием бактериальных растворов» (рис. 7.5.1).

С целью изучения развития микробных сообществ на разрабатываемых месторождениях, были обследованы керны и пластовая вода из скважин месторождения Кетменчи. Установлено, что микробные экосистемы уранового месторождения представлены большим разнообразием микроорганизмов, выявлены активные ассоциации железо- серуокисляющих, бактерий, отмечено присутствие миксотрофных микроорганизмов, способных окислять тиосульфат в присутствии органических добавок.

В незначительных количествах выделялись бактерии, отнесенные к *Thiobacillus denitrificans*. В гораздо больших количествах, обнаружено

наличие органотрофов, и также выявлены микроскопические грибы (табл. 7.5.1).

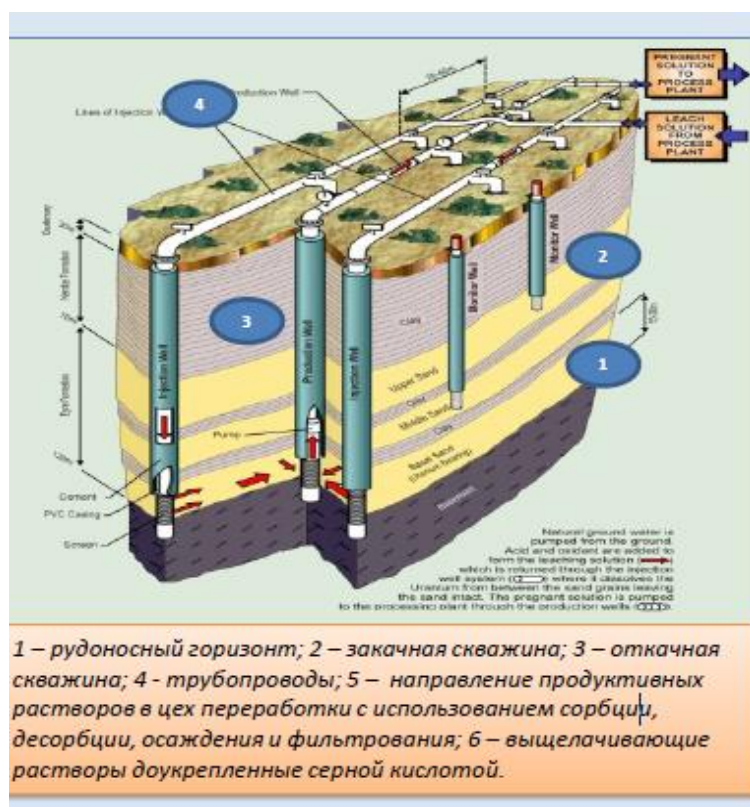


Рис. 7.5.1. Технологическая схема подземного выщелачивания урана.

Как известно, подземное выщелачивание происходит с добавлением комплексообразующих реагентов (кислых или щелочных) и окисляющих компонентов (кислорода или перекиси водорода). Изучение микробиоты всех типов выщелачивания представляет значительный интерес в связи с возникающей возможностью применения микроорганизмов в ПВ урана [29].

Проведенные исследования показали, что при подаче воздуха в откачные растворы выявилось преобладание тионовых бактерий, увеличивалось количество микроорганизмов, относящихся к олигонитрофилам, а также выделялись бактерии рода *Pseudomonas*.

При этом происходила стимуляция развития миксотрофных тионовых бактерий и гетеротрофных микроорганизмов, а также микромицетов, среди которых преобладали представители родов *Aspergillus*, *Penicillium*. В этих

растворах характерным было наличие микроорганизмов, относящихся к *T. denitrificans*.

Таблица 7.5.1.

Микробиологическое обследование кернов и пластовой воды

№ пробы	Количество микроорганизмов га различных питательных средах, кл/мл,г							
	Баал-сруда	9К	Ман-нинга	Летена	Лон-дона	Пост-гейта	Гильтая	РПА
Керн	$2,5 \times 10^2$	-	-	-	7×10^3	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10$	-
Керн	$2,5 \times 10^2$	-	-	$2,5 \times 10^2$	$2,5 \times 10^3$	-	$2,5 \times 10^2$	$3,7 \times 10^4$
Керн	-	$2,5 \times 10^3$	-	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^2$	-	-	$4,6 \times 10^5$
Керн	-	$2,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$	7×10^2	$2,5 \times 10^2$	-	-	$7,9 \times 10^5$
Пластовая вода 9	2×10^2	-	$2,5 \times 10^2$	-	7×10^3	-	$2,5 \times 10^3$	$7,8 \times 10^5$

Анализ развития микробной биоты в откачных растворах, без подачи воздуха, показал, что число микроорганизмов заметно снижалось и их количество не являлось экологически значимым.

Исследованиями на откачных растворах безреагентного выщелачивания было установлено, что при подаче кислорода воздуха в закачные скважины отмечается интенсификация выноса урана, которая сопровождается значительным увеличением роста микроорганизмов, относящихся к группе тионовых нейтрофилов и бактерий рода *Pseudomonas*(рис.7.5.2). Известно, что многие микроорганизмы продуцируют короткоцепочные органические кислоты и элемент-специфические лиганды, которые могут изменять рН и способствовать синтезу хелатов, что может привести к увеличению выщелачивания многих элементов, содержащихся в следовых количествах в рудах.

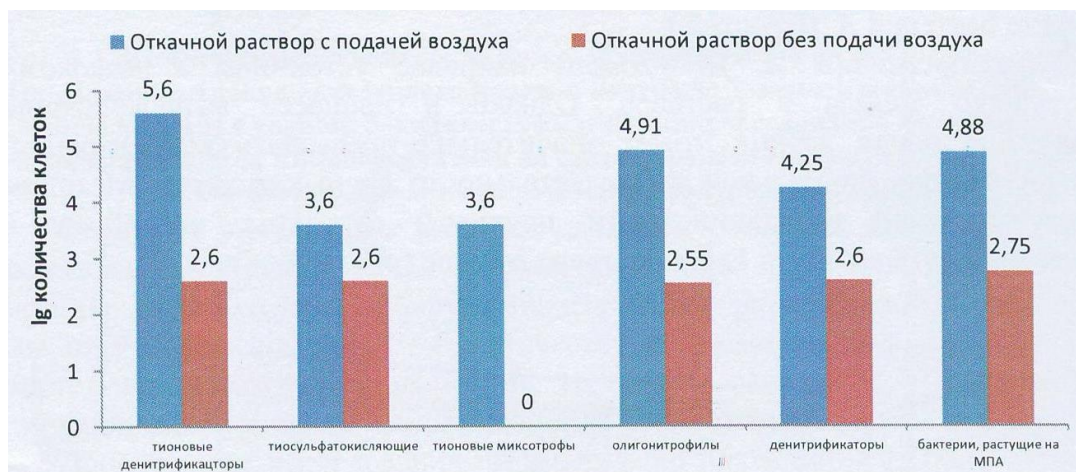


Рис. 7.5.2. Микроорганизмы откачных растворов безреагентного выщелачивания

Высвобождение урана, очевидно, объясняется продукцией пиовердиновых хелатов, которые являются типичными лигандами, продуцируемыми псевдомонадами. Интенсификация деятельности этих групп микроорганизмов может способствовать увеличению концентрации урана в растворе (рис. 7.5.3)

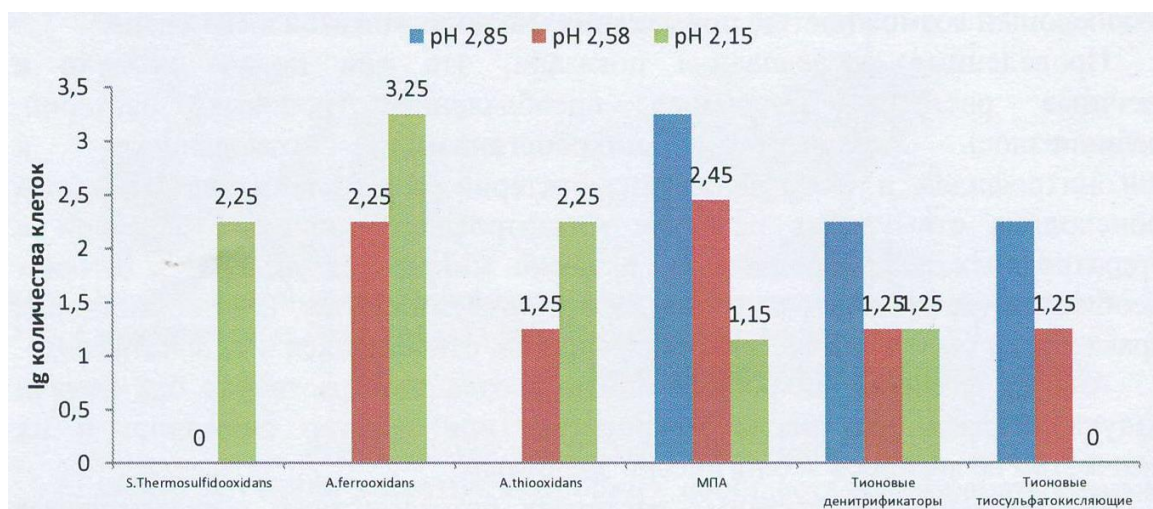


Рис. 7.5.3. Микроорганизмы откачных растворов кислотного выщелачивания

В откачных растворах кислотного подземного выщелачивания наблюдалось доминирование во всех исследуемых пробах *At. ferrooxidans*, *At. Thiooxidans* и их количественное увеличение по мере повышения кислотности растворов. Следует отметить, что в хвостовых растворах

выявлялись также микроскопические грибы, отнесенные нами к родам *Aspergillus*, *Fusarium* и *Penicillium*.

Таким образом, анализ развития микроорганизмов в откачных растворах подземного выщелачивания как безреагентного, так и кислотного, установил наличие различных микроорганизмов.

В лабораторных опытах была показана пригодность урановых руд, содержащих сульфидную серу, к выщелачиванию с использованием микроорганизмов.

Полученные результаты предварительных исследований показали целесообразность проведения исследований в модельных колонках. Анализ результатов выщелачивания показал, что извлечение урана из руды достигает 96-98% при различных временных показателях. Применение бактериальных растворов сократило период выщелачивания в разных вариантах опыта от 40 до 77 часов.

Сравнительный анализ технологических показателей процесса биовыщелачивания урана из бедных руд показывает очевидные преимущества метода бактериального выщелачивания в сравнении со слабокислотным выщелачиванием.

Положительные результаты лабораторных исследований позволили нам перейти к крупномасштабным экспериментам. Опытные работы по бактериальному выщелачиванию урана в режиме «пушпул» были проведены на промышленном участке подземного выщелачивания, где в качестве опытного участка была использована откачная скважина, выведенная из эксплуатации. Скважина была опробована, установлена кислотность пластового раствора 4,9 г/л, содержание урана 25 мг/л. Было проведено двукратное разбавление бактериального раствора перед вводом в скважину (рис.7.5.4). Общее количество жидкости, поданной в скважину, позволило продвинуть техническую воду в пласт на расстояние 0,7 м, в том числе бактериальных растворов (0,4 м³) на расстояние 0,3 м.

После двухнедельного выстаивания проведена эрлифтная откачка и опробование разбавленного пластового и бактериального растворов в течение часа. Дебет откачки в начале опробования составил 0,5-0,7 м³/час, затем 1 м³/час.

Полученные данные свидетельствуют о том, что удалось создать в пласте требуемый кислотный режим и при наличии 0,4 м³ культуральной жидкости *Acidithiobacillus ferrooxidans*, он полностью попал в пласт и позволил из отработанной откачной скважины извлечь остаточные количества урана, концентрация которого достигала в определенные промежутки времени откачки до 773 мг/л.

Полученные результаты первых опытных испытаний позволили нам перейти к опытно-промышленным испытаниям, которые проводились на отработанной, на 80% залежи. Были проведены опытные работы в варианте «пушпул», совмещенные с непрерывным режимом. Отобраны участки наиболее благоприятные для проведения работ по бактериальному выщелачиванию и начато крупномасштабное культивирование бактериальных растворов *At. Ferrooxidans* K-1.

Для проведения работ подготовлен маточный раствор исходной ассоциации микроорганизмов *At. Ferrooxidans* K-1 в количестве 550 литров. Дальнейшее приготовление бактериального раствора осуществлялось на опытной стационарной установке, изготовленный рудником «К» (рис. 7.5.5).

Питательные растворы для культивирования бактерий готовились на основе хвостовых растворов и с применением соли двухвалентного железа, а также с добавками минеральных солей K₂HPO₄, (NH₄)₂SO₄, необходимых для роста микроорганизмов.

бактерий проходило в бункере объемом 6 м³, оснащенном распределителем подачи воздуха (поз.1). Нарботанные бактериальные растворы сливались в накопительную емкость (поз.4) объемом 96 м³.

После закачки и выстаивания была начата откачка бактериальных растворов в режиме «пуш-пул» с одномоментной подачей 42 м³ бактериальных растворов в четыре закачные скважины ячейки. Дебит откачной скважины (в среднем) составлял 1,5 м³/ч.

Анализ полученных результатов по продуктивности растворов и выносу урана в раствор показывает, что максимальные концентрации урана наблюдаются на 3-10 сутки откачки (до 88 мг/л), что коррелирует по времени не только с откачкой 20 м³ бактериальных растворов, но и свидетельствует о повышении отдачи пласта в присутствии биоокислителя.

Одним из доказательств участия бактерий в повышении продуктивности растворов является рост концентрации сульфат-иона с 8,6 г/л в исходном растворе кислотного выщелачивания до 10,8 г/л в продуктивных растворах, содержащих биоокислитель. Не вызывает сомнения, что повышенные концентрации сульфат-иона образуются в процессах бактериального окисления пирита, обнаруженного в рудовмещающей зоне пластового окисления верхнесеноманских отложений.

Анализ полученных результатов исследований и опытных работ по скважине 214-02 показывает, что бактериальные растворы являются интенсификаторами процесса извлечения урана из пласта. Так, при работе скважины в режиме «пуш-пул» извлечено за 17 суток 31,9 кг урана при дебите 1,5 м³/час. В кислотном варианте при исходной концентрации урана 13 мг/л и дебите 2,5 м³/час было бы извлечено 13,2 кг, а при дебите 1,5 м³/час всего 7,95 кг урана. Следовательно, бактерий увеличивают вынос металла в 2,4 раза, а при равных дебитах в – 4 раза.

В динамическом режиме выщелачивания при внесении бактериальной культуры в закачные растворы отмечен пик выноса урана (158 мг/л) с последующей стабилизацией продуктивности растворов на уровне 40-50 мг/л, что в 3,8 раза превышает аналогичные показатели сернокислотного выщелачивания. Следует отметить, что микробиологический анализ на всех этапах опыта выявил наличие *At. ferrooxidans* в экологически значимых объемах.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность применения бактериальных растворов для доизвлечения урана из отработанных блоков ПВ. Очевидны и экономические преимущества, т.к. исключаются затраты на бурение и оснастку самих скважин и закисление рудного поля. Кроме вышеизложенных биотехнологий переработки различного рудного сырья, разработаны биотехнологии подземного выщелачивания урана, технология биовыщелачивания золота из магнитной фракции, биотехнология переработки отвалных руд месторождения Маржанбулак и биотехнология удаления железа из Ангренских каолинов.

Необходимо отметить и разработанные в Государственном предприятии «Институт минеральных ресурсов» Государственного Комитета геологии и минеральных ресурсов новые биотехнологии переработки горючих и черных сланцев, биотехнологию переработки концентратов, полученных из руд месторождения Амантайтау, технологию получения биоудобрений из отходов металлургического производства и биотехнологию получения железистоокисных пигментов.

7.6. Бактериальное выщелачивание в режиме “push-pull”

Рудоносная площадь участка Южный в районе залежей 32 и 33 отличается от других участков более глубоким залеганием урана - около 100 м. Глубины залегания промышленного ору-денения по

залежам увеличиваются с востока на запад от 330 до 465 м, породы рудовмещающей пачки характеризуются глинистостью 10-30% и содержанием CO_2 от 0,72 до 1,39% (рис. 7.6.1).

Глубина залегания уровня напорных вод 110-150 метров. Минералогия характеризуется наличием пирита. Содержание сульфидов колеблется от 0,5-1% до 5-6% , достигая 15-20% в линзовидных слоях. Коэффициент фильтрации отложений верхнего сеномана составляет около 8 м/сутки.

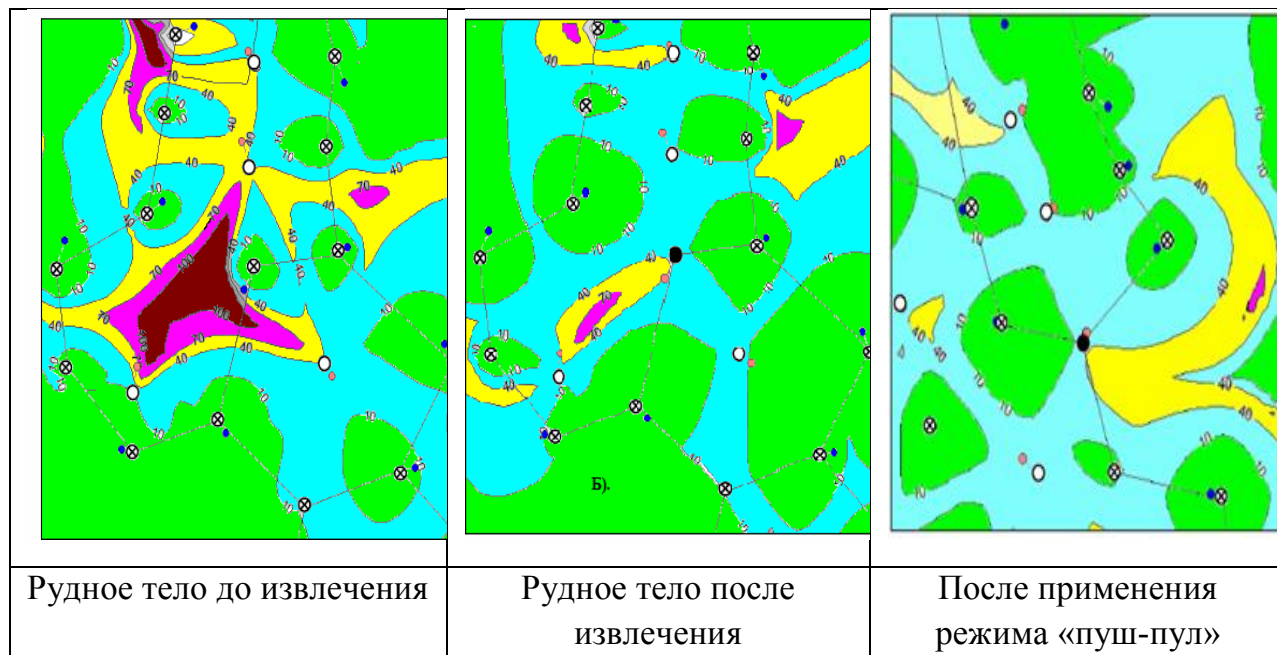


Рис. 7.6.1. Расположение рудного тела в процессе работ по извлечению урана.

Залежь 33-1-1 характеризуется следующими показателями:

- запасы в начале отработки, т - 167,6
- продуктивность, кг/м^2 - 1,9
- площадь блока, тыс. м^2 - 89,2
- количество откачных/закачных - 6/25

Схема расположения скважин на опытном участке представлена на рисунке 7.6.2.

Подготовлен маточный раствор микробной ассоциации К-1, на основе которого в крупномасштабных условиях культивирования наработаны бактериальные растворы (50 м^3) для проведения опытных работ как в режиме "push-pull" (рис. 7.6.1 и 7.6.2), так и в динамических условиях

выщелачивания. Разработаны технологическая схема и методика проведения испытаний по применению бактериальных растворов в качестве окислителя, для доизвлечения урана из отработанных блоков ПВ [30].

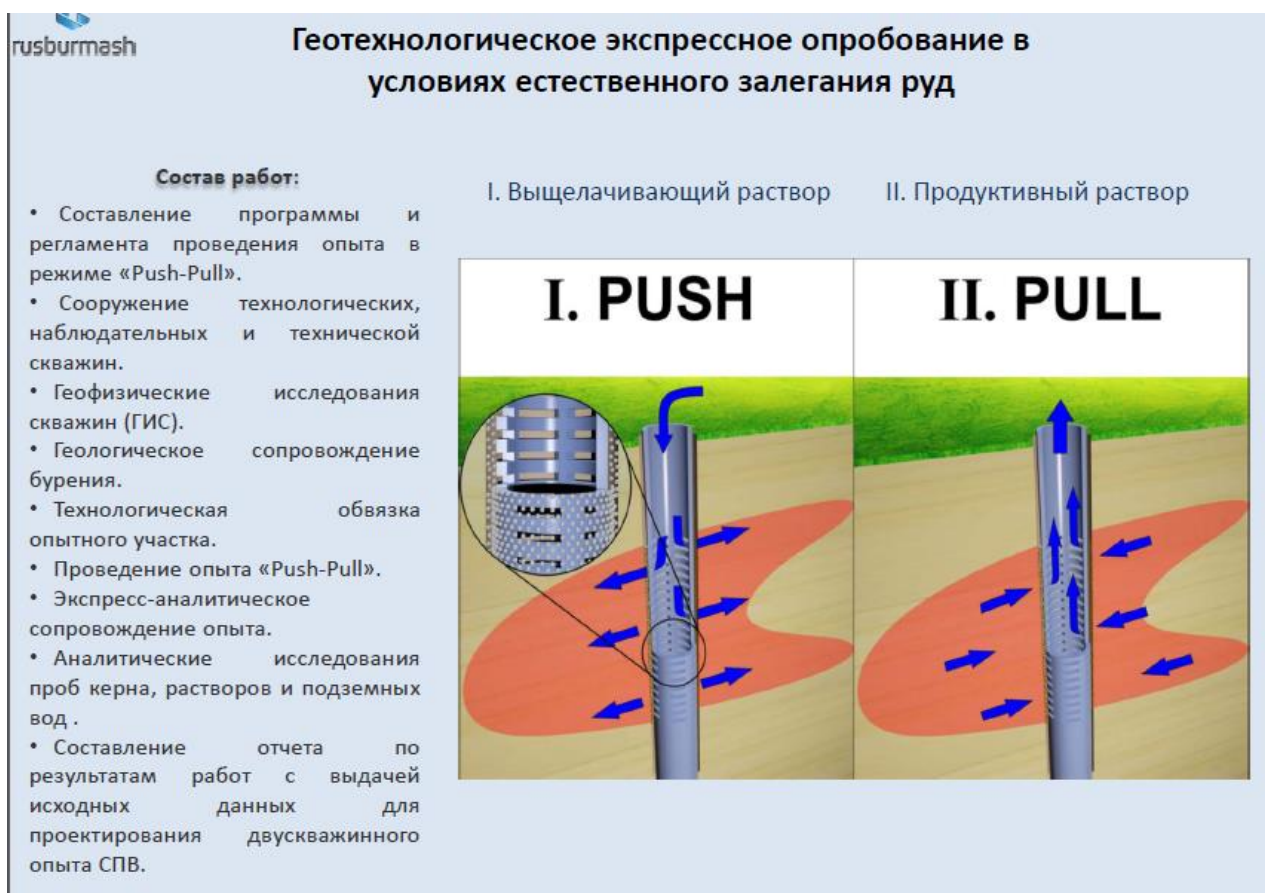


Рис.7.6.2. Технологическая схема выщелачивания в режиме «push-pull».

На основании проведенных исследований показана пригодность технологии бактериального выщелачивания для доизвлечения урана из руд данного участка.

Опытные работы позволили определить оптимальные параметры культивирования микроорганизмов в натуральных условиях при различных внешних воздействиях, оптимизировать работу установки по организации наработки бактериальных растворов непосредственно на стационарной установке, размещенной на УППР рудника «К».

Биовыщелачивание при непрерывном режиме.

При непрерывном режиме (обычный процесс подземного выщелачивания) в закачную скважину вносится подготовленный в промышленном масштабе бактериальный раствор. Процесс внесения бактериального раствора может осуществляться в дискретном или непрерывном режиме.

При работе скважин в динамическом режиме уже через 2 суток после подачи бактериальных растворов в закачные скважины, продуктивность откачиваемых растворов возросла в 2 раза. Высокая скорость фильтрационных процессов не позволила определить содержание металла, когда был самый первый и, очевидно, самый большой пик выноса металла (отмечается максимальная выявленная концентрация металла в растворе - 70 мг/л), что свидетельствует не только о повышении отдачи пласта в присутствии биологического окислителя, но и о несомненном проявлении активности бактериальных растворов. Повышенные концентрации сульфат-иона образуются в процессах бактериального окисления пирита в рудовмещающей зоне пластового отложения верхнесеноманских отложений.

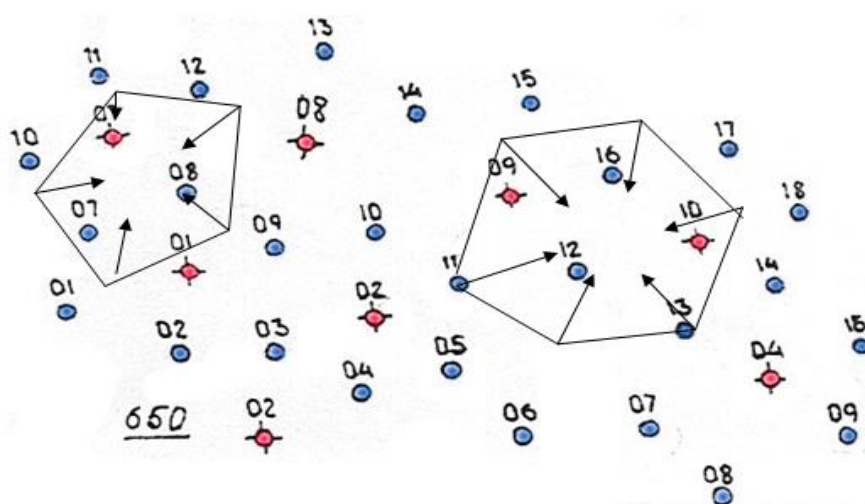


Рис. 7.6.3.
Схема
располо-
жения
скважин.
Вид сверху.

Анализ кинетики выноса металла в раствор с 21 по 36 сутки показывает некоторое уменьшение концентрации металла, и затем очередной пик на уровне 30 мг/л. Результаты экспериментов, представленные на рисунке 7.6.3

и 7.6.4 показывают, что за период опытных работ в течение 54 суток добыто 272, 808 кг урана.

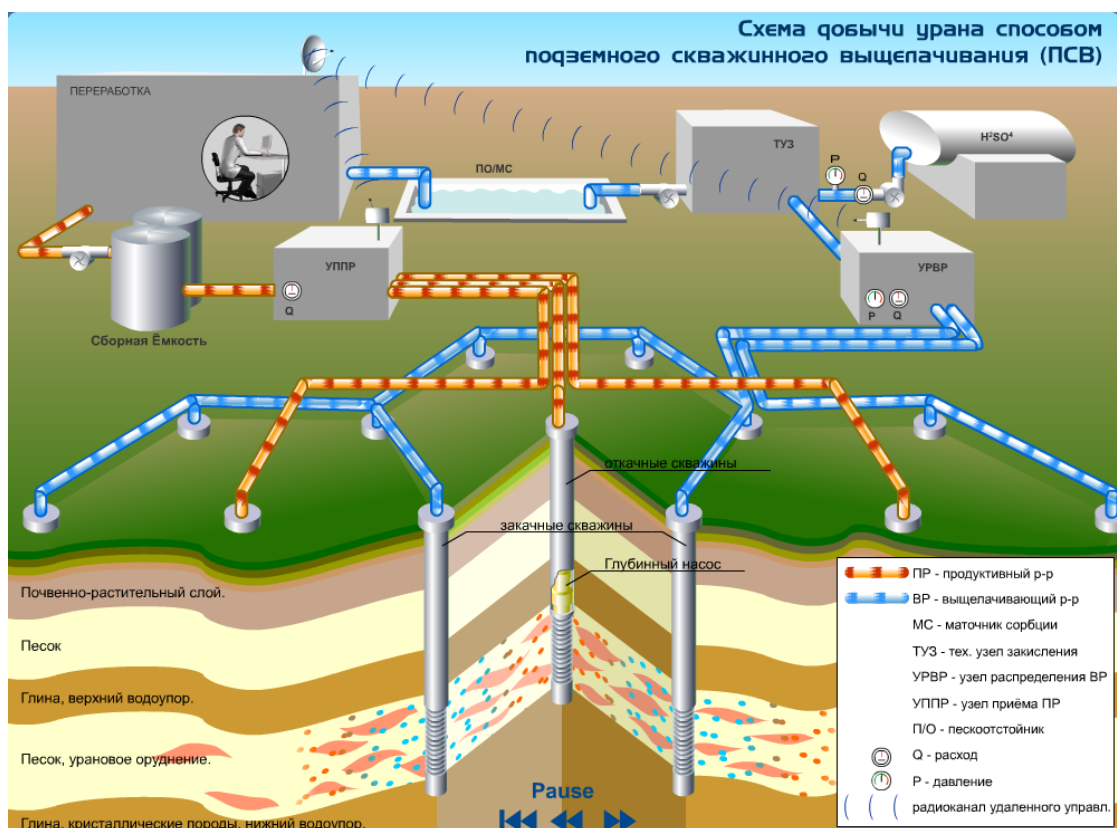


Рис. 7.6.4. Технологическая схема добычи металла в динамическом режиме.

Таким образом, применение бактериальных растворов в качестве окислителя процессов выщелачивания урана позволило интенсифицировать процесс и увеличить отдачу пласта. Внесение бактериальных растворов в количестве 5 м³ в каждую закачную скважину совмещающей "push-pull" и динамический режим позволяет увеличить выносурана в течение 2-х месяцев непрерывной эксплуатации в 2,6 раза, по сравнению с традиционным методом. В период опытных работ в течение 54 суток по скважине 654-09 добыто 272, 808 кг урана. Общая прибыль в добыче урана по этой скважине составила 167,8 кг металла. За вычетом простоя скважины в период "push-pull" добыто дополнительно 138,6 кг урана (рис. 7.6.5). Одним из благоприятных факторов, определяющих успешность применения

технологии бактериального выщелачивания, является наличие в рудовмещающей толще сульфидов железа.

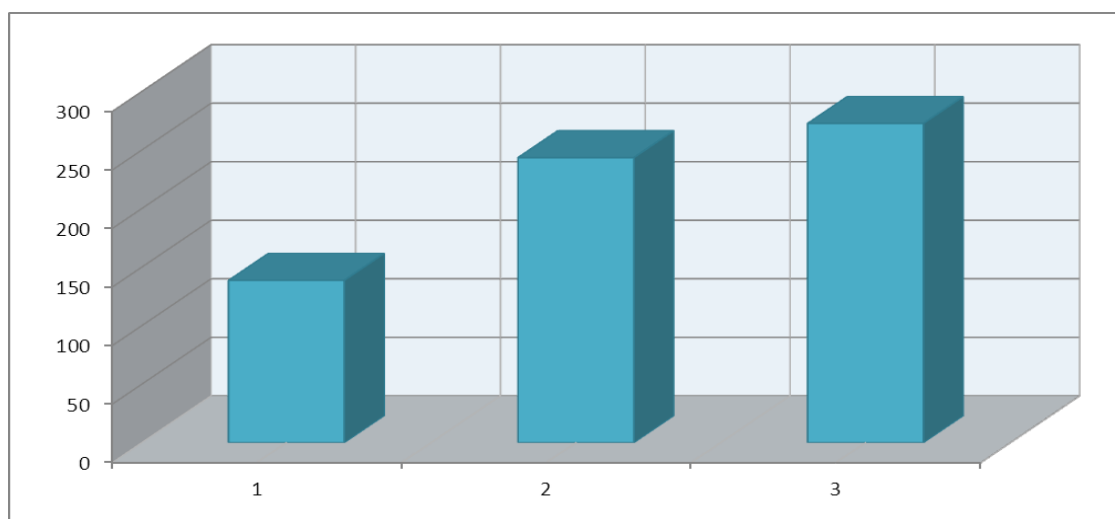


Рис. 7.6.5. Сравнительный анализ добычи металла: 1. Добыча металла при исходной концентрации; 2. Внесение бактериальных растворов с вычетом простоя в режиме "push-pull" 15 дней; 3. Внесение бактериальных растворов.

Промышленное внедрение предложенного способа позволит дополнительно получить в год с одной скважины до 800 кг металла (рис. 7.6.6).

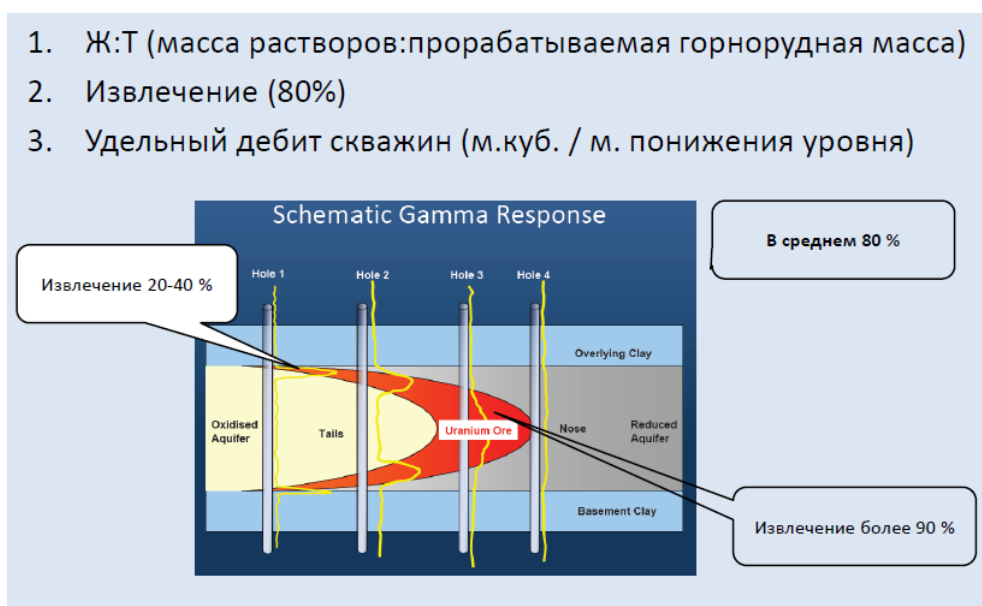


Рис. 7.6.6. Наиболее важные геотехнологические параметры для оценки экономики процесса сорбционного подземного выщелачивания.

С целью увеличения эффективности опытно-промышленных работ по доизвлечению урана из отработанных скважин с использованием бактериальных растворов рекомендуется осуществить реализацию процесса в замкнутом цикле с локальной сорбцией откачиваемых растворов [31].

Вопросы:

1. Подземное выщелачивание и его принципиальное отличие от других видов выщелачивания полезных ископаемых?
2. Разъясните ход технологии осуществления подземно- химического и бактериально- химического выщелачивания меди?
3. Опишите принципиальную схему подземного выщелачивания?
4. Выщелачивание на месте залегания руд и его принципиальное отличие от других видов выщелачивания?
5. Опишите схему установки подземного и бактериального выщелачивания?

Глава VIII

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИИ В РЕСПУБЛИКЕ УЗБЕКИСТАН

В последние годы отмечается бурное развитие геологической микробиологии, выявление широкого разнообразия рудных микроорганизмов, закономерностей распространения их в различных месторождениях, роли микроорганизмов в процессах окисления сульфидных минералов и выщелачивании цветных, благородных и редких металлов.

Научно-теоретические основы процесса взаимодействия микроорганизмов с минералами, а также имеющийся промышленный опыт применения биотехнологических методов позволили определить основные направления использования технологии бактериального выщелачивания. Это прежде всего бактериальное вскрытие золота, тонковкрапленного в сульфидные минералы, особенно в арсенопирит и пирит, удаление мышьяка как вредной примеси из золотомышьяковых концентратов и продуктов, получаемых при обогащении руд цветных и редких металлов. Этим методом можно эффективно разделять такие коллективные концентраты цветных металлов, как медно-цинковые, медно-никелевые и т.п. Предварительная бактериальная обработка минеральных продуктов и концентратов перед обогатительными, металлургическими процессами значительно интенсифицирует их и увеличивает полноту извлечения металлов. В настоящее время исследованиями процесса бактериального окисления и выщелачивания занимается более 100 научных организаций и фирм в более чем 25 странах. Построены и действуют более 40 промышленных установок бактериального вскрытия золота в следующих странах: ЮАР, Австралия, Бразилия, США, Канада, Замбия, Гана, Россия, Китай, Казахстан, Узбекистан

и др., зарегистрировано большое количество действующих опытно-промышленных установок в целом ряде стран.

Проблема переработки золотосульфидных руд и концентратов актуальна и для Республики Узбекистан, так как большинство золотосодержащих месторождений республики характеризуются упорными золотосульфидными рудами. За исключением уникального месторождения Мурунтау и некоторых отработанных месторождений (Пирмираб, Гузаксай, Каульды) практически все остальные крупные золотосодержащие месторождения, а руды таких месторождений, как Кокпатас, Даугызтау, Зармитан, Маржанбулак, Кочбулак, Амантайтау, а также мелких месторождений, как Сармич, Биран, и другие относятся к труднообогатимым золотосульфидным рудам, переработка которых классическими способами нерентабельна.

После открытия в Узбекистане таких крупных золотосульфидных месторождений, как Кокпатас, Даугызтау, Маржанбулак и Зармитан, руды которых не подвергались переработке классическими методами. В отделе биоорганической химии АН Узбекистана (ныне Институт биоорганической химии АН РУз им. академика А.С. Садыкова) в 1974 году была создана группа по микробиологическому выщелачиванию золота из труднообогатимых руд и концентратов Узбекистана. Основными заказчиками этих исследований являлись Навоийский горно-металлургический комбинат и ПО «Узбекзолото». На основании проведенных исследований и перспектив данного направления в 1979 году группа была реорганизована в первую в системе Академии Наук отраслевую лабораторию, целью которой являлась разработка экологически чистых биотехнологических методов переработки труднообогатимых золотосульфидных руд месторождений Кокпатас, Даугызтау, Маржанбулак, Мурунтау, Пирмираб, Гузаксай и Зармитан, а также отходов металлургического производства [32].

8.1. Микробные экосистемы золоторудных месторождений и хвостохранилищ золотоизвлекательных фабрик

В течение ряда лет было проведено микробиологическое обследование практически всех золоторудных месторождений Узбекистана: Кочбулак, Каульды, Кокпатас, Даугызтау, Маржанбулак, Зармитан и четырех хвостохранилищ золотоизвлекательных фабрик (ЗИФ): Ангренской, Чадакской, Маржанбулакской и Навоийского горно-металлургического комбината. В результате микробиологического обследования была дана микробиологическая характеристика обследованных месторождений Узбекистана, различающихся как по типу минерализации, так и по вещественному и минералогическому составам руд. Из полученных данных можно отметить, что микрофлора представлена широким разнообразием автотрофных и гетеротрофных микроорганизмов и мицелиальных грибов (таблица 8.1.1). Для руд с сульфидной минерализацией характерно развитие ацидофильных ассоциаций железо- и серуоокисляющих бактерий, среди выделенных автотрофных бактерий преобладали *Acidithiobacillus ferrooxidans* и *At.thiooxidans*. В рудах с кварц-карбонатной минерализацией преобладают группы тионовых миксотрофов.

Характерным для некоторых золотоносных руд является наличие гетеротрофной микрофлоры, что, по-видимому, связано с достаточно высоким содержанием органических веществ в рудах.

В основном встречаются бактерии родов *Bacillus*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*. Среди мицелиальных грибов доминирующее положение занимали представители родов *Penicillium* и *Aspergillus*.

В отличие от микрофлоры золоторудных месторождений характерным для микрофлоры хвостохранилищ ЗИФ являлось наличие практически во всех пробах роданидоокисляющих бактерий (таблица 8.1.2).

Таблица 8.1.1.

Микробиологическая характеристика золоторудных месторождений Узбекистана, кл/г, мл

Ассоциация микроорганизмов	Золотокварцевые			Золото-кварц-сульфидные			Пирит-арсенопиритные		
	Мурунтау	Пирмира б	Гузакса й	Кочбулак	Каульд ы	Маржанбула к	Зармита н	Даугызта у	Кокпата с
<i>Ацидофильные железоокисляющие</i>	-	-	-	$2,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^4$
<i>Ацидофильные серуокисляющие</i>	-	-	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$
<i>Тиосульфатокисляю- щие нейтрофилы</i>	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
<i>автотрофные</i>	$2,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^2$
<i>миксотрофные</i>	-	-	-	$6,0 \cdot 10^1$	-	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$	-	$2,5 \cdot 10^2$
<i>Нитрифицирующие</i>	$6,0 \cdot 10^1$	-	$6,0 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
<i>Аммонифицирующие</i>	$2,5 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$
<i>Сульфатредуцирующие</i>	$6,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$
<i>Денитрифицирующие</i>	$5,3 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,8 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^3$
<i>Олигонитрофилы</i>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Мицелиальные грибы</i>	$4,7 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^2$	$5,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^3$

Таблица 8.1.2.

Численность микроорганизмов в различных хвостохранилищах ЗИФ, кл/г, мл

Наименование ассоциаций микроорганизмов	Наименование хвостохранилищ				
	Чадакская ЗИФ		Ангренская ЗИФ	Маржанбулакская ЗИФ	ГМЗ-2 НГМК
	старое	новое			
Ацидофильные железоокисляющие	-	-	-	-	-
Ацидофильные серуокисляющие	-	-	-	$2,5 \cdot 10^2$	-
Тиосульфатоокисляющие нейтрофилы автотрофные	-	-	$2,5 \cdot 10^1$	-	$2,5 \cdot 10^3$
Миксотрофные	-	-	$2,5 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^1$
Роданидоокисляющие	$6,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^3$
Нитрифицирующие	$2,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^1$	-	$2,5 \cdot 10^2$
Сульфатредуцирующие	$6,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
Аммонифицирующие	$1,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$
Денитрифицирующие	$2,5 \cdot 10^5$	$2,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$
Олигонитрофилы	$3,1 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^4$	$3,5 \cdot 10^4$
Мицелиальные грибы	$5,0 \cdot 10^2$	$3,0 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$	$3,0 \cdot 10^3$	$6,0 \cdot 10^5$

При микробиологическом обследовании золоторудных месторождений и хвостохранилищ ЗИФ было выделено 157 природных ассоциаций и 35 культур тионовых бактерий. Из них, 14 культур были идентифицированы до вида. 18 гетеротрофных бактерий, относящихся к 9 родам, 25 из которых были идентифицированы до видовой принадлежности, и 74 культуры мицелиальных грибов, относящихся к 12 родам, 21 из которых идентифицированы до вида.

Таким образом, в результате микробиологического обследования были изучены закономерности распространения микроорганизмов в различных типах рудных формаций. Показано, что микробиологические процессы в рудах происходят микрозонально, и в каждой экологической нише развиваются свои ассоциации микроорганизмов. Установлена взаимосвязь между минералогическим и вещественным составами руд и развитием физиологических групп микроорганизмов [33].

8.2. Новые подходы в выделении, культивировании и хранении геохимически активных микроорганизмов

На основании выявленной взаимосвязи между минералогическим и химическим составами руд и развитием различных физиологических групп микроорганизмов, были созданы новые питательные среды, для направленного выделения геохимически активных ассоциаций бактерий. Вещественный состав рудных продуктов свидетельствует о наличии практически всех компонентов, необходимых для развития различных видов тионовых бактерий. Для выделения этой группы микроорганизмов нами созданы модифицированные среды, представляющие собой водные суспензии рудных продуктов с соотношением твердой и жидкой фазы (Т:Ж), равным 1:10, с предварительно заданным рН (2,0-3,0; 6,0-7,0; 8,0-9,0). Для выделения золоторастворяющих бактерий рудные продукты добавляли в питательные среды PWN-30 в том же соотношении твердой и жидкой фазы.

В таблице 8.2.1 обобщены результаты микробиологического обследования трех золоторудных месторождений. Приведенные данные свидетельствуют о том, что численность микроорганизмов, выделенных на разработанных нами питательных средах, не уступает, а во многих случаях, даже превышает таковую для тионовых бактерий, полученных на селективных средах.

Таблица 8.2.1.

Численность тионовых бактерий в рудах некоторых месторождений, обнаруженная на разных питательных средах, кл/г

№ ассоциации	Питательная среда	Исх. рН	Мурунтау 1	Кочбулак 2	Даугызтау 3
1.	Руда месторождения 2	2-3	$6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$
2.	Концентрат месторождения 3	2-3	-	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^3$
3.	Среда Ваксмана для <i>At. thiooxidans</i>	4	$6,0 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^4$
4.	Среда 9К для <i>At. ferrooxidans</i>	2,5	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$
5.	Концентрат месторождения 1	5-7	$1,3 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
6.	Руда месторождения 2	5-7	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^2$
7.	Среда Лондона для <i>T. intermedius</i>	6,8	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$
8.	Концентрат месторождения 1	8-9	$2,5 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^2$
9.	Среда для <i>T. perometabolis</i>	8	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$
10.	Среда Старки для <i>T. novellus</i>	8,5	$2,5 \cdot 10^1$	$6 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$

Наибольшее число микроорганизмов было выделено при использовании в качестве твердой фазы среды промпродуктов из руды того же месторождения. При варьировании значений рН удалось получить различные природные сообщества микроорганизмов с преимущественным преобладанием в них разных видов тионовых бактерий. По окислительной

активности, выделенные железooksисляющие бактерии в значительной степени превосходили ацидофильные ассоциации с *At.ferrooxidans*, полученные на средах 9К и Летена. Созданные новые питательные среды направленного выделения ацидофильных ассоциаций бактерий позволяют получить непосредственно на месторождении промышленные культуры, обладающие: во-первых, высокими адаптивными свойствами к выщелачивающим продуктам, во-вторых, повышенной окислительной активностью, и, в-третьих, устойчивостью к изменениям среды.

При выделении геохимически активных микроорганизмов на созданных питательных средах, было выявлено, что между вещественным и минералогическим составами руд и видовым составом выделенных микроорганизмов, существует тесная взаимосвязь, которая условно определена как «сродство». Существование этого явления, по-видимому, в большей степени определяет их адаптивные свойства. Кроме того, предлагаемый метод позволяет выделить активные ассоциации с заданными свойствами. Для выделения золоторастворяющих бактерий были использованы как классические питательные среды для выделения гетеротрофных бактерий, среды, разработанные французскими исследователями, так и модифицированные среды, сущность которых состоит в том, что в питательные среды добавляли золотосодержащие продукты в соотношении Т:Ж, численно равном 1:10 с предварительно заданным рН (5-7, 8-9). В качестве твердой фазы также использованы руды, концентраты и хвосты цианирования ЗИФ. Активность бактерий определяли по их способности растворять золото-порошок методом атомно-абсорбционной спектроскопии и нейтронно-активационного анализа. Все гетеротрофные микроорганизмы в той или иной степени обладают способностью растворять золото. Наиболее активными в отношении выщелачивания золота оказались различные штаммы *B. megaterium*, *B. Cereus* и *B. Subtilis*. Они были выделены практически во всех золоторудных месторождениях и хвостохранилищах ЗИФ. Следует отметить, что при

выщелачивании золота из золотокварцевой руды наибольшей активностью обладали ассоциации микроорганизмов, чем чистые культуры. Данные табл. 8.2.2 показывают, что применение разработанных сред для выделения золоторастворяющих бактерий позволили получить различные ассоциации гетеротрофных бактерий, которые обладают не только адаптивными свойствами к выщелачиваемым продуктам, но и повышенной способностью растворять золото, как на золоте-порошке, так и на золотосодержащих продуктах.

Таблица 8.2.2.

Растворение золота-порошка микроорганизмами, выделенными из различных месторождений Узбекистана и хвостохранилищ ЗИФ (выщелачивание на 10-сутки)

Наименование микроорганизма	Номер штамма	Месторождение, хвостохранилище	Растворено золота, мг/л
Artrobacter globioformis	Ч-75	Чадак	2,35
Artrobacter sp.	Д-1	Даугызтау	2,75
*Achromobacter sp.	Д-2	Даугызтау	4,75
Bacillus cereus	Д-4	Даугызтау	11,51
Bacillus cereus	А-1-3	АЗИФ	11,35
*Bacillus cereus	М-1-4	МЗИФ	14,75
Bacillus egaterium	Д-1-7	Даугызтау	15,01
Bacillus megaterium	К-1-7	Кочбулак	16,57
*Bacillus megaterium	М-17-7	Мурунтау	17,7
Bacillus megaterium	К-1-4	Кочбулак	14,45
Bacillus subtilis	М-12	МЗИФ	1,38
Bacillus subtilis	А-1	АЗИФ	2,04
*Bacillus subtilis	Д-1-1	Даугызтау	4,17
Flavobacterium devorans	Ч-13-18	Чадак	1,37
Flavobacterium devorans	К-1-5	Каульды	2,74
Mycobacterium chelonii	Д-1-3	Даугызтау	7,83
Pseudomonas fluorescens	А-5-11	АЗИФ	1,34
Pseudomonas fluorescens	М-1-17	МЗИФ	2,57
Pseudomonas fluorescens	Ч-3-5	ЧЗИФ	1,45
Pseudomonas putida	М-1-3	НГМК	1,08
Pseudomonas putida	М-3-8	НГМК	1,53
Pseudomonas putida	А-1-7	АЗИФ	2,03

* - ассоциации бактерий, выделенные на средах с добавлением рудного материала с преобладанием указанного вида.

Известно, что в состав питательных сред для золоторастворяющих бактерий входят пептон, дрожжевой экстракт и другие органические соединения, которые являются дорогостоящими и вследствие этого неприемлемы для промышленного применения. В связи с этим нами был осуществлен поиск и подбор более дешевых отходов пищевой промышленности. С этой целью были исследованы барду – отход производства пива; сыворотку – отход молочной промышленности; белкозин М – отход производства колбасной оболочки. Наиболее усвояемой оказалась среда с белкозином М, вследствие чего были проведены исследования по оптимизации ее по плану полного факторного эксперимента, основываясь на трех факторах: белкозину-М-Х1, K_2HPO_4 -Х2, $MgSO_4$ -Х3. В конечном итоге оптимальная среда для золоторастворяющих бактерий состояла (г): Белкозин М – 2,5, K_2HPO_4 – 0,25, $MgSO_4$ -0,2 на 1 л водопроводной воды. Как показали результаты ранее выполненных экспериментов, выделенные среды могут конкурировать с такими классическими средами, как дрожжевая, РWN-30 и другие, а также рекомендована для выделения и культивирования золоторастворяющих бактерий, относящихся к роду *Bacillus*. В результате проведенных исследований были отобраны наиболее перспективные ассоциации микроорганизмов. Они могут быть использованы для последующего использования их при разработке биотехнологий бактериального вскрытия золота из упорных золотомышьяковистых концентратов и выщелачивания золота из различного золотосодержащего сырья, а также сорбции благородных металлов из различных растворов и сточных вод ЗИФ. Для сохранения жизнеспособности активных культур были разработаны новые методы хранения микроорганизмов, основанные на использовании в качестве компонентов среды золоторудные продукты. При этом культуры сохраняли длительное время /в течение 3 лет/ жизнеспособность, окислительную активность, а также адаптивные свойства к золоторудным продуктам и устойчивость к ионам различных металлов.

Таким образом, были разработаны принципиально новые питательные среды для выделения, культивирования и хранения геохимически активных микроорганизмов, которые позволили, с одной стороны, получить промышленно важные ассоциации геохимически активных микроорганизмов, а с другой - сохранить их высокую геохимическую активность в течение длительного времени [34].

8.3. Взаимодействие в системе микроорганизм-среда-минерал

Изучение взаимодействия клеток с сульфидными минералами и устойчивостью бактерий к ионам различных металлов является одним из важнейших вопросов в теории микробиологического окисления и выщелачивания и имеет принципиальное для познания сложности механизмов этих явлений, а также для разработки новых методов интенсификации и управления процессами микробиологического вскрытия и выщелачивания.

Существование в природе различных форм сульфидных минералов, что объясняет предпринятый индивидуальный подход при расшифровке механизма взаимодействия бактерий с минералом на уровне электронного строения последнего. В связи с этим, были исследованы различные чистые сульфидные минералы: арсенопирит и два образца пирита из руд месторождения Зармитан, пирит из руд месторождения Маржанбулак и три образца пирита из месторождения Гузаксай. Как показали экспериментальные данные, пириты месторождения Зармитан характеризуются различным электродным потенциалом (ЭП), равным 0,590 В и 0,496 В, в то время как пириты месторождения Гузаксай однородны (446 В), а ЭП пирита из руд составляет 0,577 В. Наиболее низким ЭП характеризуется арсенопирит из руды месторождения Зармитан, его ЭП равен 0,421 В. Следовательно, в одних и тех же условиях на всем интервале

pH сернокислотного раствора он является наиболее окисляющимся, чем пирит месторождения Маржанбулак.

При исследовании бактериального окисления минералов арсенопирита (месторождение Зармитан) и пирита (месторождение Маржанбулак) под действием ацидофильной ассоциации с преобладанием *At.ferrooxidans* было экспериментально показано, что арсенопирит окисляется легче, чем пирит. Добавление закисного железа вызывает повышение окислительной активности бактерий в растворе, хотя окисление арсенопирита понижается, по-видимому, вследствие уменьшения адгезии клеток на поверхности минерала из-за наличия в растворе, более энергетически выгодного источника (таблица 8.3.1).

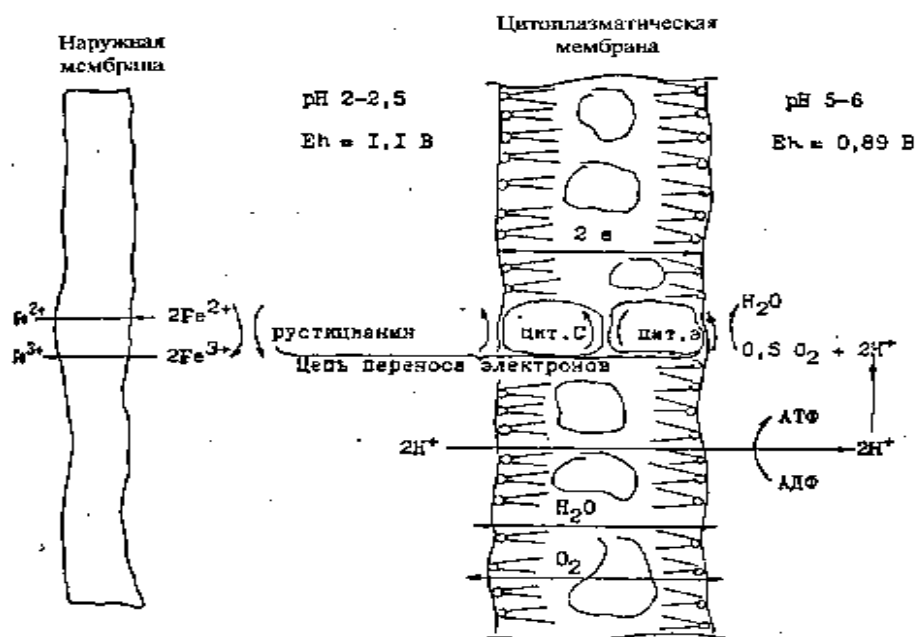


Рис. 8.3.1. Гальванический эффект взаимодействия в среде микроорганизм-минерал.

При изучении бактериального окисления минералов можно сделать вывод, что добавление пирита в систему сопровождается увеличением окислительной активности бактерий и выхода мышьяка в раствор, что свидетельствует об интенсивном коррозионном взаимодействии этих минералов в среде окисного железа при значениях pH 1,0-2,0. Причем установлено, что наиболее активно данный процесс протекает при

соотношении арсенопирита и пирита, равном 1:2 (рис. 8.3.1). Таким образом, можно заключить, что присутствие железа ингибирует вскрытие золота, а добавление пирита интенсифицирует окисление арсенопирита и увеличивает окислительную активность бактерий и выход мышьяка в раствор. Арсенопирит, имеющий более низкий ЭП, в данном случае является более легкоокисляющимся, чем пирит, и при контактировании занимает место анода. Поэтому пирит, как высокопотенциальный минерал служит дополнительным окислителем.

В процессе чанового биовыщелачивания различных золотосодержащих продуктов в жидкую фазу переходят различные металлы, которые оказывают ингибирующее действие на рост микроорганизмов. Вследствие этого одним из важнейших биотехнологических решений является создание ассоциаций бактерий устойчивых к экстремальным факторам среды, и в том числе к ионам различных металлов.

Известно, что золото и серебро являются одними из инертных металлов, для окисления которых требуется значительная затрата энергии и в то же время ионы этих металлов токсичны для многих микроорганизмов.

Были выполнены исследования по изучению влияния концентраций золота и серебра на жизнедеятельность гетеротрофных бактерий *Bacillus megaterium*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, определению границ устойчивости и дальнейшей адаптации к высоким концентрациям металлов. Было установлено, что низкие концентрации металлов (0,1 – 1,0 мг/л) оказывают стимулирующее действие на рост бактерий. При увеличении концентрации серебра от 10 до 100 мг/л количество клеток в среде снижается до 10^2 - 10^3 кл/мл у всех исследованных видов. Повышение концентрации золота в растворе также способствовало уменьшению количества жизнеспособных клеток. Наряду с этим, изменяется и содержание аминокислот в среде.

Таблица 8.3.1.

Бактериальное выщелачивание металлов из сульфидных минералов

№	Варианты	Исходные			10 суток									
		pH	Eh	Кол-во бакт. кл/мл	pH	Eh	Fe ³⁺ , г/л	Fe ²⁺ , г/л	Fe, общ, г/л	As общ, г/л,	As ⁵⁺ , г/л	As ³⁺ , г/л	ΔC г/л*час	Кол-во бактерий кл/мл
1	Арсенопирит (Зарм.) без Fe	1,95	486	2,5*10 ⁶	1,97	566	3,10	Отс.	3,10	2,09	0,96	1,23	0,4 0,2	2,5*10 ⁸
2	Арсенопирит (Зарм.) с Fe	1,95	408	2,5*10 ⁶	1,81	606	7,90	Отс.	7,90	1,37	0,74	0,63	0,7 0,7	6,0*10 ⁸
3	Арсенопирит (Зарм.) Пирит (Марж.) без Fe	1,95	525	2,5*10 ⁶	1,70	588	3,20	Отс.	3,20	1,44	1,05	0,39	0,8 0,2	6,0*10 ⁸
4	Арсенопирит (Зарм.) Пирит (Марж.) с Fe	1,95	412	2,5*10 ⁶	1,76	616	6,40	0,1	7,50	0,88	0,78	0,10	0,7 0,6	2,5*10 ⁹
5	Пирит (Марж.) без Fe	1,95	528	2,5*10 ⁶	1,66	618	2,50	0,1	2,60	0	0	0	0,6 0,5	6,0*10 ⁸
6	Пирит (Марж.) с Fe	2,03	380	2,5*10 ⁶	1,94	610	2,50	Отс.	2,50	0	0	0	0,2 0,4	6,0*10 ⁴

Так, к примеру, если в исходных культурах было обнаружено 16 внеклеточных аминокислот, то в присутствии 50 – 100 мг/л серебра из них выявлено, лишь 5 аминокислот, при заметном увеличении содержания метионина и фенилаланина (табл. 8.3.1).

В условиях повышения концентрации золота в растворе до 50 мг/л выявлялись 5 аминокислот с максимальным пиком метионина, количество же жизнеспособных клеток снижалось до 10^2 кл/мл. На основании полученных результатов исследований можно предположить, что изменение содержания аминокислот характеризует защитную реакцию микроорганизмов на токсическое действие золота и серебра.

Для изучения одновременного влияния ионов различных металлов использовали исходную культуру *B. megaterium* и штаммы, адаптированные к различным комбинациям золота и серебра (10 мг/л Au + 20 мг/л Ag и 15 мг/л Au + 15 мг/л Ag). Степень воздействия металлов оценивали по интенсивности потребления бактериями кислорода.

Выполненные в этом отношении эксперименты показали, что увеличение концентрации золота и серебра сопровождается заметным снижением дыхательной активности исходной культуры. Адаптированные штаммы, значительно устойчивы к повышенным концентрациям металлов в растворе.

Таким образом, было доказано, что ацидофильным ассоциациям автотрофных бактерий присуща высокая устойчивость к ионам железа, мышьяка и других металлов и поэтому их можно успешно использовать в биотехнологических целях.

Гетеротрофные бактерии, обладающие высокой золоторастворяющей способностью, характеризуются к тому же и высокой потенциальной устойчивостью к ионам золота и серебра. Имеются фактические основания полагать, что устойчивость золоторастворяющих бактерий к ионам металлов связана с содержанием аминокислот и белков, возможно с их биосинтезом [35].

Вопросы:

1. Опишите основы биогидрометаллургии упорных сульфидных руд?
2. Дайте характеристику новым питательным средам для культивирования микроорганизмов?
3. Объясните особенности микробных экосистем золоторудных месторождений?
4. Опишите отличительные особенности гетеротрофных микроорганизмов?
5. Почему в питательные смеси промышленных установок не добавляют соединения железа и серы?
6. Какими способами определяется белковая биомасса?
7. Дайте характеристику методу предельного разведения для косвенного учета количества клеток?
8. Каковы взаимоотношения в системе микроорганизм-среда-минерал?
9. Как получают «чистую культуру»?

8.4. Биотехнологическое вскрытие золота из упорных золотомышьяковистых концентратов Узбекистана

При разработке технологии бактериального вскрытия золота из золотомышьяковистых концентратов в работе были использованы флотационный концентрат, полученный из руд месторождения Зармитан, содержанием 16,2 % мышьяка и флотационный концентрат КД, полученный из смеси руд месторождений Кокпатас и Даугызтау, с содержанием 6,8 % мышьяка. Были испытаны 5 различных ацидофильных ассоциаций тионовых бактерий с преобладанием *A. ferrooxidans*, выделенных из месторождений Зармитан, Кокпатас и Даугызтау, в диапазоне соотношений от Т:Ж=1:5 до Т:Ж=1:50, температуре 28-32 °С, рН 1,8-2,2 и при различных условиях аэрации. По результатам наших исследований для бактериального вскрытия золота из флотоконцентрата Зармитан оптимальны: ассоциация *A.*

Ferrooxidans В-12, выделенная из руд месторождения Зармитан, температура $T=28-32\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH 1,8-2,2; Т:Ж=1:10, Т:Ж, равное 1:15; аэрация 0,2-0,4 л/сек; а для концентрата КД: ассоциация *A. ferrooxidans* Д-27, выделенная из месторождения Даугызтау, температура $T=28-32\text{ }^{\circ}\text{C}$; pH 1,8-2,2; Т:Ж=1:5 – 1:10; аэрация 0,2-0,4 л/сек. При вскрытии флотоконцентрата Зармитан в отмеченных выше оптимальных условиях концентрация бактерий через 7 суток составляла $10^7 - 10^9$ кл/мл, концентрация мышьяка 8,2-8,6 г/л, из которой 80% составляла As^{3+} , концентрация железа в растворе – 18,6 г/л, из них 16,6 г/л оказалось Fe^{3+} , активность бактерий по железу – 3,5-4,8 г/л час, Eh – 580 мВ. При вскрытии флотационного концентрата КД, при определенных нами оптимальных условиях выщелачивания, концентрация бактерий составляла через 7 суток – $10^8 - 10^9$ кл/мл, концентрация мышьяка – 4,8-5,4 г/л, концентрация железа 6,8-7,2 г/л, а активность по железу – 3,8-5,2 г/л час, Eh среды -620 мВ. Проведенные нами лабораторные эксперименты показали, что оба исследованных концентрата пригодны для бактериального выщелачивания, а эффективность процесса зависит от активности культуры, от вещественного и минералогического состава концентрата и условий выщелачивания.

Лабораторные испытания эффективности бактериального вскрытия золота из флотоконцентрата Зармитан проводили в совместных исследованиях с Институтом микробиологии РАН и Московским институтом стали и сплавов (МИСиС). Выщелачивание проводили в установке МИСиС (на протоке) и установке «БИЛАФ» Института микробиологии РАН. В работе использовали ассоциация *A. ferrooxidans* В-12. Первая серия экспериментов была проведена в МИСиС, вторая – в Институте микробиологии РАН и третья серия в Институте микробиологии АН РУз.

Выполненные лабораторные и укрупненно-лабораторные испытания бактериальной технологии показали, что в процессе бактериального вскрытия золота за 100-120 часов выщелачивается более 90% мышьяка. При этом содержание его в пачуках составляло 6-7 г/л, железа 14-18 г/л, концентрация

бактерий варьировала от 10^7 до 10^9 кл/мл, pH 1,5-2,2, Eh среды увеличился от 420 мВ до 620 мВ. При бактериальной обработке флотоконцентрата КД за 120-140 часов выщелачивается более 88% мышьяка. После бактериального вскрытия биокеки подвергали цианированию, данные которого отражены в таблице 8.4.1.

Таблица 8.4.1.

Извлечение золота методом цианирования биокеков после бактериального выщелачивания золотомышьяковистых концентратов

Образец	Содержание As в концентратах, %		Извлечение драгметаллов после цианирования, %			
			Зармитанский		КД	
	Зармитан	КД	Au	Ag	Au	Ag
Исходный концентрат	16,20	6,80	67,2	39,5	32,7	33,4
Биокек 1	1,58	0,70	89,0	66,7	83,8	57,6
Биокек 2	1,46	0,63	92,3	62,0	88,1	65,2

Результаты экспериментов по извлечению золота показали, что после бактериальной обработки извлечение его увеличивается от 67,16% до 89-92%, а серебра от 39,25% до 62-66% для флотоконцентрата Зармитан, а для флотоконцентрата КД от 32,7% до 84-88% по золоту и от 33,4 до 57,6-65,2% по серебру.

На основании проведенных исследований технологии по бактериальному вскрытию золота из золотомышьяковистых концентратов был разработан лабораторный регламент и рассчитан ожидаемый экономический эффект от внедрения данной технологии на Маржанбулакской фабрике, который по предварительным данным составил 25-30 % от прибыли в год.

Результаты проведенных лабораторных испытаний позволили разработать технологическую схему процесса биоокисления флотоконцентрата Зармитан, которая легла в основу технологического регламента и проекта первой опытно-промышленной установки производительностью 2 т/сутки.

8.5. Биотехнологические методы извлечения золота гетеротрофными микроорганизмами

При разработке извлечения золота из руд, концентратов и хвостов цианирования ЗИФ гетеротрофными микроорганизмами была использована культура *B. Megaterium* К-1-7, выделенная из руд месторождения Кочбулак и обладающая наибольшей золоторастворяющей способностью, среди имеющихся штаммов золоторастворяющих бактерий.

Проведены исследования по изучению влияния исходной величины pH среды (в интервале от 4,5 до 10,5), температуры (от 20° до 45° С), Т:Ж (от 1:3 до 1:15) и аэрации на процесс выщелачивания золота-порошка в среде PWN-30. Показано, что наиболее оптимальными для растворения золота оказались pH 7,8-8,5 и температура 25-30° С. В результате проведенных нами исследований были определены следующие основные параметры бактериального выщелачивания золота: Т = 25-30°; Т:Ж = 1:7-8; pH 7,5-8,5 и начальные условия культивирования (180 об/мин).

С целью выбора наиболее эффективных типов минерального сырья для внедрения прогрессивных технологий в золотодобывающую промышленность мы использовали руду месторождения Каульды, лежащие хвосты цианирования Ангренской золотоизвлекательной фабрики (ЗИФ) и флотоконцентрат Ангренской ЗИФ. Эксперименты по бактериальному выщелачиванию проводили на среде с белкозином М при 28-30° С, Т:Ж = 1:10, на качалке при 180 об/мин, исходной концентрации клеток *B.megaterium* К-1-7, равной 10^7 кл/мл. Результаты лабораторных исследований технологии биовыщелачивания золота с использованием *B.megaterium* К-1-7, показали, что наибольшая численность бактерий имеет место на 5-8-е сутки выщелачивания. Причем число клеток в пульпе с хвостами цианирования достигало $2,5 \cdot 10^7$ кл/мл, в то время как на руде и концентрате - $6 \cdot 10^9$ кл/мл и $2,5 \cdot 10^7$ кл/мл, соответственно. Наиболее интенсивное растворение золота мы отмечали на 9-12-е сутки, т.е. в период

снижения развития клеток. Выщелачивание золота из концентратов, руд и хвостов цианирования ЗИФ на 15-е сутки по нашим данным составляет 34-35 %, 48-54 % и 80-82 %, соответственно. Следует отметить, что наряду с золотом в растворах в значительной концентрации обнаруживается и серебро, процент выщелачивания которого составляет 29-36 %, 34-48 % и 53-58 % из исследуемых продуктов соответственно.

Как явствует из данных проведенных экспериментов, наиболее благоприятным продуктом для бактериального воздействия оказываются отвальные хвосты цианирования. К тому же они являются экономически выгодным сырьем, так как не требуют дополнительного измельчения и содержат достаточное количество органических веществ. В связи с этим дальнейшие испытания биотехнологии выщелачивания золота мы проводили на различных хвостах цианирования ЗИФ.

Серия укрупненных лабораторных испытаний была проведена на отвальных хвостах Ангренской (Au - 1,76 г/т) и Чадакской (Au - 1,1 г/т) ЗИФ. Был выбран следующий режим испытаний: питательная среда с белкозином М, рН 8,0-8,5, Т - 28-30° С, Т:Ж = 1:7,5, аэрация 8,5 л/мин, смена растворов каждые 5 дней. Опыты проводились в ферментерах с рабочей емкостью 10 л. Исследования показали, что выщелачивание золота составило 62-82 %, а серебра 47-52 %. После бактериального выщелачивания золота из жидкой фазы нами было извлечено и получено методом пробирного анализа 142,2 мг «бактериального» золота. Результаты проведенных исследований по бактериальному выщелачиванию золота гетеротрофными микроорганизмами позволили разработать технологический регламент выщелачивания золота и рекомендовать его для переработки руд и хвостов цианирования ЗИФ.

Опытно-промышленные испытания по бактериальному выщелачиванию проводили с использованием руды месторождения Каульды (77 г/т золота), в ферментерах общим объемом 14,8 м³ и рабочей емкостью 6,0 м³ в следующем режиме: культура *B. megaterium* К-1-7, среда – дрожжевая (опытные варианты), среда с белкозином М (опытные варианты) и

контрольные варианты без бактерий, рН среды 7,8-8,5, аэрация аэролифтом 2 м³/мин, Т:Ж=1:10. Испытания проводили в течение 30 дней, каждые 10 дней производили смену растворов. Количество извлеченного золота составило в опытных вариантах - 30,8 %, в экспериментальных – 45,6 %.

Золотосодержащие растворы бактериального выщелачивания после отстаивания в течение 10 часов сливали в лотки, в которых культивировали микроводоросли *Chlorella vulgaris* с целью извлечения благородных металлов методом биосорбции. На 5 сутки было сорбировано 87 % золота, а сухая биомасса микроводорослей содержала золото в количестве 18-24 г/т.

Таким образом, была показана принципиальная возможность, использования гетеротрофных микроорганизмов для извлечения золота из золотосодержащих руд и хвостов цианирования ЗИФ [36].

Вопросы:

1. Опишите механизм растворения золота гетеротрофными микроорганизмами?
2. С какой целью осуществляется смешивание разных видов концентратов?
3. Каким образом осуществляется вскрытие золота из упорных золотомышьяковых руд и концентратов?
4. Для чего производится вскрытие пульпы после цианирования кека?
5. От каких факторов зависит изменение состава мышьяка в рудах и концентратах?

Глава IX

ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД И ХВОСТОХРАНИЛИЩ ПРЕДПРИЯТИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРООРГАНИЗМОВ

9.1. Характеристика сточных вод

С развитием и интенсификацией промышленной и сельскохозяйственной деятельности в XX веке стали ощущаться пределы естественной продуктивности биосферы, – истощаются природные ресурсы, источники энергии, все более ощущается дефицит пищи, чистой воды и воздуха. Загрязнение окружающей среды во многих регионах достигло критического предела. Во многом все эти проблемы порождены научно-техническим прогрессом общества и должны решаться также с использованием новейших достижений.

Подсчитано, что за последние 100 лет промышленность выбросила в окружающую среду миллионы тонн ртути, мышьяка, никеля, кобальта, цинка и других веществ. Промышленные сточные воды настолько разнообразные по своему составу, что в каждом конкретном случае требуют индивидуальных способов очистки. Основные трудности здесь связаны с наличием соединений, не поддающихся переработке. Эту проблему удастся решить, используя микроорганизмы, которые приобрели способность разрушать такие соединения.

Одной из актуальных проблем современности является охрана окружающей среды. Вопросы очистки, обезвреживания и утилизации сточных вод промышленных предприятий являются неотъемлемой частью проблемы охраны окружающей среды.

Во всех промышленно развитых странах основными источниками загрязнения природных водоемов являются бытовые, производственные

(промышленные) и атмосферные сточные воды (рис.9.1.1).

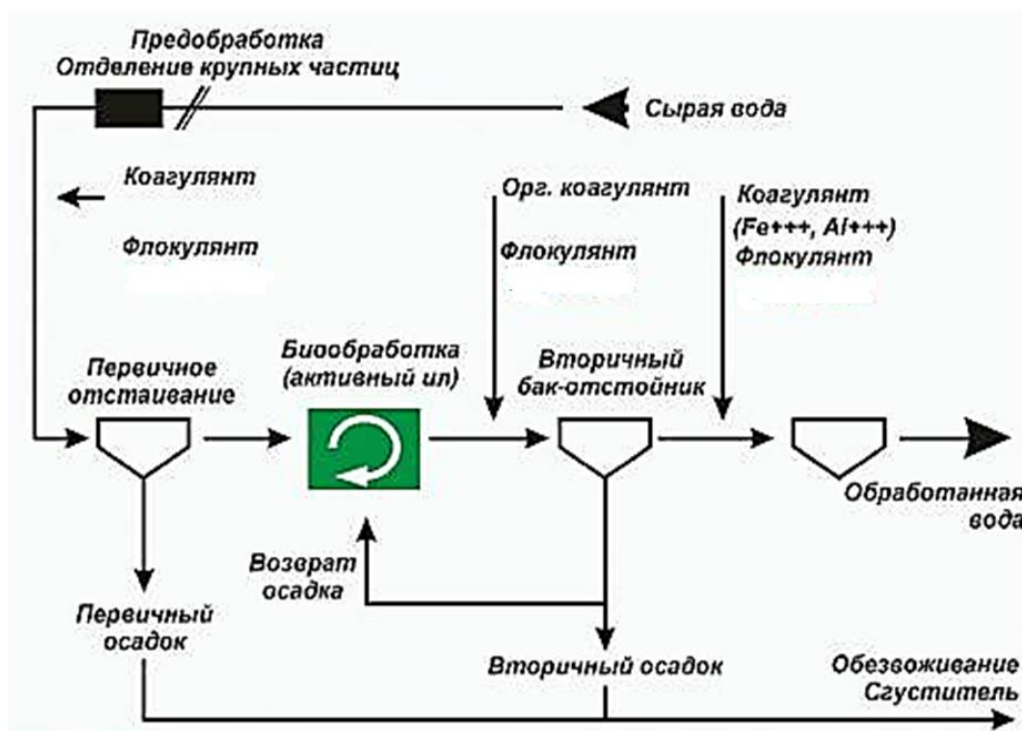


Рис. 9.1.1. Технологическая схема переработки городских сточных вод.

Ежегодный водозабор из природных источников на хозяйственно-бытовые нужды во всем мире составляет 3,5 тыс. км³, а объем воды, загрязняемой промышленно-бытовыми стоками, равен 6 тыс. км³, ведь 1 м³ промышленно-бытового стока загрязняет 12—15 м³ чистой воды, а 1 м³ нефти — до 1 млн. м³.

Промышленные сточные воды загрязняют природные воды значительно больше, чем бытовые. Предприятия цветной металлургии и, в частности, обогатительные фабрики являются предприятиями с большим расходом воды и большим количеством сточных вод. Расход технологической воды в технологических циклах и операциях колеблется от 2,5 до 6 м³ на тонну перерабатываемой руды. Очистка сточных вод — это система методов, вызывающих разрушение или удаление из них присутствующих веществ, а также патогенных микроорганизмов. В процессах естественного самоочищения водоемов, в большинстве случаев поступающие со

стоками вещества подвергаются разрушению. В ходе этого процесса структура, свойства и концентрации веществ изменяются во времени и пространстве. В результате вода приобретает исходные свойства. Таким образом, водоемы в определенных пределах играют роль природного очистного сооружения. Поэтому были разработаны следующие методы переработки сточных вод в таблице 9.1.1.

Таблица 9.1.1.

Методы переработки сточных вод.

Механические					Химические				Физико-химические						Физические			Биохимические										
Отстаивание	Очистка в гидроциклонах	Центрифугование	Фильтрация	Микрофильтрация	Окисление	Восстановление	Нейтрализация	Осаждение	Комплексообразование	Флокуляция, коагуляция	Флотация, электрофлотация	Ионообмен, сорбция	Экстракция	Дистилляция, вымораживание	Электро-, гальванокоагуляция	Мембранный электролиз	Электролиз	Ультра-, нанофильтрация	Магнитная обработка	Ультразвуковая обработка	Вибрация	Электромагнитная обработка	Ионизирующее облучение	Поля фильтрации	Биологические пруды	Аэротенки	Биофильтры	Окислительные каналы

Сточные воды обогатительных фабрик кроме нерастворимых грубо- и тонкодисперсных частиц содержат различные органические и неорганические флотационные реагенты, применяемые при флотации руд, ионы тяжелых металлов и различные комплексы высокотоксичных веществ.

Таблица 9.1.2.

Характеристика сточных вод.

№ п.п.	Показатели	Категория воды		
		I	II	III
1	pH	6,5-8,5	6,0-8,5	5,5-9,0
2	Окисляемость по KMnO_4 , мг O_2 /л	10	15	25
3	Содержание, мг/л:	20	30	50
4	Грубодисперсные вещества	500	800	1200
5	Сухой остаток нерастворимых веществ	200	300	400
6	Хлориды	150	200	300
7	Сульфаты	150	250	300
8	Кальций	50	100	200

9	Магний	0,5	1,0	1,5
10	Железо общее	0,1	0,3	0,8
11	Марганец	0,01	0,02	0,1
12	Цианиды	0,1	0,1	0,1
13	Свинец	0,05	0,02	0,5
14	Мышьяк	0,01	0,1	3,0
15	Медь	0,005	0,01	0,02
16	Ртуть	0,01	0,1	0,1
17	Цинк	1,0	1,0	1,0
18	Фториды	4,0	4,0	4,0
19	Барий	0,3	0,3	0,3
20	Газы	0,3	0,3	0,3
21	Нефть и нефтепродукты			

Содержание различных компонентов в сточных водах, сбрасываемых в водоемы, не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК). В табл. 9.1.2 приведена классификация поверхностных вод в зависимости от ПДК вредных веществ и назначения воды для стран СНГ. Однако большинство параметров сточных вод обогатительных фабрик превышают нормы, допустимые для вод III категории.

Разработка методов очистки сточных вод, с прекращением их сброса в открытые водоемы, является одной из основных тенденций в мировой обогатительной практике, так как повторное использование в технологических процессах очищенных сточных вод (оборотное водоснабжение) позволит значительно уменьшить степень загрязнения окружающей среды.

9.2. Микробиологические способы очистки сточных вод

Под действием микроорганизмов и других факторов происходит минерализация органических загрязнений (нафтяных кислот, битума, смазок, сульфокислот и т. п.). Метод основан на способности некоторых видов микроорганизмов, использовать в процессе жизнедеятельности различные

растворенные органические соединения и не окисленные минеральные соединения, например, аммиак, сероводород, нитриты и т. п.

Биохимическую очистку можно разделить на две стадии, протекающие одновременно, но с различной скоростью: адсорбцию из сточных вод тонкодисперсных и растворимых примесей органических и неорганических веществ поверхностью тела микроорганизмов и разрушение адсорбированных веществ внутри клетки микроорганизмов, при протекающих в ней биохимических процессах (окисление, восстановление). Обе стадии могут происходить как в аэробных, так и анаэробных условиях.

Биохимическая очистка производственных сточных вод обогатительных фабрик и гидрометаллургических заводов, при их большом ежесуточном и ежегодном объеме технически осуществима в прудах-окислителях, где при выдерживании этих вод через определенное время происходит их естественная очистка под действием микроорганизмов (рис.9.2.1).



Рис. 9.2.1.
Устройство смесителя-окислителя или аэротенка.

Биологическое окисление в прудах осуществляется множеством различных бактерий от простейших до высокоорганизованных, которые связаны между собой сложными взаимоотношениями. Количество бактерий в прудах зависит от количества и вида органических и неорганических веществ, в стоках и может составлять от ста до тысячи кл на 1 г сухой биомассы. Число родов бактерий может составлять 5 - 10, а видов до нескольких десятков и даже сотен.

Очистные сооружения в зависимости от условий их работы и характера стоков заселяются как гетеротрофными, так и автотрофными микроорганизмами. Микроорганизмы, выделенные из воды и донных отложений, являются в основном представителями *Bacterium liquefaciens*, *Bacterium album*, *Pseudomonas fluorescens* и *Bacillus brevis*. Около 50—80 % бактерий, присутствующих в илах, относятся к *Pseudomonas*, которые способны окислять более 20 типов органических веществ. Микроорганизмы *Bacterium* хорошо усваивают нефтепродукты и фенолы, находящиеся в сточных водах. Углеводы, фенолы и спирты окисляются микроорганизмами рода *Bacillus*. Из серобактерий в илах присутствуют *Thiobacterium* и *Thiotrix*, которые способны окислять сульфиды, гипосульфиды и сероводород.

Основными условиями, определяющими полноту осаждения тяжелых цветных металлов при биохимической очистке, являются химический состав органических веществ, вырабатываемых микроорганизмами и насыщенность среды кислородом.

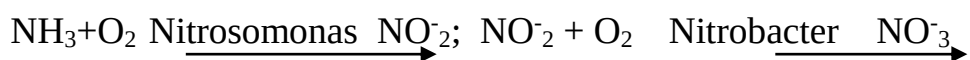
В анаэробной зоне при микробиологическом разложении органических веществ образуются низкомолекулярные органические кислоты, спирты, эфиры и другие промежуточные продукты обмена, которые с ионами тяжелых металлов образуют водорастворимые комплексы.

В аэробных процессах медь не осаждается, а накапливается в растворе в виде растворимых соединений с продуктами метаболизма микроорганизмов. Присутствие в стоках обогатительных фабрик комплексных цианидов металлов вызывает необходимость очистки не только от металлов, но и от цианидов, содержание которых может достигать в зимнее время 10 – 11 мг/л, что значительно превышает ПДК.

Процесс очистки состоит из двух стадий: взаимодействия отстаившихся стоков с воздухом и частицами активного ила в аэротенке в течение определенного времени, которое колеблется от 4 до 24 ч в зависимости от вида сточных вод, требуемой глубины очистки и типа процесса, и отделения очищенной жидкости от частиц активного ила в

отстойники. Из отстойников удаляют большую часть свободной от твердых частиц надильной жидкости, а активный ил возвращает в аэротенк. Таким образом, весь процесс может быть представлен как непрерывная ферментация с подачей твердого сырья (рис. 9.2.3).

Выделены три основные группы бактерии в активном иле: углеродоокисляющие флокулообразующие бактерии, углеродоокисляющие нитчатые бактерии, бактерии - нитрификаторы. Флокулообразователи необходимы не только для деградации БПК, но и для образования стабильных флокул, которые способны быстро осаждаться с образованием плотного ила в отстойнике. Нитрификаторы (*Nitrosomonas* и *Nitrobacter*) превращают аммонийный азот в нитраты:



Нитчатые бактерии представляют собой до некоторой степени аномалию. Известно, что они образуют скелет, вокруг которого формируются флокулы и являются источником двух специфических проблем: плохого осаждения и образования устойчивой пены.

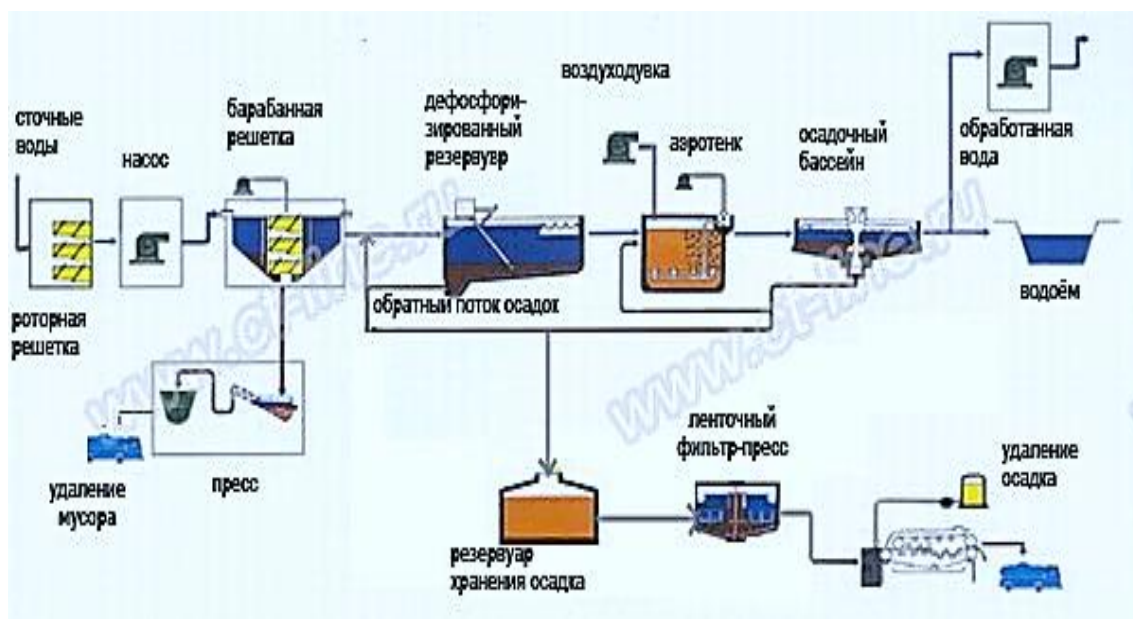


Рис. 9.2.3. Технологическая схема станции аэрации по очистке сточных вод.

Применительно к илу термин “активный” значит, что биомасса:

- а) представляет собой микрофлору, содержащую все ферментные системы, необходимые для деградации загрязнений, которые следует удалить;
- б) имеет поверхность с сильной адсорбционной способностью;
- в) способна образовывать стабильные флокулы, которые легко осаждаются при отстаивании.

Наиболее важный из них – нагрузка по органическому веществу (НОВ) на ил, так как она определяет тип процесса и время пребывания в аппарате

$$P = BG / (MV) = B / (M \tilde{t}_a)$$

где, P-нагрузка по органическому веществу, кг биохимическая потребность в кислороде (БПК)/(кг ВЧИС сут); B-БПК, г/л; G-расход, м³/сут; M- взвешенные частицы иловой смеси (ВЧИС), г/л; V-объем аэротенка, м³; $\tilde{t}_a$ –время пребывания раствора в аппарате, сут.

Существуют три основных типа процесса очистки: быстрая (НОВ = 0,5-5,0), стандартная (НОВ = 0,25-0,45) и продленная (НОВ = 0,05-0,2) аэрация. Быстрые процессы используют в специальных случаях или для частичной очистки стоков. Поэтому обычно выбирают процесс с параметрами в области между стандартной и быстрой аэрацией.

Крупномасштабные аэрационные системы часто называют окислительными каналами. Это простые по конструкции длинные каналы, в которых аэрация и циркуляция содержимого осуществляются одновременно горизонтально установленными поверхностными аэраторами.

Вопросы:

1. Какие предельно - допустимые концентрации регламентируются на токсичные соединения в сточных и природных водах?
2. Перечислите основные применяемые методы очистки сточных вод?

3. Какие микроорганизмы обитают в хвостохранилищах гидрометаллургических заводов?
4. Какова роль воздействия микроорганизмов в техногенных отходах?
5. На какие стадии делится биохимическая очистка сточных вод?
6. Каково воздействие различных микроорганизмов на компоненты сточных вод?
7. Перечислите основные методы очистки сточных вод от цианидов?
8. Напишите реакцию микробиологического разрушения цианидов?
9. Приведите примеры основных способов интенсификации процесса очистки сточных вод обогатительных фабрик?

9.3. Характеристика и свойства микрофлоры активного ила станции биохимической очистки

Бионаселение активного ила и биопленки представлено микроорганизмами разных систематических групп – бактерий, простейших, грибов, водорослей, многоклеточными животными, червями, личинками и др. Количество бактерий в активном иле составляет от 10^8 до 10^{14} на 1 г сухого вещества.

Состав бактериального населения зависит от состава обрабатываемой воды и от условий, в которых осуществляется процесс очистки.

К числу самых распространенных бактерий относятся псевдомонады (50-88%) всего бактериального населения. В активном иле присутствуют аммонифицирующие, целлюлозоразрушающие, жирорасщепляющие, нитрифицирующие бактерии. В илах биокислителей развиваются микроорганизмы всех трех температурных групп (психрофильные, мезофильные, термофильные). В условиях достаточной концентрации кислорода в активном иле преобладают аэробы, но распространены и факультативные анаэробы. Практически всегда присутствуют актиномицеты,

обнаруживаются грибы и дрожжи. Из животного населения - простейшие, которые представлены 2 типами-инфузориями и саргомастигофарами.

Функции простейших: питаюсь бактериями, они регулируют численность их, выполняют санитарную функцию, поедая сапрофитные и патогенные микроорганизмы, они осветляют воду (рис. 9.3.1).



Рис. 9.3.1. Трофическая пирамида пищевой цепи в активном иле.

Микрофлора активного ила более чутко, чем бактерии реагирует на любые нарушения технологического режима, служит индикатором процессов очистки воды в биокислителях. В аэротенках встречаются более 100 видов микрофауны.

При аэрировании сточной воды, прежде всего начинают размножаться амёбы и жгутиковые простейшие. В фазе логарифмического роста бактерий из воды извлекается основное количество загрязнений. По мере перехода бактерий в стадию - эндогенного дыхания образуются хлопья активного ила. Так при численности бактерии 2×10^{14} в 1 м^3 аэротенка (анаэробы составляют 0, 01%), то в биофильтре, содержится 1×10^{12} клеток в 1 м^3 объема, из них анаэробы составляют 28,8%. Объясняется это тем, что концентрация кислорода изменяется как по высоте биофильтра, так и по толщине слоя биопленки, покрывающей загрузочный материал. Основная часть бактерий

сосредоточена в биопленке в верхнем слое глубиной до 0,5 м. Здесь интенсивно размножаются грибы, нитчатые бактерии, жгутиковые. Чрезмерное развитие грибов и нитчатых бактерий ухудшают условия аэрации. Поверхность биофильтра часто покрывается слоем водорослей. В их присутствии бактерии легче усваивают трудноокисляемые вещества. В верхней зоне прирост биомассы самый большой при малом видовом разнообразии. В средней зоне биофильтра за счет снижения количества питательных веществ уменьшается численность гетеротрофов-грибов и бактерий. Разнообразие м/организмов больше, чем в верхнем слое. Нижняя зона биофильтра характеризуется большим видовым разнообразием организмов при малой численности и биомассе.

Структура не очищенного стока представлена следующими типами загрязнений:

- биологическая группа, образованная патогенной микрофлорой антропогенного и животноводческого происхождения;
- тепловая группа, подразумевающая сбросы горячих вод, снижающих растворимость кислорода в воде;
- химическая составляющая, сформированная пестицидами, гербицидами, минеральными и органическими удобрениями, отходами промышленных предприятий (поступают с осадками), реагентами типа антиобледенителей.

Также отдельно стоит выделить группу синтетических поверхностно-активных веществ, формирующих на поверхности воды пленку, препятствующую нормальному газообмену и увеличивающую долю анаэробных организмов в воде. Сюда относятся различные моющие средства: стиральные порошки, мыло, шампуни и тому подобное. К пленкообразователям относят также нефтепродукты (попадание в воду 12 г нефти способно сделать непригодной 1 тонну воды).

Состав активного ила образован сапрозойными бактериями, голозойными простейшими и другими гетеротрофными микроорганизмами. Первые, представленные бактериями в форме палочек, кокков, нитей или

спиралей, способны улавливать растворенные в воде питательные вещества всей поверхностью тела. Вторые и третьи являются хищниками по отношению к первым, для целей захвата пищи у них есть специальные органоиды. Сюда относятся планктонные виды: жгутиковые, саркодовые, амёбы, мельчайшие паукообразные, брюхоресничные черви и коловратки. В процентном соотношении бактерии составляют порядка 90-95% от всей биомассы активного ила, на долю более сложных организмов приходится около 5-10%.

На начальных этапах очистки происходит флокуляция (хлопьеобразование), в результате чего сток теряет до 75 % загрязняющей органики буквально за 6 часов. Ответственные за этот процесс бактерии более простые компоненты стока поглощают путем диффузии. Расщепление более сложных веществ до более простых (например, перевод полимерных цепочек органики в отдельные структурные единицы) происходит за счет выделения в среду экзоферментов, выступающих катализаторами таких реакций. Визуально это явление выражается в формировании полупрозрачных быстрооседающих гранул или хлопьев, где частицы скреплены между собой полисахаридным гелем. Способность ила к оседанию является критерием его качества.

Размер флокул (слипшихся агрегатов из бактерий, их колоний и клеящего вещества) невелик и составляет порядка 53–212 мкм. Хлопья выступают отличным субстратом для жизнедеятельности голозойных простейших и более сложных организмов активного ила. Поглощая флокулы, эта часть микрофлоры способствует осветлению сточных вод и осаждению самого ила. Внутриклеточное переваривание разлагающейся органики происходит за счет активности эндоферментов, осуществляющих окисление углерода, фосфора, серы, а также перевод аммиака в азотистую и далее азотную кислоты (реакции нитрификации).

Потребность в кислороде на разных этапах биологической очистки варьирует. Так для максимальной эффективности этапа абсорбции наиболее

легкоразлагающихся компонентов стока требуется высокое содержание кислорода, на стадии флокуляции в системе уже присутствуют излишки растворенного кислорода, в момент эндогенного расщепления количество этого элемента вновь снижается.

Какие именно виды микроорганизмов населяют станцию биологической очистки сточных вод, определяется в первую очередь составом самого стока. Дело в том, что некоторые формы характеризуются большей устойчивостью к повышенному содержанию тех или иных загрязнений, в то время как метаболизм других видов будет подавляться из-за присутствия этих же компонентов. Аналогично можно сказать и в отношении устойчивости к физическим факторам среды, к примеру, колебаниям температур или кислотности.

В тех случаях, когда количество вредных элементов превышает возможности одной из составляющих биоценоза, происходит подавление вплоть до вырождения неустойчивых видов и доминирование устойчивых (к примеру, нитчатых бактерий). В результате такого воздействия видовое разнообразие снижается. На практическом уровне это явление приводит к ухудшению качества очистки воды.

Экосистема активного ила представляет собой заселенный большим числом разнообразной микрофлоры коллоидный раствор. Наиболее типичными его «обитателями» выступают:

- раковинные одноклеточные амебы арцелла и эуглифа, трофическую и двигательную функцию которых выполняют ложноножки, выпускаемые из устья раковины (фото. 9.3.1 и 2);

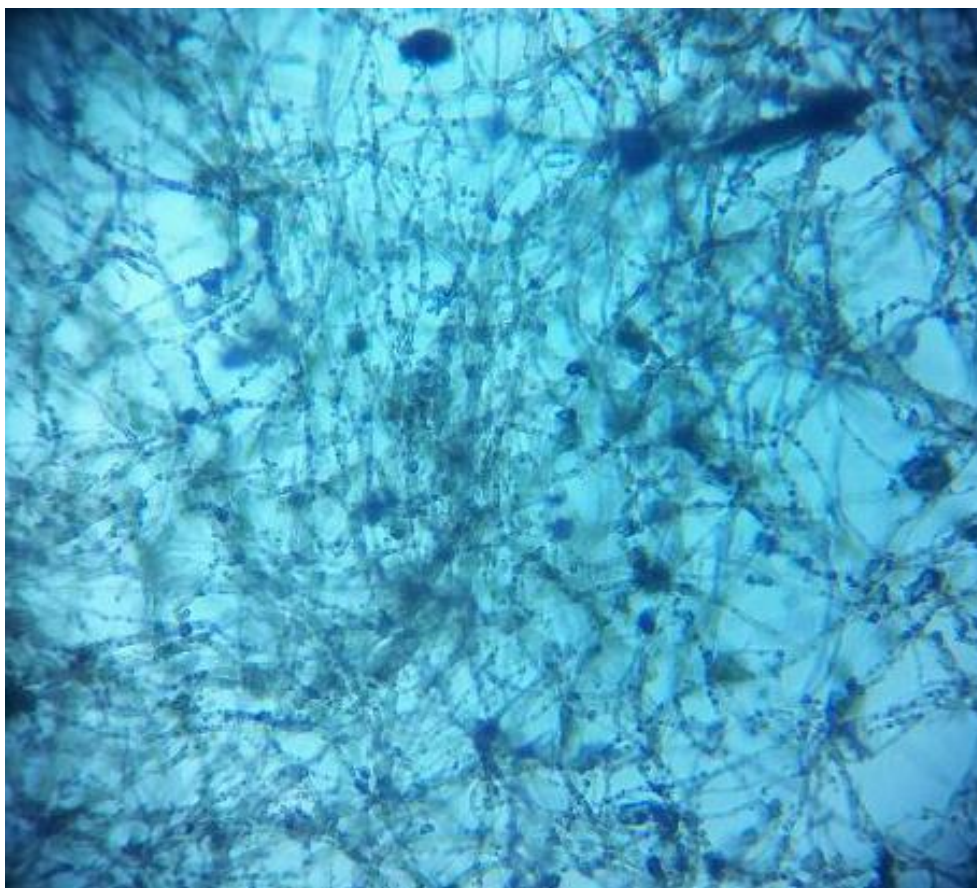
Экосистема активного ила представляет собой заселенный большим числом разнообразной микрофлоры коллоидный раствор. Наиболее типичными его «обитателями» выступают:

- раковинные одноклеточные амебы арцелла и эуглифа, трофическую и двигательную функцию которых выполняют ложноножки, выпускаемые из устья раковины (фото. 9.3.1 и 2);



Фото. 9.3.1. Раковинная амёба из рода *Arcella vulgaris*.

- виды одиночных и колониальных инфузорий: туфелька, хармонихилл, циклидиум, кархезиум, циклидиум, эплотес, оксидриха, стилонихия, аспидиска;
- обширная группа флокуляционных бактерий, представленная преимущественно псевдомонадами и бациллурами, а также формами, живущими за счет расщепления аммонийных и более сложных соединений азота, целлюлозы, различных жиров;
- жгутиконосцы: астазия, перанема, бодо, политома;
- коловратки: катипна, филодина, моностила, нотоматта;
- круглые и малощетинковые черви, актиномицеты, грибы и дрожжи.



Нитчатые грибы актиномицеты из рода *Gordonia*.

Фото. 9.3.2. Результаты микроскопического анализа микрофлоры
активного ила.

В целом видовой состав активного ила крайне многообразен, может изменяться в зависимости от сезона года, состава стока, условий аэрации, типа станции биологической очистки сточных вод.

Видовой состав микроорганизмов АИ азротенков при окислении биополимеров в виде жирных кислот, белков, клетчатки для построения своих клеточных структур. Доминирующее положение в биоценозе АИ образующегося в процессе очистки стоков производства и коммунально-бытовых отходов занимают: виды рода *Pseudomonas* – 50%, *Bacillus* – 20%, *Bacterium* – 10%, *Sarcina* – 10%, *Fungi* – 10%.

Биоценоз АИ, окисляющих жирные кислоты, состоит из 63 видов микроорганизмов, из которых более половины относятся к роду

Pseudomonas. Общая плотность бактериального населения может достигать 900 млн., в 1 мл, в том числе псевдомонад – 400 млн., бактерий 200 млн., бацилл 100 млн., азотобактера 150 млн. и сарцин 50 млн. на 1 мл АИ.

Биоценоз активного ила аэротенков

Все организмы, обитающие в аэротенке, попадают в него из внешних источников: вместе со сточной водой, из почвы и воздуха, заносятся насекомыми. В условиях аэротенка происходит селекция микроорганизмов, т. е. преимущественное развитие одних видов, которые находят для себя благоприятные условия, и подавление других. Факторами, определяющими направление селекции, являются аэрация, состав загрязнений, температура, скорость роста, и др.

Численность микроорганизмов составляет 10^{10} – 10^{11} клеток/мл.

Источником питания и энергии для жизнедеятельности организмов активного ила служат органические загрязняющие вещества, поступающие со сточной водой.

Микроорганизмы активного ила с помощью выделяемых ими ферментов окисляют, расщепляют эти загрязнения в присутствии кислорода до простых неорганических соединений, в конечном счете, до воды и углекислого газа.

Часть органических веществ идет на построение новых клеток микроорганизмов, другая часть используется в процессах жизнедеятельности.

При аэробной очистке сточных вод протекают два наиболее важных микробиологических процесса:

- 1) окисление органического углерода
- 2) нитрификация

Для работы активного ила наиболее важно присутствие трех основных групп бактерий:

1) углеродооксиляющих флокуллообразующих, участвующих в образовании хлопьев, для их быстрого осаждения в отстойнике с образованием плотного ила;

2) углеродооксиляющих нитчатых, обеспечивающих формирование «скелета» вокруг которого образуются флоккулы, нитчатые формы также являются активными окислителями органических веществ.

3) нитрификаторов, превращающих аммонийный азот в нитриты и нитраты.

Флокуллообразующие бактерии, окисляющие органические соединения, относятся к родам: *Actinomyces*, *Aeromonas*, *Alcaligenes*, *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Cellulomonas*, *Corynebacterium*, *Desulfotomaculum*, *Flavobacterium*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas*, *Sarcina* и др.

Основная роль в формировании способности активного ила к хлопьеобразованию принадлежит бактерии *Zoogloea ramigera*, близкой к псевдомонадам. Они способны разлагать широкий спектр загрязнений в сточной воде. Образуют мощную полисахаридную капсулу. В сточной воде *Z. ramigera* образует аморфные массы полисахарида, в которой находятся колонии этой бактерии в виде разветвленного деревца.

Клетки *Z. ramigera* обнаруживаются также в сильно загрязненных пресноводных водоемах, где образуют взвешенные в воде хлопья или слизистые обрастания (зооглеи) на находящихся в воде предметах.

Капсульное вещество играет значительную роль в очистке, может адсорбировать:

- 1) различные органические вещества;
- 2) неорганические ионы;
- 3) клетки бактерий, которые сами не способны к хлопьеобразованию, но участвуют в разложении загрязнений.

Представители зооглей способны к внутриклеточному образованию гранул полифосфатов, поэтому представляют интерес для очистки воды от фосфор содержащих веществ.

В активном иле многочисленны бактерии рода *Pseudomonas* (до 80% от численности бактерий активного ила). Они способны окислять различные спирты, жирные кислоты, парафины, ароматические углеводороды, углеводы и др.

Бактерии из рода *Bacillus* окисляют алифатические углеводороды.

Бактерии рода *Brevibacterium* окисляют различные компоненты нефти, парафины, нафтены, фенолы, альдегиды, жирные кислоты.

Целлюлозоразрушающие бактерии родов *Cellulomonas* и *Cellulovibrio* (рис. 9.3.2).

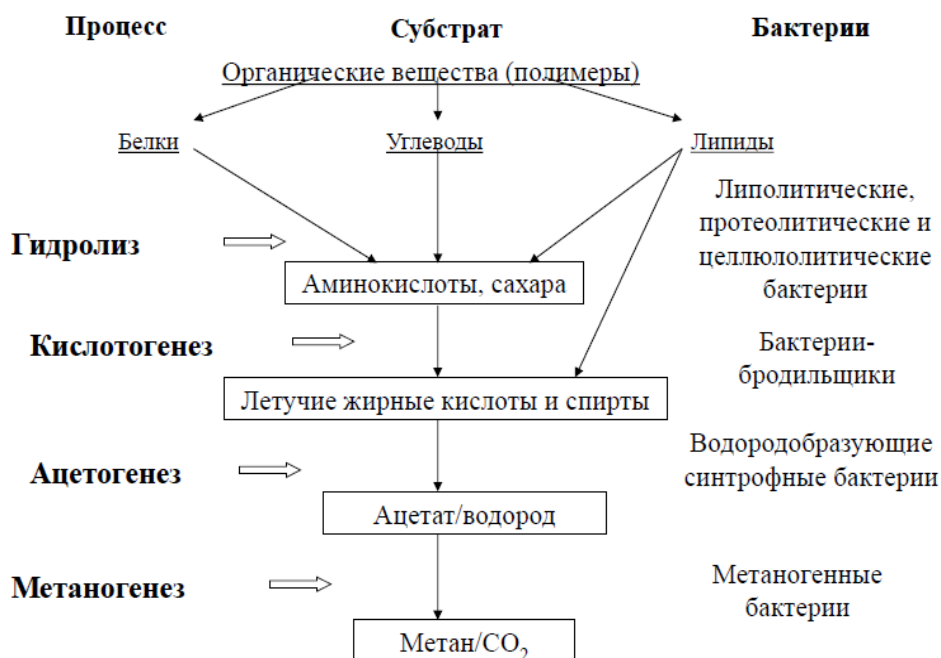
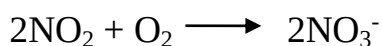
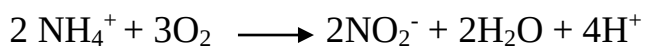


Рис. 9.3.2. Схема переработки биополимеров микрофлорой активного ила.

При нитрификации микроорганизмы – нитрификаторы окисляют аммиак до нитритов и нитратов:

- 1) Нитрификаторы (*Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrosococcus*, *Nitrosolobus*) окисляют аммиак до нитритов;
- 2) Затем другая группа нитрификаторов (*Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrococcus*) окисляет нитриты до нитратов.

Общая скорость реакции окисления аммиака:



Большинство нитрифицирующих бактерий являются автотрофами, их рост угнетается в присутствии органических веществ.

Гетеротрофные бактерии - нитрификаторы медленно растут и не могут конкурировать с остальными гетеротрофами за субстрат и кислород. Пока в сточной воде присутствуют органические вещества, аммиак потребляется гетеротрофами. После того как органические вещества минерализуются, начинают развиваться бактерии - нитрификаторы. Их появление в очищаемой воде свидетельствует о минерализации основной части органических веществ. Это позволяет использовать нитрифицирующие бактерии в качестве индикаторов процесса очистки.

В активном иле практически всегда присутствуют актиномицеты (родов *Gordonia*, *Rhodococcus*). Из-за присутствия актиномицетов активный ил обладает землистым запахом. Обнаружено множество бактерий, не культивируемых в лабораторных условиях. Только около 5 % микробиоты активного ила известны в настоящее время и выделены в чистую культуру. С использованием молекулярно-биологических методов показано наличие представителей *Paracoccus*, *Hyphomicrobium*, *Aeromonas*, *Cytophaga* и других.

Основными группами нитчатых бактерий, обнаруживаемых в составе активного ила являются *Sphaerotilus*, *Beggiatoa*, *Thiotrix*. Нитчатые бактерии более устойчивы к токсикантам, недостатку кислорода, могут развиваться в воде с большим содержанием органических веществ, поэтому массовое развитие их происходит при нарушениях процесса очистки.

Массовое развитие нитчатых форм бактерий приводит к плохому осаждению иловой смеси, образованию устойчивой пены.

Нитчатые хламидобактерии рода *Sphaerotilus* наиболее часто встречаются в активном иле. Состоят из тонких нитей, одетых слизистым защитным чехлом, имеют ложное ветвление.

Способностью формировать длинные нити обладают бесцветные серные бактерии (родов *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Leucothrix* и др.).

Массовое развитие серобактерий наблюдается в активном иле аэротенков, работающих с высокими нагрузками по загрязнениям, при недостатке кислорода в иловой смеси, при наличии в сточных водах токсичных веществ (медь, цинк и т. д.), при очистке сточных вод, содержащих восстановленные соединения серы.

В активном иле присутствуют *фототрофные* цианобактерии, которые переходят к гетеротрофному питанию. Это приводит к утрате ими пигментов, и клетки цианобактерий становятся бесцветными. Во вторичных отстойниках клетки цианобактерий могут приобретать зеленую окраску, а в местах сильного освещения – типичную сине-зеленую.

Наиболее часто встречаются цианобактерии родов *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Microcystis*, *Nostoc*, *Osillatoria*. Цианобактерии устойчивы к воздействию неблагоприятных факторов среды, а также токсикантов, они могут достигать значительной численности в активном иле аэротенков и вызывать вспухание. Они вызывают и «цветение» водоемов.

В составе активного ила могут быть обнаружены грибы, развитию которых способствует кислая реакция среды, хотя число их и незначительно: *Trichosporon*, *Rhodotorula*, *Mucor*, *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium* и другие. Источником их попадания считают почву, воздух, сточные воды.

В биоценозах аэротенков простейшие составляют около 0,5-1% от массы активного ила. Они представлены четырьмя основными группами.

1) Саркодовые (*Sarcodina*): амёбы (*Amoeba limax*, *Amoeba proteus*), раковинные амёбы (родов *Arcella*, *Centropyxis*), голые амёбы (род *Pelomyxa*).

2) Жгутиковые (*Mastigophora*, *Flagellata*): бесцветные жгутиконосцы (родов *Bodo*, *Peranema*).

3) Ресничные инфузории (*Ciliata*): свободноплавающие (родов *Colpidium*, *Oxytricha*, *Paramecium*), брюхоресничные (*Aspidisca*), одиночные прикрепленные (сувойки *Vorticella*), колониальные прикрепленные (родов *Epistylis*, *Opercularia*).

4) Сосущие инфузории (*Suctoria*): *Acineta*, *Podophrya*, *Tokophrya*.

Простейшие, наряду с коловратками, водными клещами и нематодами, поедая одиночные плавающие бактерии, обеспечивают:

- 1) снижение мутности стоков,
- 2) разрыхление ила;
- 3) повышение эффективности водоочистки;
- 4) регулируют видовой и возрастной состав микроорганизмов,

поддерживая его на оптимальном уровне.

За сутки одна инфузория пропускает через свой организм от 20 до 40 тыс. бактерий.

Простейшие участвуют в удалении нефлокулированных, отмирающих микроорганизмов, а также патогенных.

Вопросы:

1. Дайте характеристику микрофлоре активного ила?
2. Опишите свойства активного ила?
3. Представители каких родов микроорганизмов обитают в активном иле?
4. Опишите трофическую пирамиду пищевой цепи в аэротенках?
5. По какой схеме происходит переработка биополимеров микроорганизмами?
6. Какие виды загрязнителей наиболее попадают в очистные стоки?
7. Какие виды микроорганизмов образуют флокулы?

9.4. Биодеструкция цианистых соединений промышленных стоков ЗИФ

Промышленные стоки ЗИФ представляют собой сложную систему, содержащую широкий ассортимент токсичных компонентов, включающие природные цианиды и комплексные цианистые соединения, различных металлов (меди, цинка, серебра, золота и др.), тиоцианаты и др. Соотношение Т:Ж в хвостовых стоках составляет 1:1-2,5, а pH колеблется в интервале от 8,0 до 11,0, концентрация цианидов – от 200 до 600 мг/мл.

Проведены исследования по изучению состава микроорганизмов в свежих цианистых стоках ЗИФ, которое показало, что несмотря на экстремальные условия, в свежих сбросах фабрик обнаружено значительное количество различных групп бактерий и мицелиальных грибов. Как показывают данные таблицы 9.4.1 в промышленных стоках ЗИФ и НГМК присутствуют тиосульфатоокисляющие нейтрофилы, как автотрофные, так и миксотрофные, нитрифицирующие, денитрифицирующие, аммонифицирующие бактерии, олигонитрофилы и микроскопические грибы.

Из тионовых бактерий обнаружены - миксотрофные, из гетеротрофных – бактерии, относящиеся к родам *Bacillus* и *Pseudomonas*, а из мицелиальных грибов, виды представлены родами *Aspergillus* и *Penicillium*.

Следует отметить, что численность бактерий находится в обратной зависимости от концентрации цианидов, чем больше цианидов (Маржанбулакская ЗИФ и НГМК), тем меньше микроорганизмов. После хлорирования сбросов микроорганизмы практически присутствовали во всех исследованных нами образцах стоков ЗИФ ПО «Узбекзолото» и Гидрометаллургического завода 2 (ГМЗ-2) НГМК.

Из свежих промышленных цианистых стоков различных ЗИФ было выделено 28 культур, которые обладали способностью, расти за счет использования углерода и азота цианидов. В дальнейшей работе были проведены исследования по подбору различных питательных сред на основе

отходов производства, проведению скрининга различных культур и ассоциаций микроорганизмов, выделенных из промышленных зон ряда ЗИФ и золоторудных месторождений, на устойчивость их к цианидам.

Таблица 9.4.1.

Численность микроорганизмов в свежих цианистых стоках ЗИФ, кл/мл

Ассоциация микроорганизмов	Маржанбулакская ЗИФ		Ангренская ЗИФ		Чадакская ЗИФ		НГМК
	Цианс ток	Хлор. сток	Циан сток	Хлор. сток	Циан сток	Хлор. сток	Циан. сток
Тиосульфатокисляющие							
нейтрофилы:	$2,5 \cdot 10^2$	-	$6,0 \cdot 10^3$	-	$6,0 \cdot 10^2$	-	$2,5 \cdot 10^2$
Автотрофные	$2,5 \cdot 10^3$	-	$6,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	-	$2,5 \cdot 10^2$
Миксотрофные							
Нитрифицирующие	$1,3 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^2$	$1,3 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^3$
Роданидокисляющие	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$2,5 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^3$
Сульфатредуцирующие	-	-	-	-	-	-	-
Аммонифицирующие	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$7,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$6,0 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^1$	$5,0 \cdot 10^3$
Денитрифицирующие	$2,5 \cdot 10^3$	-	$2,5 \cdot 10^2$	-	$2,5 \cdot 10^3$	-	$3,0 \cdot 10^2$
Олигонитрофилы	$3,5 \cdot 10^1$	-	$1,5 \cdot 10^3$	-	$1,0 \cdot 10^1$	-	$3,0 \cdot 10^3$
Мицелиальные грибы	$2,0 \cdot 10^2$	-	$2,0 \cdot 10^3$	-	$2,0 \cdot 10^4$	-	$3,5 \cdot 10^2$

В результате проведенных исследований показано, что наиболее активными разрушителями оказались *B.cereus* CK-1996 и *Ps.fluorescens* B-5040, с которыми проводились все последующие исследования.

С целью интенсификации процессов биодеструкции цианидов были испытаны различные питательные добавки: мясной бульон, белкозин М, отвары хлопкового шрота и рисовой шелухи. Активная биодеструкция цианидов отмечена на средах с белкозином М и рисовой шелухой. При этом снижение цианидов в среде сопровождалось уменьшением содержания некоторых аминокислот и возрастанием количества лизина и метионина, что подтверждает

имеющиеся в литературе сведения о взаимосвязи биодеструкции цианидов с биосинтезом ферментов и аминокислот, составляющих систему детоксикации цианидов.

Интересно отметить, что практически все выделенные цианразрушающие микроорганизмы одновременно обладали способностью растворять золото, а добавление белкозина М, увеличивало не только биомассу микроорганизмов, но и их способность растворять золото и разрушать цианиды. Определена устойчивость к цианидам выделенных из различных цианистых пульп ЗИФ микроорганизмов и их способность разрушать цианистые соединения (таблица 9.3.2).

Таблица 9.3.2.

Устойчивость к цианидам различных микроорганизмов и их способность разрушать цианистые соединения
(исходная концентрация цианидов 50 мг/л)

Микроорганизмы и их ассоциации	Количество биомассы, г/л		Концентрация цианидов через 48 часов, мг/л
	Исходное	Через 48 часов культивиров.	
<i>Pseudomonas fluorescens</i> B-5040	0,6	1,1	10,7
<i>Pseudomonas sporum</i> ВКРМ В-4251	0,6	0,8	35,3
<i>Pseudomonas acruiginosa</i> А	0,6	0,8	38,7
<i>Pseudomonas</i> sp.	0,6	0,9	18,0
<i>Bacillus sporum</i> ВКРМ В-4253	0,5	0,7	37,4
<i>Bacillus</i> sp.	0,5	0,7	33,0
<i>Bacillus cereus</i> СК-1996	0,5	1,0	12,4
<i>B.megaterium</i> -1978	0,5	1,1	14,7
<i>Clorella pyreno-idosa</i> YA-1-1	0,7	0,9	30,2
<i>Scenedesmus obliquus</i>	0,7	1,0	34,4

Как видно из представленных данных таблицы практически все культуры обладали устойчивостью к цианидам и способностью в той или иной степени разрушать цианиды. Наибольшей резистентностью к цианидам обладали природные ассоциации бактерий, выделенные из цианистой пульпы ЗИФ и проб различных хвостохранилищ.

Наиболее активные штаммы *Ps.fluorescens* B-5040, *B.cereus* CK-1996 и *B.megaterium*-1978 были использованы при проведении лабораторных, укрупненно-лабораторных, полупромышленных испытаний и опытно-промышленных испытаний биотехнологии обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах ЗИФ.

На основании проведенных исследований было показано, что биодеструкция цианидов в пульпе происходит одновременно с выщелачиванием золота и серебра из твердой фазы пульпы. В результате проведенных научно-исследовательских работ было показано, что биодеструкция цианидов в цианистых пульпах достигает 93-97%, извлечение золота 78-84 %, серебра 45-98 %.

Представленные данные свидетельствуют о больших перспективах данной биотехнологии обезвреживания, которая позволит, с одной стороны улучшить экологическую ситуацию в горнодобывающих регионах республики, а с другой стороны - увеличит производство благородных металлов.

9.5. Биосорбция золота и серебра из растворов с использованием микроорганизмов

Для извлечения благородных металлов из сточных сбросовых вод ЗИФ, концентрация которых в жидкой фазе цианистых стоков колеблется от 0,15 до 0,5 мг/л золота, и от 0,6 до 4,2 мг/л серебра, были проведены исследования по биосорбции серебра и золота различными видами микроорганизмов, определению оптимальных условий для максимального извлечения металлов и подбору дешевых биосорбентов для доизвлечения золота и серебра из цианистых стоков ЗИФ.

Благодаря доступности солей серебра, по сравнению с золотом, при решении практических задач, модельные эксперименты по поиску биосорбентов мы проводили с использованием серебра. Был осуществлен

скрининг микроорганизмов: различных штаммов микроскопических грибов (как выделенных из месторождений и хвостохранилищ, так и музейных культур), актиномицетов, дрожжей, бактерий, микроводорослей, а также использованы различные отходы фармацевтической, пищевой и сельскохозяйственных отраслей промышленности на способность сорбировать серебро из растворов. В результате проведенных исследований было показано, что практически все виды микроскопических грибов обладают способностью сорбировать серебро. По своей сорбционной ёмкости, исследованные биосорбенты располагаются в следующем возрастающем порядке: микроскопические грибы – актиномицеты – дрожжи – бактерии – микроводоросли. Показано, что количество серебра, сорбируемого клетками грибов (мг/г сухой биомассы) колеблется от 5 до 25; актиномицетов – от 25 до 50; дрожжей от 45 до 80, бактерий – от 100 до 250, водорослей – от 150 до 300.

Были подобраны оптимальные параметры процесса биосорбции: кинетика, возраст культуры, pH, температура. Для этих целей были отобраны следующие культуры: из микроскопических грибов – *Aspergillus niger* 9-АХЛ, из актиномицетов – *Streptomyces atratus* УзГТИ-1, среди дрожжей – *Saccharomyces cerevisiae* ХМ-2, из бактерий – *Bacillus subtilis*– ОП-104 и из числа микроводорослей – *Chlorella vulgaris* ШБ-14.

Для определения влияния времени контакта биомассы с раствором серебра на процесс сорбции, опыты проводились в течение 5, 15, 30 и 60 мин. Результаты исследований показали, что уже за первые 5 минут контакта, происходит активное и практически полное поглощение серебра биомассой всех исследованных культур. Это позволило дальнейшие эксперименты по биосорбции проводить в течение 15 минут контакта биосорбента с раствором серебра.

Сорбционная способность зависит также и от возраста культуры: большей активностью сорбировать серебро обладали клетки, находящиеся в

логарифмической фазе роста, культуры более позднего возраста имели низкую сорбционную способность.

Установлено, что клетки микроорганизмов активно сорбируют серебро в широком диапазоне pH от 2 до 9. Причем оптимальным значением pH для связывания серебра дрожжами *S. Cerevisiae* оказалось pH 3-4, для *B. subtilis*– 4-5, для *Ch. vulgaris*– 6-9, *A. niger* и *St. atratus* - 5-8. Аналогичные данные были получены при исследовании и других видов грибов, дрожжей, актиномицетов, бактерий и микроводорослей.

Изучали также влияние температуры, исходной концентрации серебра в растворе и исходного количества биомассы на сорбцию металла микроорганизмами. Оказалось, что с повышением температуры от 20⁰ до 80⁰С увеличивается и процент сорбции серебра. При повышении концентрации металла в растворе увеличивается и сорбционная емкость микроорганизмов. 100 % -ое связывание серебра из раствора концентрации (50 мг/л) наблюдается при внесении биомассы *A. niger* – 437 мг, *B. subtilis* – 184 мг, *Ch. vulgais* – 115 мг, *S. cerevisiae*– 347 мг, *St. atratus* - 280 мг.

Нами были апробированы на сорбционную активность по серебру различные отходы фармацевтической, сельскохозяйственной и пищевой промышленности: хлопковый шрот, гузапая, пшеничные отруби, рисовая шелуха, лигнин, кормовые и пекарские дрожжи, отходы производства неомидина, гентомицина и линкомицина. Наибольшей сорбционной активностью по серебру обладали отходы производства неомидина и хлопковый шрот. Наиболее активные сорбенты были использованы для сорбции золота и серебра из цианистых сточных вод ЗИФ. Данные обобщены в таблице 9.5.1.

На основании проведенных исследований наиболее активными и экологически выгодными сорбентами являются *Ch. vulgaris* и хлопковый шрот, которые рекомендуются для практического использования.

Таким образом, при переработке промышленных сточных вод, совмещая в процессах биодеструкции, выщелачивание золота непосредственно в

технологических растворах и биосорбцию золота и серебра в осветленных растворах, можно создать технологическую схему, обеспечивающую с одной стороны – обеззараживание стоков, с другой – доизвлечение драгоценных металлов из промышленных отходов.

Таблица 9.5.1.

Сорбция золота и серебра из сточных цианосодержащих вод ЗИФ
активными сорбентами

№	Наименование сорбента	Сорбция Au		Сорбция Ag	
		%	емкость, %	%	емкость, %
1	<i>Ch. vulgaris</i>	82-92	41	85-94	171
2	<i>S. cerevisiae</i>	78-85	39	82-88	168
3	<i>B. subtilis</i>	77-83	38	80-85	162
4	<i>A. niger</i>	64-70	32	77-83	159
5	<i>St. atratus</i>	72-80	36	79-90	169
6	Хлопковый шрот	82-88	40	85-92	170
7	Отходы производства неомидина	85-92	42	88-95	181

Все вышеперечисленные исследования и разработки биотехнологий были проведены в Институте биоорганической химии. Вместе с тем, научно-теоретические концепции бактериального выщелачивания, разработанные в Институте биоорганической химии АН РУз, явились основой для создания принципиально новых биотехнологий переработки различного нетрадиционного рудного сырья, которые впоследствии были разработаны в Институте микробиологии АН РУз.

9.6. Разработка биотехнологической переработки хвостов флотации медно-обогащительной фабрики

В последнее время в связи с резким повышением цен на мировом рынке на цветные и благородные металлы, большое внимание уделяется проблемам утилизации техногенных образований горнорудных предприятий, которые не

требуют затрат на разведку, добычу, транспортировку и дорогостоящее измельчение. К таким техногенным образованиям относятся хвосты флотации медно-обогатительной фабрики «Алмалыкский ГМК» (АГМК), количество которых на сегодняшний день составляет около 1 миллиарда тонн. В связи с этим, были проведены исследования микробиоценоза и биогеохимических процессов, происходящих в отвалах некондиционных сульфидных и окисленных руд месторождения Кальмакыр и хвостохранилища № 1 МОФ АГМК. В результате микробиологического обследования выделены геохимически активные микроорганизмы, из которых на основе скрининга были отобраны наиболее активные ассоциации ацидофильных бактерий, с помощью которых проведены лабораторные, укрупненно-лабораторные и полупромышленные испытания биотехнологии переработки хвостов флотации в целях извлечения меди, золота и серебра.

Для проведения опытно-промышленных испытаний биотехнологии переработки хвостов флотации использовали штабель материала, сформированный из крупно-песковой фракции, отобранной из дамбы хвостохранилища № 1 массой 5411 тонн. Состав отвальных хвостов флотации представлен в таблице 9.6.1.

Таблица 9.6.1.

Состав отвальных хвостов флотации МОФ

Соединения	Содержание, %	Соединения	Содержание, %
Оксиды		Минералы	
кремния	64,42	Пирит	4,5
алюминия	12,2	Халькопирит	0,6
кальция	2,05	магнетит + гематит	2,8
магния	2,35	сфалерит	0,1
калия	4,56	халькозин+ковеллин+борнит	0,21
натрия	0,44	Кварц	40,3
титана	0,4	глинистые минералы	23,8
марганца	0,1	полевые шпаты	18,5
фосфора	0,2	Карбонаты	2,0
железа (II)	1,3	Сульфаты	0,2
железа (III)	4,5		

Данные таблицы 9.6.1 показывают, что основными минералами хвостов флотации являются пирит, магнетит, гематит, халькозин, ковеллин, борнит, халькопирит и сфалерит. Схема цепи аппаратов опытного участка кучного бактериально-химического выщелачивания хвостов флотации представлена на рис. 9.6.1.

Опытно-промышленные испытания проводились согласно раз-работанному технологическому регламенту и были начаты в 2004 году. Общее количество меди в материале хвостов флотации кучи составляет 8900 кг, золота – 2,7 кг, серебра – 7,3 кг. Фото кучи по переработке хвостов флотации представлено на рис. 9.6.2.

В работе была использована ацидофильная ассоциация геохимически активных микроорганизмов ИМБ-7, выделенная из отвалов некондиционных сульфидных руд Алмалыкского рудного поля и предварительно адаптированная к пиритному концентрату, полученному флотационным обогащением хвостов флотации, путем многократных пересевов на среды с постепенным увеличением соотношения Т:Ж.

Для характеристики ассоциации использованы стандартные питательные среды: Сильвермана-Люндгрена для *At.ferrooxidans* (9К), Ваксмана – *At.thiooxidans*, Маннинга, Бейеринка, Лондона, Баалсруда, среда для *L.ferrooxidans*, среда для *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*.

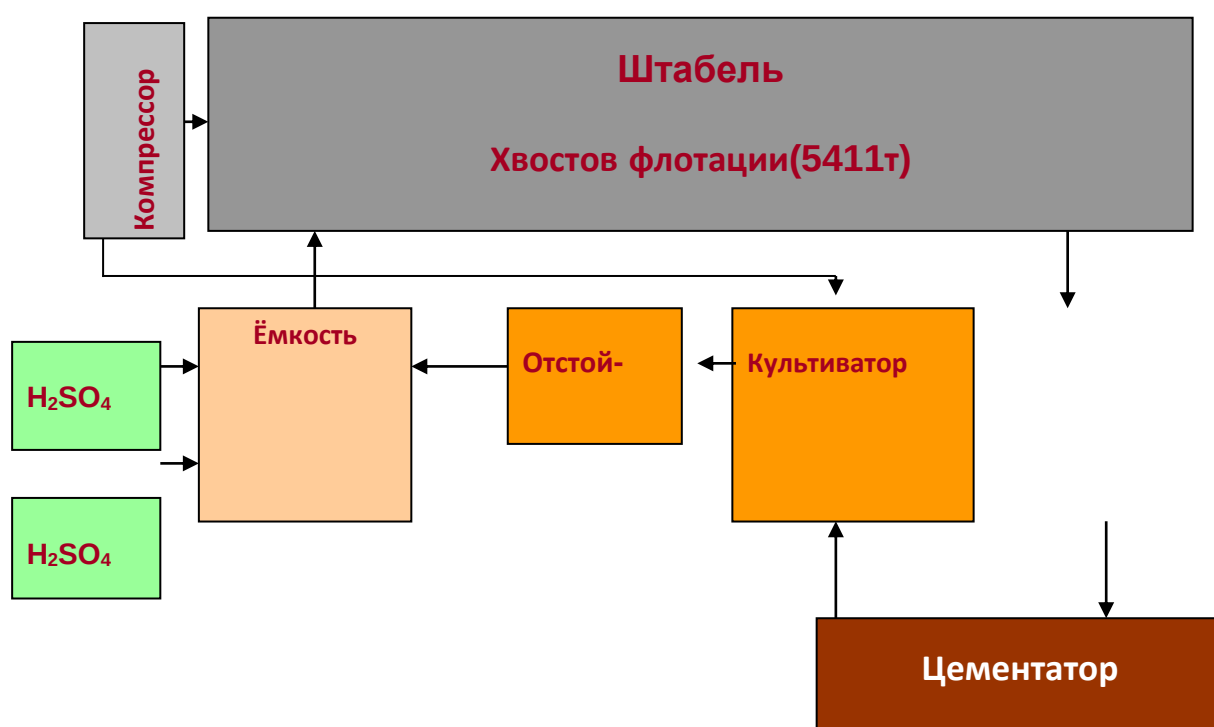


Рис. 9.6.1. Схема цепи аппаратов опытного участка кучного биовыщелачивания меди.

Для крупномасштабного культивирования ацидофильной ассоциации геохимически активных микроорганизмов использован метод дробного удвоения объема питательной среды (при $T = 28-30^{\circ}\text{C}$), вносимой при активном окислении железа, когда доля трехвалентного железа составляла 85-90% от общего его количества. За 15 дней было получено 150 м^3 культуральной жидкости, окисляющей двухвалентное железо за 24-36 часов. Общее количество меди в материале хвостов флотации кучи составляет 8900 кг, золота – 2,7 кг, серебра – 7,3 кг. Фото кучи по переработке хвостов флотации представлено на рис. 9.6.2.



Опытно-промышленная куча биовыщелачивания техногенных отходов.



Культиватор для выращивания микроорганизмов.



Поверхность опытно-промышленной кучи техногенных отходов.



Емкость для приема продуктивных растворов.

Рис. 9.6.2. Куча по переработке техногенных отходов с использованием микроорганизмов.

В работе использована ацидофильная ассоциация геохимически активных микроорганизмов ИМБ-7, выделенную из отвалов некондиционных сульфидных руд Алмалыкского рудного поля и предварительно адаптированная к пиритному концентрату, полученному флотационным обогащением хвостов флотации, путем многократных пересевов на среды с постепенным увеличением соотношения Т:Ж.

Таким образом, результаты опытно-промышленных испытаний дают возможность применять биогидрометаллургический метод кучного выщелачивания переработки хвостов МОФ АГМК. При проведении испытаний был отработан метод крупномасштабного культивирования ацидофильной ассоциации геохимически активных микроорганизмов, который позволил в течение 15 дней получить бактериальный раствор с численностью 10^8 кл/мл по *A. ferrooxidans*.

9.7. Разработка биотехнологии бактериального выщелачивания золота из хвостов цианирования ЗИФ

В рамках Проекта ГНТП “Разработка биотехнологии бактериального вскрытия золота из различных видов отходов горнорудных предприятий проведено микробиологическое обследование хвостохранилищ Ангренской, Чадакской и Маржанбулакской золотоизвлекательных фабрик (ЗИФ), в результате которого разработана новая методика по получению геохимически активных микроорганизмов и получены промышленно важные культуры, включающие ассоциации ацидофильных бактерий, активно разрушающих сульфидные минералы. Определены оптимальные параметры бактериального вскрытия золота хвостов цианирования Ангренской, Чадакской и Маржанбулакской ЗИФ. Подобраны оптимальные условия для бактериального выщелачивания отходов фабрик. Оптимальными условиями для выщелачивания хвостов цианирования ЗИФ являются: использование адаптированной к данному исследуемому сырью культуры железобактерий, величина pH среды - 1,8-2,2, температура 28-32°C, аэрация (180 об/мин), соотношение Т:Ж=1:5-15, Eh среды - 320-410 мВ.

Разработана и опробована технология кучного бактериального выщелачивания хвостов фабрик в перколяторах. Показано, что все испытанные отходы подвергаются бактериальному выщелачиванию. Определены проницаемость, влагоемкость и количество необходимой для подкисления отходов серной кислоты. Показано, что после бактериальной обработки извлечение золота методом цианирования увеличивается от 44% до 81-83% для хвостов Ангренской ЗИФ, от 25% до 71-75% - для Маржанбулакской и от 39% до 77-85% для Чадакской ЗИФ.

Из отходов горнорудных предприятий получены коллективные сульфидные концентраты путем флотационного обогащения. Показана пригодность золотосодержащих концентратов к переработке методом бактериального выщелачивания. Определены оптимальные параметры

разрабатываемой технологии в лабораторных условиях и проведены лабораторные испытания методом чанового выщелачивания. Установлено, что извлечение золота цианированием после бактериальной обработки повышается для Маржанбулакского концентрата от 27-32 до 69-75%, Ангренского – от 38-43 до 74-82% и Чадакского концентрата от 36-46 до 78-85%.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности переработки хвостов гидрометаллургических предприятий с использованием микроорганизмов по двум технологическим схемам:

1). Кучное биовыщелачивание хвостов цианирования, включающее закисление хвостов, бактериальное выщелачивание, извлечение ряда ценных металлов, промывка кучи и извлечение благородных металлов с использованием нецианидных реагентов;

2). Флотационное обогащение хвостов цианирования – чановый метод биовыщелачивания концентратов – извлечение цветных металлов из продуктивных растворов – сорбционное цианирование биокеков с получением благородных металлов. Выбор технологической схемы зависит от экономических показателей, полученных при проведении укрупнено-лабораторных испытаний.

Разработка биотехнологии переработки хвостов цианирования в перспективе позволит увеличить спектр извлекаемых металлов, в значительной степени расширить сырьевую базу золота, вовлекая в переработку хвосты цианирования ЗИФ, и улучшить экологическую ситуацию регионов [37-38].

Вопросы:

1. Опишите виды микроорганизмов, обитателей цианистых стоков?
2. Дайте характеристику аппаратам кучного выщелачивания меди?
3. Дайте характеристику составу отвальных хвостов флотации МОФ?

4. С помощью каких видов микроорганизмов можно сорбировать благородные металлы из стока хвостохранилищ?
5. Опишите виды разработок по извлечению благородных металлов из хвостов цианирования?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каравайко Г.И., Кузнецов С.И., Голомзик А.И. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд Москва. Наука. 1972. 248 с.
2. Санакулов К.С., Эргашев У.А., Теория и практика освоения переработки золотосодержащих упорных руд Кызылкумов, ГП «НИИМР», Ташкент 2014, с.297.
3. Полькин С.И., Адамов Э.В., Панин В.В. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов М. Недра. 1982. 288 с.
4. Каравайко Г.И. Биоготехнология металлов. Практическое руководство. Москва. ГКНТ. 1989. 375 с.
5. Сагдиева М.Г. Микроорганизмы золоторудных месторождений и их роль в извлечении благородных и цветных металлов. Ташкент. Автореферат доктора биологических наук. 1997. 38 с.
6. Санакулов К. Разработка биокolloидной технологии обезвреживания цианидов в хвостовых пульпах золотоизвлекательных фабрик. Ташкент. Автореферат кандидата технических наук. 2001. 27 с.
7. Лобанов Д. З., Верникова Л.М. Микробиологическое выщелачивание металлов. Министерство высшего и среднего специального образования РСФСР. Московский геологоразведочный институт. Учебное пособие. 2003 г. 192 с.
8. Совмен В.К., Гуськов В.Н., Белый А.В., Кузина З.П., Дроздов С.В., Савушкина С.И., Майеров А.М., Закревский М.П. Переработка золотоносных руд с применением бактериального окисления в условиях Крайнего Севера. Новосибирск. Наука. 2007. 144 с.
9. Егорова Т.А. “Основы биотехнологии”. М. “Академия” 2003. 208 с.
10. Адамов Э.В., Панин В.В. Биотехнология металлов Курс лекций. Москва Издательский Дом МИСИС. 2008. 150 с.

11. Санакулов К. Научно-технические основы переработки отходов горно- металлургического производства. Ташкент, «Фан». 2009. 404 с.
12. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. – М. Металлургия. 1989. 160 с.
13. Санакулов К. Обоснование и разработка технологии переработки отходов горно-металлургических производств. Ташкент. Автореферат доктора технических наук. 2009. 35с.
14. Санакулов К.С., Эргашев У.А. Теория и практика освоения переработки золотосодержащих упорных руд Кызылкумов. Ташкент. ГП «НИИМР». 2014. 297 с.
15. Кондратьева Т.Ф., Булаев А.Г. Муравьев М.И. Микроорганизмы в биогeотехнологиях переработки сульфидных руд. Москва. Наука. 2015.212 с.
16. Зайнитдинова Л.И. Микробные технологии фильтрационного выщелачивания бедных сульфидных руд месторождений Западного Узбекистана. Ташкент. Автореферат доктора биологических наук. 2016. 98 с.
17. Санакулов К.С. Основные тенденции рационального использования минерального сырья. Горный вестник. 2012. № 48. С. 3-8.
18. Биогeотехнология металлов. Практическое руководство /Москва, ГКНТ, Изд-во Центра Международных проектов, (под редакцией Каравайко Г.И.), 1989, 375 е.;
19. Садыков А.С., Кахаров А.К., Сагдиева М.Г., Куканова С.И., Борминский С.И. Экология микрофлоры золоторудных месторождений Узбекистана. // ДАН УзССР, 1984, № 7, с. 52-53.
20. Сагдиева М.Г. Основные направления исследований по микробиологическому выщелачиванию золота //Сборник «Материалы Всесоюзного совещания по безотходной технологии в золотодобывающей промышленности», Ташкент, изд. »Фан», 1984 г. с.32-40.

21. Ахмедов Х., Ахадов Н., Хасанов А.С.. Изучение вещественного состава проб руд Кокпатас и Даугызтау// Горный Вестник Узбекистана, 2011г., №2, с.66-69.
22. Мустакимов О.М., Ахатов Н.А.. Минералогическая характеристика руд месторождений Кокпатас и Даугызтау. Материалы Республиканской научно-технической конференции. 2011. с.92.
23. Ахмедов Х., Мустакимов О.М., Хасанов А.С., Хабибуллаева Г.Р. Изучение вещественного состава кека биокс и продуктов его переработки. Материалы Республиканской научно-технической конференции. 2011. с. 116.
24. Садыков А.С., Кахаров А.К., Сагдиева М.Г. Способ хранения промышленной культуры *Thiobacillusferrooxidans* // Авторское свидетельство №3794933, 1986.
25. Сагдиева М.Г., Куканова С.И., Борминский С.И. Биотехнология: Проблемы извлечения благородных металлов и других ценных элементов из золотосодержащих руд Узбекистана // Сборник «Проблемы и перспективы развития химии природных и физиологически активных соединений», Ташкент, Изд-во «Фан», 1988, с. 85-94.
26. Сагдиева М.Г., Сагатова Т.А., Айропетова Ж.С. Бактериальное выщелачивание арсенопиритных концентратов // Сборник "Биология и биотехнология микроорганизмов", "Фан", 1992, с. 74-79.
27. Сагдиева М.Г., Зайнитдинова Л.И., Тиллаев Р.С. Электрохимическое взаимодействие минералов в процессах биовыщелачивания // ДАН РУ, №12, 1994,36-38;
28. Сагдиева М.Г., Голобородько В.И., Айропетова Ж. С., Зайнитдинова Л.И. Бактериально-химическое вскрытие золота из Зармитанского золотомышьяковистого концентрата // ДАН РУ, №1, 1995, с. 45-47.
29. Бушков К.Ю. Промышленная геология урана. Теория и практика. М. МГРИ-РГГРУ. 2014. 69 с.

30. Сагдиева. М.Г. Микроорганизмы золоторудных месторождений Узбекистана и их использование в извлечении благородных металлов //Автореферат докторской диссертации, 1997, -38 с.

31. Саттаров Г.С., Абдурахмонов Э. Тагаев И.А., Мардонов У.М., Дониёров Н.А. Биотехнологические способы переработки минерального сырья. Учебно-методическое пособие для бакалавров. Разрешено к печати решением ученого совета НГГИ № 6. 2013 г. 241 с.

32. Сагдиева М.Г. Перспективы биогеотехнологии извлечения цветных и благородных металлов из нетрадиционного золотосодержащего сырья // Сборник докладов научно-технической конференции «Новые неорганические материалы» Ташкент, 2000, с. 197-206.

33. Сагдиева М.Г., Борминский С.И. Технология бактериального вскрытия золота из золотомышьяковистого концентрата // Горный вестник Узбекистана, 2003, с. 51-54.

34. Меретуков М.А. Золото, химия, минералогия, металлургия.М.: »Руда и металлы»2008. -528с

35. Квеситадзе Г.И. “Введение в биотехнологию” М.”Наука”, 2002. 283 бет.

36. Безбородов А.М. “Ферментативные процессы в биотехнологии» М.»Наука».2008. 335 с.

37. Справка ЦНИЛ НГМК №34-23/1885 от 28.12.09г. «О результатах лабораторных исследований по доизвлечению золота из хвостов Кемикс».

38. Санакулов К.С. Научно-технические основы переработки отходов горно-металлургического производства. – Ташкент: «Фан». 2009 г.

1. groups.rambler.ru/groups/rambler. www.Yandex.ru

2. www.ximik.ru

3. [Ростовский государственный университет](http://rostovskiy-gosudarstvennyy-universitet.ru).

4. www.ya.ru/ximensklopediya HTML

5. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/zlomanov/1.htm>
6. <http://chemistry.r2.ru/10%20klass/galogeny.html>
7. <http://Ziyonet.Uz>. [www. Bio.ru](http://www.Bio.ru)[www. Biotex.ru](http://www.Biotex.ru)
8. [www. Promega.com](http://www.Promega.com)[www. Molbio.ru](http://www.Molbio.ru).
9. <https://ru.wikibooks.org/wiki/>.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Микробиологическое выщелачивание металлов – новое направление в геотехнологии.....	
1.1. История развития микробиологического выщелачивания минеральных соединений...	10
1.2. Промышленное использование микроорганизмов	14
1.3. Значение микробиологических знаний в практической деятельности специалистов горно-металлургического профиля.....	16
Глава II. Общее представление о микроорганизмах	20
2.1. Типы микроорганизмов.....	22
2.2. Условия жизнедеятельности микроорганизмов и особенности их обмена веществ.....	31
2.3. Важнейшие параметры среды обитания, влияющие на жизнедеятельность микроорганизмов.....	34
2.4. Кислород и окислительно-восстановительные условия.....	37
Глава III. Микроорганизмы месторождений полезных ископаемых и их деятельность.....	
3.1. Общее представление о микрофлоре месторождений	39
3.2. Микроорганизмы, окисляющие и восстанавливающие соединения серы. Тионовые бактерии	41
3.3. Микроорганизмы, восстанавливающие сульфаты.....	45
3.4. Микроорганизмы, окисляющие железо и марганец.....	47
3.5. Микроорганизмы, восстанавливающие железо и марганец.....	53
3.6. Другие виды микроорганизмов.....	58
3.7. О геологической деятельности микроорганизмов.....	59
ГЛАВА IV. Характеристика ацидофильных микроорганизмов, участвующих в окислении сульфидных	

минералов, железа и соединений серы...	74
4.1. Представители класса <i>Proteobacteria</i>	75
4.2. Представители класса <i>Nitrospirae</i>	79
4.3. Представители класса <i>Actinobacteria</i>	81
4.4. Представители класса <i>Firmicutes</i>	82
4.5. Представители класса <i>Euryarchaeota</i>	85
4.6. Представители класса <i>Crenarchaeota</i>	87
4.7. Гетеротрофные ацидофильные микроорганизмы, встречающиеся в зонах окисления сульфидных руд.....	88
Глава V. Физико-химические основы бактериального окисления сульфидных минералов и выщелачивания сульфидных руд и концентратов.....	
5.1. Теоретические основы бактериального окисления сульфидных минералов.....	91
5.2. Механизм биохимического окисления железа и сульфидной серы	103
5.3. Факторы, влияющие на жизнедеятельность и активность тионовых микроорганизмов.....	113
Глава VI. Технология бактериального выщелачивания упорных золотомышьяковых концентратов.....	134
6.1. Технология переработки золотосульфидных руд и концентратов. Способы вскрытия золота из упорных руд и концентратов.....	164
6.2. Современные технологии переработки упорного золотосодержащего сырья.....	168
6.3. Химический и минералогический состав сульфидных руд месторождений Кокпатас и Даугызтау.....	177
6.4. Морфологическая структура и состав сульфидных минералов.....	181
Глава VII. Технологии кучного, подземного и агитационного бактериального выщелачивания меди и других металлов.....	189
7.1. Основные факторы, влияющие на процесс кучного	

выщелачивания.....	193
7.2. Организация кучного выщелачивания.....	195
7.3. Подземное выщелачивание меди.....	205
7.4. Биогетехнология агитационного выщелачивания меди и других металлов.....	208
7.5. Подземное выщелачивание урана с использованием микроорганизмов.....	214
7.6. Бактериальное выщелачивание в режиме “ <i>push-pull</i> ”	222
Глава VIII. Состояние и перспективы развития биогеометаллургии в Республике Узбекистан...	229
8.1. Микробные экосистемы золоторудных месторождений и хвостохранилищ золотоизвлекательных фабрик.....	231
8.2. Новые подходы в выделении, культивировании и хранении геохимически активных микроорганизмов.....	234
8.3 Взаимодействие в системе микроорганизм-среда-минерал.....	239
8.4. Биотехнологическое вскрытие золота из упорных золотомышьяковистых концентратов Узбекистана...	244
8.5. Биотехнологические методы извлечения золота гетеротрофными микроорганизмами.....	247
Глава IX. Технология очистки промышленных сточных вод и хвостохранилищ предприятий с применением микроорганизмов...	
9.1. Характеристика сточных вод.....	250
9.2. Микробиологические способы очистки сточных вод.....	253
9.3. Характеристика и свойства микрофлоры активного ила станции биохимической очистки	258
9.4. Биодеструкция цианистых соединений промышленных стоков ЗИФ	271
9.5. Биосорбция золота и серебра из растворов с использованием микроорганизмов.....	274

9.6. Разработка биотехнологической переработки хвостов флотации медно-обогатительной фабрики.....	773
9.7. Разработка биотехнологии бактериального выщелачивания золота из хвостов цианирования ЗИФ...	282
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	285

**Санакулов Кувандик Санакулович,
Сагдиева Муяссар Гайбуллаевна,
Тагаев Ильхом Ахрорович**

**«БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В МЕТАЛЛУРГИИ
(БИОГИДРОМЕТАЛЛУРГИЯ)»**

Учебное пособие

Редактор:

Анвар Шеров

Тех. редактор:

Файзулла Азизов

Дизайнер:

Василий Бурцев

Издательство «Muharrir nashriyoti».

Лицензия: AI № 309. 2017 год 22 июн.

Сдано в набор2019 г.

Подписано в печать2019 г.

Формат 60x84¹/₁₆. Гарнитура “Times New Roman”.

Печать офсетная. Офсетная бумага.

Услов. печ. л: Изд. печ. л:

Тираж: 500 шт. Заказ №

Отпечатано в типографии «Muharrir nashriyoti»

100060, г. Ташкент, ул. Сугалли ота, 5.

E-mail: muharrir@list.ru