

Биолог. журн. Армении, 1-2 (59), 2007

УДК 579.846

## ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ С ПОМОЩЬЮ *SULFOBACILLUS THERMOSULFIDOOXIDANS* SUBSP. *ASPOROGENES*

Ս.Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Լ.Տ. ՄԱՐԿՕՅԱՆ, Շ.Յ. ՆԱԳԺԱԼՅԱՆ

*Институт микробиологии ИАН Армении, 2201, г. Абовян*

Изучены основные характеристики периодического процесса выщелачивания Тандзутской упорной золотосодержащей пиритной руды с использованием оригинального штамма умеренно термофильной бактерии *Sulfobacillus thermosulfidooxidans subsp. asporogenes*. Выявлены оптимальные физико-химические параметры процесса окисления руды. Установлено, что применение сульфобацилл, по сравнению с мезофильными бактериями, позволяет в несколько раз увеличить скорость выщелачивания железа.

Ուսումնասիրվել են չափավոր թերմոֆիլ *Sulfobacillus thermosulfidooxidans subsp. asporogenes*-ի մասնակցությամբ Տանձուտի դժվար մշակվող ոսկի պարունակող պիրիտային հանքաքարի տարալվացման պարբերական պրոցեսի հիմնական բնութագրերը: Բացահայտվել են հանքաքարի օքսիդացման պրոցեսի ֆիզիկա-քիմիական պայմանների օպտիմալ պարամետրերը: Հաստատվել է, որ սուլֆոբացիլների կիրառումը բոլոր 1 տալիս մեգոֆիլ բակտերիաների համեմատությամբ մի քանի անգամ մեծացնել էրկաթի տարալվացման արագությունը:

The main characteristics of the batch leaching process of Tандzout refractory gold containing pyrite ores by original species of moderate thermophilic bacteria *Sulfobacillus thermosulfidooxidans subsp. asporogenes* have been studied. Optimal values of physical and chemical factors of pyrite ore biooxidation process have been revealed. The application of sulfobacilli allows to increase several times the rate of ferrous leaching in comparison with mesophilic bacteria.

*Упорная золотосодержащая руда – выщелачивание пирита – умеренно термофильные бактерии*

Биогидрометаллургический метод получения золота в практике применяется главным образом для переработки арсенопирит-пиритных концентратов, в которых золото в основном тонко вкраплено в арсенопирит [9]. Однако в некоторых месторождениях, в частности, в Тандзутском месторождении Армении, золото связано с пиритом. Известно, что пирит является наиболее трудно окисляемым минералом, в том числе с помощью бактерий. Поэтому пиритные золотосодержащие руды относятся к упорным типам руд.

В настоящее время в технологическом процессе чанового выщелачивания упорных золотосодержащих арсенопирит-пиритных руд и концентратов в основном используются мезофильные хемолитотрофные

бактерии (ХБ) *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans* и их ассоциации [8]. Однако процесс окисления сульфидных минералов является экзотермическим, и температура в пульпе может повышаться до температур, превышающих верхний температурный предел роста мезофильных бактерий [10]. В этом отношении особо возрастает значимость термофильных бактерий, поскольку они способны функционировать при повышенных температурах. Однако процессы выщелачивания золотосодержащих руд в термофильных условиях недостаточно изучены. Имеющиеся немногочисленные данные касаются арсенопирит-пиритных концентратов [4, 8].

Цель настоящей работы - изучение основных характеристик процесса биоокисления упорной золотосодержащей пиритной руды Тандзутского месторождения Армении при повышенных температурах с использованием выделенных нами оригинальных штаммов умеренно термофильных бактерий *S. thermosulfidooxidans subsp. asporogenes* [2] бактерий *Leptospirillum sp.* [3].

**Материал и методика.** Культивирование лептоспирилл проводили на среде Летена, сульфобацилл - на модифицированной среде Брэерли [1]. В качестве источника энергии использовали  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в количестве 20г/л. При выращивании сульфобацилл среду дополняли дрожжевым экстрактом (0,02%).

Бактериальному выщелачиванию подвергали золотосодержащую пиритную руду Тандзутского месторождения Армении крупностью 100/170мкм. Опыты проводили в колбах Эрленмейера в периодическом режиме на качалке (180 об/мин) при 37° или 50° в зависимости от используемых бактерий. Об интенсивности окисления руды судили по количеству ионов железа, перешедших в раствор, и изменению pH и Eh среды, а также по увеличению количества бактериальных клеток в жидкой фазе.

Окисное железо определяли комплексометрическим методом трилоном б, закисное - бихроматным методом [5].

pH и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) измеряли pH-метром-милливольтметром "pH-121".

**Результаты и обсуждение.** Изучение минералогического состава показало, что руда Тандзутского месторождения Армении в основном представлена пиритом. Химический состав руды приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав руды Тандзутского месторождения

Проба	Содержание, %									
	Au, г/т	Ag, г/т	Cu	Mo	As	Pb	Zn	Fe	S	Sb
3-2004	1,97	5,73	0,16	0,0026	0,0	0,01	0,0	33,40	26,04	0,0054
2-2004	1,07	2,4	0,19	0,0025	0,0	0,04	0,0	11,52	13,50	0,006

Эта руда характеризуется высоким содержанием железа и серы и отсутствием мышьяка. В нем в небольших количествах присутствуют медь, свинец, молибден, сурьма. Содержание золота в пробах варьирует от 1,0 до 2,0г/т. Результаты фазового анализа указывают на низкую степень окисленности. Примерно 98% общего содержания железа и серы в руде находятся в сульфидной форме (табл.2).

Выщелачивание руды осуществляли с применением оригинальных штаммов мезофильных бактерий *A.ferrooxidans*, а также бактерий *Leptospirillum*

*spp.* и умеренно термофильной бактерии *S.thermosulfidooxidans subsp. asporogenes* при температуре 40°.

Таблица 2. Фазовый анализ форм нахождения металлов в руде

Проба	Содержание, %								
	Cu			Fe			S		
	об- шая	окислен- ная	сульфид- ная	об- щес	окислен- ное	сульфид- ное	об- шая	суль- фатная	суль- фидная
3-2004	0,16	0,0	0,16	33,4	0,66	32,74	26,04	0,37	25,67
2-2004	0,19	0,0	0,19	11,52	0,59	10,93	13,50	0,26	13,24

Исследования показали, что наибольшую активность в окислении Тандзутской руды проявляет выделенная нами ранее умеренно термофильная бактерия *S.thermosulfidooxidans* шт.86. Так, за 12 дней культивирования *A.ferrooxidans* шт.Тз-1, выделенного из рудничных вод того же месторождения, выщелачивалось 1,6г/л железа, тогда как количество выщелоченного железа с применением бактерий *Leptospirillum spp.* шт. 64 и умеренно термофильной бактерии *S.thermosulfidooxidans subsp. asporogenes* шт. 86 составляло соответственно 4,2 и 6,8 г/л (рис. 1). Следует отметить, что при использовании *A.ferrooxidans* шт.Тз-1 наблюдалось быстрое наступление стационарной фазы и прекращение окисления руды.

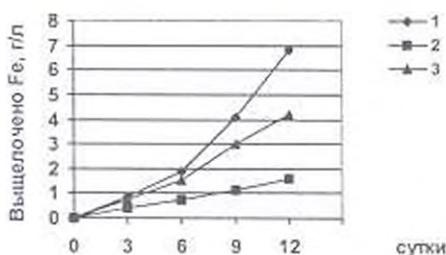


Рис.1. Выщелачивание Тандзутской руды мезофильными и термофильными ХБ (рН, плотность пульпы (ПП) -8%), 1 - *S.thermosulfidooxidans* шт.86, 2 - *A.ferrooxidans* шт. Тз-1, 3 - *Leptospirillum sp.* шт.64

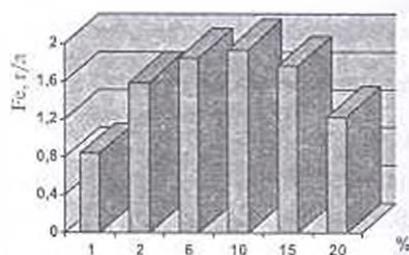


Рис.2. Выщелачивание Тандзутской руды с использованием *S.thermosulfidooxidans* шт.86 в зависимости от плотности пульпы (рН 1,9, продолжительность 11 суток).

Дальнейшие исследования проводились с *S.thermosulfidooxidans* шт.86. Процесс бактериального окисления руды изучали в зависимости от плотности пульпы, рН среды и количества трехвалентного железа.

Влияние плотности пульпы и рН. Концентрацию выщелачиваемой руды изменяли от 1 до 20%. Результаты показали, что с увеличением концентрации руды с 1 до 10% скорость выщелачивания железа возрастала.

Увеличение концентрации руды в пульпе более 10% приводило к снижению интенсивности процесса. Таким образом, максимальная скорость накопления в растворе ионов  $Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  наблюдалась при концентрации твердой фазы 10% (рис.2).

Исследования показали, что с применением *S.thermosulfidooxidans subsp.*

*asporogenes* шт.86 наибольшее количество железа выщелачивается при исходном значении pH 1,8 (рис.3).

Влияние трехвалентного железа. Изучение влияния  $Fe^{3+}$  на выщелачивание руды с помощью *S.thermosulfidooxidans* шт.86 проводилось в интервале его концентраций 0,476 - 1,93г/л, при pH исходного биораствора 1,95 и концентрации твердой фазы 8%. Обнаружено, что наибольшее количество железа (24,9%) выщелачивается при содержании в среде трехвалентного железа исходной концентрации 1,28г/л. Именно при этой концентрации  $Fe^{3+}$  наблюдалось максимальное повышение окислительно-восстановительного потенциала и наиболее интенсивное образование серной кислоты, в результате чего pH биораствора снижался до 0,8. При более высоком содержании исходной концентрации  $Fe^{3+}$  количество выщелоченного железа уменьшалось (табл.3).

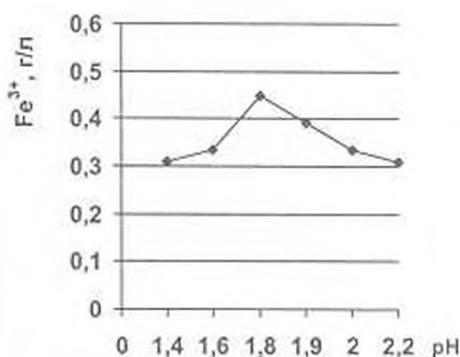


Рис. 3. Выщелачивание Таандзутской руды с помощью *S.thermosulfidooxidans* шт.86 в зависимости от pH (плотность пульпы 5%, продолжительность - 3 сут).

Таблица 3. Выщелачивание железа с помощью *S.thermosulfidooxidans* шт.86 в зависимости от исходных концентраций  $Fe^{3+}$  (Продолжительность опыта - 17 сут, пл - 8%, t - 37°)

Исходные концентрации $Fe^{3+}$ , г/л	Выщелочено Fe		pH исх/конеч	Eh, мВ исх/конеч
	г/л	%		
0,476	3,696	11,5	1,95/1,15	650/740
0,952	5,796	18,1	1,95/1,1	660/780
1,288	7,980	24,9	1,95/0,85	660/855
1,4	6,888	21,5	1,9/0,95	655/790
1,932	6,384	19,95	1,95/0,85	660/755

Выщелачивание руды с применением ассоциации бактерий. Выщелачивание Таандзутской золотосодержащей пиритной руды осуществляли также с применением *S.thermosulfidooxidans subsp. asporogenes* шт.86 и бактерий *Leptospirillum spp.* (3), а также их ассоциациями. Опыты проводили при 37°. Исследования показали, что при 37°, что является оптимальной температурой роста лептоспирилл, адаптированные культуры их окисляли пирит в 1,5 раза активнее, чем *S.thermosulfidooxidans* шт.86. В результате за 15 сут культивирования при окислении пирита *Leptospirillum sp.* шт.64 выщелачивалось примерно 56,4% железа, против 32,28%, выщелоченного *S.thermosulfidooxidans* шт.86 (табл.4).

Применение *Leptospirillum sp.* шт.64 в ассоциации с *S.thermosulfidooxidans* шт.86 приводило к снижению продолжительности лаг фазы и увеличению

скорости окисления пирита, в результате чего степень окисления последнего достигала 92,7%. Предполагается, что при совместном выращивании возникают синтрофные отношения между указанными бактериями. *S.thermosulfidooxidans* шт.86 снабжает бактерии *Leptospirillum spp.* ионами двухвалентного железа и в свою очередь удовлетворяет свои потребности в органических веществах за счет экзометаболитов лептоспирилля. Ускорению окисления пирита способствует также повышение окислительно-восстановительного потенциала среды вследствие активного окисления железа клетками лептоспирилля и доминирования ионов  $Fe^{3+}$  над  $Fe^{2+}$  в среде.

Таблица 4. Выщелачивание руды термофильными серо- и/или железокисляющими бактериями и их ассоциациями (продолжительность выщелачивания - 15 сут, ПП-5%, рН 2,05)

Использованные культуры	Выщелочено Fe		рН нач/конеч.	Eh, мВ
	г/л	%		
<i>S.thermosulfidooxidans</i> шт.86	3,5	32,2	2,0 / 1,2	680 /710
<i>Leptospirillum sp.</i> шт.72	3,8	35,9	2,0 / 1,2	680 /720
<i>Leptospirillum sp.</i> шт.64	6,58	60,37	2,0 / 1,1	680 /775

Таким образом, применение термофильных бактерий приводит к интенсификации выщелачивания сульфидных минералов, в основе которой лежит увеличение скорости реакции окисления с повышением температуры. К тому же применение термофилов может исключить необходимость охлаждения реакционной массы, разогревающейся в результате экзотермических реакций окисления сульфидов, в частности пирита, до температур, значительно превышающих верхний температурный предел роста мезофильных бактерий [8].

Значимость *Leptospirillum spp.* бактерий в биовыщелачивании пиритной руды обусловлена их высокой адгезивностью по отношению к пириту, высоким сродством к ионам двухвалентного железа ( $K_s = 0,25$  мМ, против 1,34 мМ у *A. ferrooxidans*) и их низкой чувствительностью к ингибирующему действию трехвалентного железа ( $K_i = 42,8$  мМ против 30 мМ у *A. ferrooxidans*) [6, 7]. Исследования показывают, что бактерии *Leptospirillum spp.* могут играть не менее важную роль в биовыщелачивании железосодержащих руд и концентратов, чем *A. ferrooxidans* [11].

В последнее время с помощью молекулярно-биологических методов исследования микробных популяций установлено, что бактерии *Leptospirillum spp.* являются доминирующими при окислении золотосодержащих арсенопиритных руд и концентратов в непрерывных реакторах, функционирующих при 40° и рН 1,6 [9, 10].

Полученные нами данные подтверждают, что ассоциации умеренно термофильных сульфобацилл и бактерий *Leptospirillum spp.* могут успешно применяться в процессах бактериальной переработки Таандзутской руды, а также золотосодержащих пиритных руд и концентратов других месторождений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Биогeотехнология металлов. Практическое руководство. Под ред. Г.И.Каравайко, Дж. Росси, А.Агате, С. Грудева, З.А.Авкин). - М.: Центр Международных проектов ГКНТ, 375с, 1989.
2. *Варданин Н.С.* Биотехнология, 6, 48-55, 1998.
3. *Варданин Н.С., Аюпиан В.П.* Микробиология, 72, 4, 1-5, 2003.
4. *Меламуд В.С., Пивоварова Т.А., Кондратьева Т.Ф., Каравайко Г.И.* Прикл. биохимия и микробиология, 35, 2, 182-189, 1999.
5. *Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов Н.Ю.* Методы анализа природных вод. - М.: Недра, 1970.
6. *Norris P.R., Barr D.W., Hinson D.* In: P.R.Norris, D.P. Kelly (Eds.), Biohydrometallurgy, proceedings of international symposium. Science and Technology Letters. Kew, Surrey, U.K. 43-59, 1988.
7. *Norris P.S., Kelly D.P.* Metallurgical application of bacterial leaching and related microbiological phenomena, Murr L.F., Torma A.E., Brierley J.A. (Eds.), N.Y.: Acad. Press, P.83, 1978.
8. *Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L.* Bioleaching review part II: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. Appl. Microbiol. Biotechnol., 63, 249-257, 2003.
9. *Rawlings D.E.* In: Jerez C.A., Vargas T., Toledo H., Wiertz J.V. (Eds.), Biohydrometallurgical processing, University of Chile, Santiago, 9-17, 1995.
10. *Rawlings D.E., Tributsch H., Hansford G.S.* Microbiology, 145, 5-13, 1999.
11. *Sand W., Rohde K., Sobotke B., Zenneck C.* Appl. Environ. Microbiol., 58, 1, 85-92, 1992.

Поступила 20.III.2007