

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ХЕМОЛИТОТРОФНЫХ БАКТЕРИЙ

Акопян В.

Институт микробиологии НАН РА

В биоготехнологии для выщелачивания металлов широко используются хемолитотрофные бактерии. В работе приведены основные характеристики наиболее важных для получения металлов групп бактерий. Описаны механизмы окисления серы и железа. Приводятся также общий механизм окисления сульфидных минералов, в частности, пирита.

Հակոբյան Վ., Մետաղների տարալուծումը՝ քեմոլիտոտրոֆ մանրէների կիրառմամբ: Կենսա-երկրաանոթաբանական մետաղների տարալուծման համար լայնորեն օգտագործվում են քեմոլիտոտրոֆ մանրէները: Աշխատանքում բերված են մետաղների ստացման համար կարևորագույն մանրէների խմբերի էներգետիկական քննարկումը: Նկարագրված են ծծմբի և երկաթի օքսիդացման մեխանիզմները: Բերված է նաև սուլֆիդային միներալների օքսիդացման մեխանիզմը, հատկապես պիրիտը:

Hakobyan V. Leaching of metals by chemolithotrophic bacteria. The principal characteristics of important groups of bacteria for obtaining metals are presented. The mechanisms of sulfur and ferric oxidation are described. The mechanisms of sulfide minerals oxidation are presented too, particularly pyrite.

Луи Пастер (1822-1895), основоположник современной микробиологии, показал, что многие химические процессы, происходящие на Земле, осуществляются с участием микроорганизмов и связаны с их жизнедеятельностью.

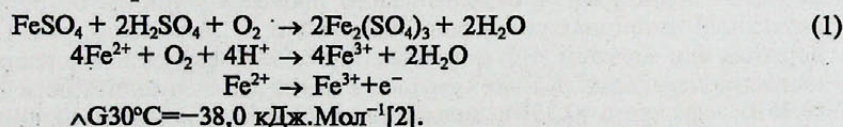
Микробиологические процессы широко применяются в биотехнологии, которая зародилась как техническая микробиология. Одним из отраслей биотехнологии является биоготехнология металлов — наука об использовании микроорганизмов для извлечения металлов из руд, концентратов и горных пород [1].

Важнейшей областью биоготехнологии является бактериальное выщелачивание металлов. В выщелачивании металлов используют хемолитотрофные бактерии, способные окислять соединения серы и железа (II) и извлекать при этом энергию для своего роста.

Важнейшие представители хемолитотрофных бактерий относятся к родам *Thiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus*, *Sulfolobus*, *Acidianus*, *Sulfurococcus* [2-5]. Тиобациллы и лептоспириллы — это грамотрицательные, мезофильные (28-30°C) бактерии, встречающиеся в кислых рудничных водах и отвалах сульфидных руд [6-9]. В природе они вносят большой вклад в выветривание горных пород, выщелачивание различных элементов. В указанных биотопах месторождений встречаются также умеренно термофильные бактерии родов *Sulfobacillus* и *Leptospirillum* [6, 10, 11]. *Sulfolobus*, *Acidianus* и *Sulfurococcus* являются термофильными архебактериями, обитающими в кислых термальных почвах и гидротермах [2, 12, 13]. В отличие от тиобацилл сульфобациллы и архебактерии — факультативные хемолитоавтотрофы, то есть помимо хемолитотрофного роста они способны к органотрофному росту (гетеротрофный и миксотрофный рост), используя в качестве источника углерода и энергии органические вещества.

Окисление железа. Для процессов выщелачивания металлов важное значение имеют бактерии *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*, бактерии рода *Sulfobacillus*, и архебактерии *Acidianus brierleyi* и *Sulfurococcus yellowstonii* [2, 5, 6, 11-17].

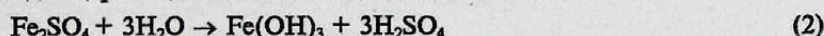
Окисление железа (II) в природе может протекать естественным (химическое окисление) путем, но бактерии ускоряют этот процесс в сотни и тысячи раз (важно присутствие кислорода) [2]. Реакция окисления протекает по вероятной схеме:

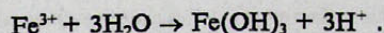


Согласно расчетам Туовинена и Келли, окисление двух ионов Fe^{2+} приводит к синтезу одной молекулы АТФ [3].

Эта реакция важна для выщелачивания металлов, так как позволяет: а) накапливать биомассу бактерий в рудах и растворах, б) получить сильный окислитель многих сульфидных минералов — Fe^{3+} , в) создать высокий окислительно-восстановительный потенциал в среде [2].

Окисленное железо (III), в зависимости от его концентрации и pH среды, гидролизуются, часть его выпадает в осадок в виде гидроксида железа и выделяются H^+ ионы:



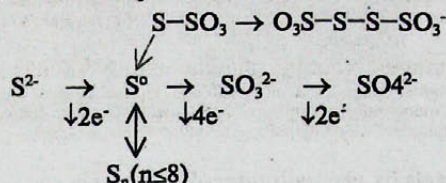


Это позволяет регулировать pH и концентрацию окисного железа в растворах [18, 19].

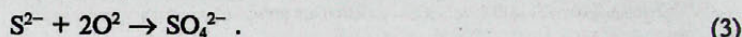
Окисление серы. Способностью окислять элементарную серу и ее восстановленные соединения обладают тионовые бактерии — *T. ferrooxidans*, *T. thiooxidans*, *T. organoparus*, *T. thioparus*; сульфобациллы — *Sulfobacillus sulfidooxidans*, *S. thermosulfidooxidans*, *S. acidophilus*; экстремально термофильные архебактерии — *Sulfolobus solfataricus*, *Sf. acidocaldarius*, *Acidianus brierleyi*, *Sulfurococcus yellowstonii*, *Sf. shibitae* и т.д. [2, 5, 7, 12, 17, 20, 21].

Выяснению особенностей механизма окисления серы у различных групп сероокисляющих бактерий посвящены многочисленные исследования [2, 3, 7, 22-24].

Окисление серы бактериями — сложный и многостадийный процесс, включающий разные ферменты, промежуточные вещества, принципиально различные механизмы окисления [2, 7, 24]. Наиболее вероятной считается следующая схема:



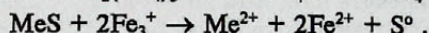
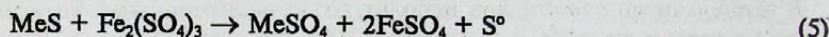
Кратко:



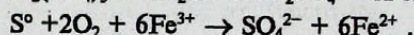
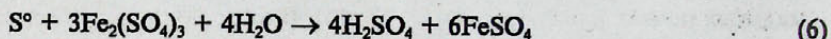
Окисление сульфидных минералов. Известно, что микроорганизмы окисляют сульфидные минералы до водорастворимых сульфатов прямым и косвенным путем. В первом случае разрушение кристаллической решетки сульфидных минералов происходит с участием ферментных систем микроорганизмов [22]



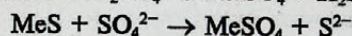
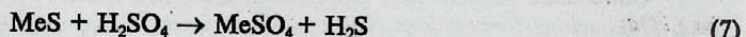
Во втором случае окисление сульфидных минералов происходит под воздействием неорганического окислителя, главным образом трехвалентного железа [22, 25, 26]



($\text{S}^0 = \text{S}_n$, $n(8)$ [23, 27] и далее бактерии могут окислять серу по реакции (3) до сульфат аниона, Fe(II) по реакции (1) до Fe(III), тем самым стимулируя дальнейшее окисление сульфидов [22]. Если образованная элементарная сера не участвует в метаболизме бактерий, она накапливается в больших количествах на поверхности минералов и в периплазмах бактерий [23, 28, 29]. Считается также, что трехвалентное железо тоже может окислять элементарную серу до сульфат аниона [25, 30, 31]:



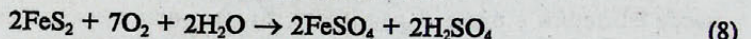
При низких значениях окислительно-восстановительного потенциала в среде различные минералы могут саморазрушаться под воздействием H^+ , SO_4^{2-} :



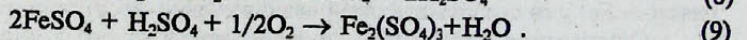
(сульфиды следующих Me: Ni, Zn, Cd, Mn, Hg, Ga) [32].

Это объясняется тем, что каждый сульфидный минерал, обладая свойственной ему кристаллической структурой, в окислительном процессе устойчив по-разному. Окислительно-восстановительный потенциал растворов, содержащих *T. ferrooxidans*, равен около 0,6-0,7В, только с кислородом или железом (III) в среднем 0,4-0,5В. В сернокислом растворе pH=2,5 ряд устойчивости наиболее известных рудных сульфидов выглядит следующим образом: галенит (0,30В), халькозин (0,35В), сфалерит (0,35В), халькопирит (0,40В), висмутин (0,40В), станнин (0,45В), пирротин (0,45В), тетраэдрит (0,45В), арсенопирит (0,50В), пентландит (0,55В), пирит (0,55-0,60В) [22].

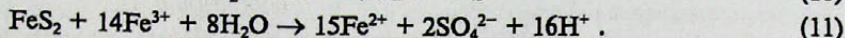
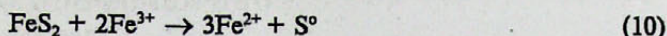
Основные микробиологические исследования по выщелачиванию проводились на пирите, как эталоне сульфидных минералов. *T. ferrooxidans* окисляет пирит путем



и далее



Здесь задействованы (3) и (1) механизмы окисления [7, 22]. При окислении пирита непрямым путем сульфид-анион в пирите окисляется до элементарной серы или же до сульфат-аниона по (5) и (6) механизмам [7, 25]:



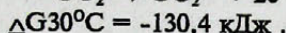
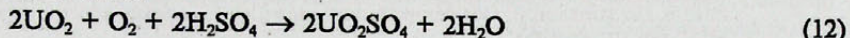
T. ferrooxidans из-за отсутствия сероукисляющей системы окисляет пирит непрямым путем, то есть окисляет Fe(II), и далее задействованы (10) и (11) пути окисления. Есть данные, что при окислении пирита *T. ferrooxidans*-ом в растворе и на поверхности минералов накапливается элементарная сера, которая затрудняет дальнейшее его окисление [7, 28].

Также *T. thiooxidans* и *T. organoparus* из-за отсутствия железоокисляющей системы пирит окисляют до Fe(II) и сульфат-аниона по реакции (8). В результате в среде накапливается Fe(II), который, в свою очередь, подавляет рост бактерий [20].

У термоацидофильных бактерий рода *Sulfobacillus* и археобактерий *Acidianus brierleyi* и *Sulfurococcus yellowstonii* процесс сходен с таковым у *T. ferrooxidans* [2, 5, 10, 12, 20, 33].

Окисление других сульфидных минералов происходит таким же образом. Тщательно изучено бактериальное окисление кохлинита [34], халькопирита [35, 36], сфалерита [13, 30], арсенопирита [29, 33], пирротина, марказита, пентландита [37], галенита, молибденита [38] и т.д.

Бактериальному выщелачиванию подвергается также уран, который в природе находится главным образом в составе сложных комплексных минералов в форме окиси четырехвалентного урана (UO₂) [39, 40]. Высказано предположение, что бактерии *T. ferrooxidans* окисляют четырехвалентный уран [2, 41-43] по реакциям:



Шестивалентный уран растворим, и может быть выщелочен из руды [43].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каравайко Г.И., Грудев С.Н. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 5-25.
- [2] Биоготехнология металлов: Практ. руководство. Науч. ред. Каравайко Г.И., Росси Д.Ж., Агате А., Грудев С., Авакян З.А.). М.: ЮНЕП, 1989, с. 374.
- [3] Пивоварова Т.А., Головачева Р.С. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 29-58.
- [4] Brombacher C., Bachofen R., Brandt H. — Appl. Microbiol. Biotechnol., 1997, v. 48, N 3, p. 577-587.
- [5] Каравайко Г.И., Голышина О.В., Троицкий А.В., Вальехо-Роман К.М., Головачева Р.С., Пивоварова Т.А. — Микробиология, 1994, т. 63, № 4, с. 668-682.
- [6] Johnson D.B. — FEMS Microbiol. Ecology, 1998, v. 27, p. 307-317.
- [7] Schippers A., Rohwerder T., Sand W. — Appl. Microbiol. Biotechnol., 1999, v. 52, p. 104-110.
- [8] Klueck B., Schmidt C., Adriano D.C. — Water, Air, and Soil Pollut., 1998, v. 106, N 1-2, p. 1-16.
- [9] Ollson G., Pott B.-M., Larson L., Holst O., Karlsson H.T. — J. Ind. Microbiol., 1995, v. 14, N 5, p. 420-423.
- [10] Norris P.R., Clark D.A., Owen J.P., Waterhouse S. — General Microbiol., 1996, v. 142, p. 775-783.
- [11] Меламуд В.С., Пивоварова Т.А. — Прикл. биох. и микробиол., 1998, т. 34, № 3, с. 309-315.
- [12] Larson L., Ollson G., Holst O., Karlsson H.T. — Resour. and Environ. Biotechnol., 1997, v. 2, N 1, p. 19-34.
- [13] Yasuhiro K., Hirougu N., Saturo A. — Hydrometallurgy, 1997, v. 47, N 2-3, p. 339-352.
- [14] Okereke A., Stevens E.S. — Appl. and Environm. Microbiol., 1991, v. 57, N 4, p. 1052-1056.
- [15] Sand W., Rohde K., Sobotke B., Zenneck C. — Appl. and Environm. Microbiol., 1992, v. 58, N 1, p. 85-92.
- [16] Norris P.R. — Progress in Biohydrometallurgy-Coglieri-may 1983, p. 83-96.
- [17] Вордьян Н.С. — Биол. журн. Армения, 1999, т. 52, № 1, с. 38-43.
- [18] Гечев Н.Ф. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 340-346.
- [19] Петрова Т.А. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 67-84.
- [20] Suzuki I., Lee D., Mackay B., Haramis L., Oh J.K. — Appl. and Environm. Microbiol., 1999, v. 65, N 11, p. 5163-5168.
- [21] Vlasceanu L., Popa R., Kinkle B.K. — Appl. and Environm. Microbiol., 1997, v. 63, N 8, p. 3123-3127.
- [22] Панин В.В., Каравайко Г.И., Полякин С.И. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 203-221.
- [23] Schippers A., Sand W. — Appl. and Environm. Microbiol., 1999, v. 65, N 1, p. 319-321.
- [24] Visser J.M., Robertson L.A., Verseveld V.H.W., Kuenen J.G. — Appl. and Environm. Microbiol., 1997, v. 63, N 6, p. 2300-2305.
- [25] Mustin C., Berthelin J., Marion P., Donato P. — Appl. and Environm. Microbiol., 1992, v. 58, N 4, p. 1175-1182.
- [26] Garcia O., Bigham J.M., Tuovinen O.H. — Can. J. Microbiol., 1995, v. 41, p. 578-584.
- [27] Кулебякин В.Г. Бактериальное выщелачивание сульфидных минералов. — М.: Наука, 1978, с. 262.
- [28] Merretting U., Wlotzka P., Onken U. — Appl. Microbiol. Biotechnol., v. 31, p. 626-628, 1989.
- [29] Dopson M., Berje Lindstrom E. — Appl. and Environm. Microbiol., 1999, v. 65, N 1, p. 36-40.
- [30] Garcia O., Bigham J.M., Tuovinen O.H. — Can. J. Microbiol., 1995, v. 41, p. 578-584.
- [31] Das A., Mishra A.K. — Appl. Microbiol. Biotechnol., 1996, v. 45, p. 377-382.
- [32] Ямаи К. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 234-242.
- [33] Меламуд В.С., Пивоварова Т.А., Кондратьева Т.Ф., Каравайко Г.И. — Прикл. биох. и микробиол., 1999, т. 35, № 2, с. 182-189.
- [34] Groudev S.N. — Докл. Болгарской АН, 1980, т. 33, № 5.
- [35] Mehta A.P. — Biotechnology and Bioengineering, 1982, v. 24, p. 919-940.
- [36] Marsh R.M., Norris P.R., Le Roux N.W. — Progress in Biohydrometallurgy-Coglieri-may, 1983, p. 71-81.
- [37] Яхонтова Л.К. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 222-233.
- [38] Nagaoka T., Ohmura N., Saiki H. — Appl. and Environm. Microbiol., 1999, v. 65, N 8, p. 3588-3593.
- [39] Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1983, 648 с.
- [40] Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Гос. Изд-во геол. лит., 1950, 956 с.
- [41] Лалкова Н.Н. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 117-129.
- [42] Туовинен О.Х. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 59-66.
- [43] Торма А.Е. — Биоготехнология металлов. М.: ЮНЕП, 1985, с. 273-282.