

З. Ульберг, В. Подольська

БІОТЕХНОЛОГІЇ В ЗОЛОТОДОБУВНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

В основі біотехнологічних процесів, які знайшли широке застосування в біо-гідрометалургії, лежить фундаментальне явище селективної металофільності, властиве тільки живим мікроорганізмам. Досліджуючи цю тему, автори розглядають біоколоїдні технології як інноваційні і перспективні, здатні підвищити ефективність відомих технологій, залучити в процес збагачення малорентабельні, важко збагачувані руди, розв'язати цілий ряд екологічних проблем.

РОЛЬ МЕТАЛОФІЛЬНИХ МІКРООРГАНІЗМІВ У ПРОЦЕСАХ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ЗОЛОТОВМІСНИХ РУД

Золоторудні родовища і рудопроявлення України мають особливості, які слід ураховувати, розробляючи технології їх збагачення. Насамперед, це первинні родовища, виниклі в результаті протікання ендегенних процесів [1]. Інколи в них налічують до п'яти різних типів руд. Більшість містить миш'як, а деякі – уран. Золото з цих родовищ переважно тонкодисперсне, і, на жаль, його вміст, як відносний, так і абсолютний, невеликий. Зазначені мінералогічні особливості потребують використання комплексу процесів у створенні технологій збагачення за традиційними схемами для руд одного родовища. При цьому виникає потреба надати всьому технологічному процесу високий рівень екологічної безпеки.

Для цього варто знайти нові підходи до переробки золотовмісних руд і захисту довкілля під час організації відповідних виробництв. Зазначеним вимогам відповідають біотехнологічні процеси. Світове золотодобування все частіше звертається до екологічно безпечних, простих у технічному виконанні, відносно дешевих біотехнологій, з допомогою яких можна ще й реалізувати безпечне захоронення відходів. Серед них: біофлокулярна флотація високодисперсного золота; біологічне вилуговування металів із сульфідних мінералів; біологічне розкладання кварцитів, що містять золото, і високотоксичних реагентів, таких як ціаніди та їхні металокомплекси, а також флотореагентів; вилучення супутніх елементів – миш'яку, урану. В Інституті біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України сфор-

© УЛЬБЕРГ Зоя Рудольфівна. Доктор хімічних наук, професор. Директор Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України.

ПОДОЛЬСЬКА Валентина Іванівна. Кандидат хімічних наук. Старший науковий співробітник відділу колоїдної технології природних систем цієї ж установи (Київ). 2011.

мульовано і розроблено комплекс біотехнологічних процесів, спрямованих на створення золотодобувної промисловості в Україні, вжиття пов'язаних із цим природоохоронних заходів. Перелік запропонованих підходів і чинних технологічних рішень наведено в табл. 1.

Формування, промислове освоєння згаданих технологій базується на результатах фундаментальних досліджень взаємодії мікроорганізмів з металами в іонному і колоїдному стані. Наукову основу становить явище **селективної металофільності мікроорганізмів** [2, 3]. Воно включає спроможність акумулювати з високим ступенем вибіркості дисперсні метали і мінерали, виявляючи резистентність до

високих концентрацій токсичних важких металів, а також здатність до трансформації в природних і технологічних умовах. Цей феномен властивий тільки живим клітинам.

У процесі біофлокулярної флотації інтактні металофільні клітини виступають ефективним селективним флокулянтном — збирачем. При цьому тонкодисперсне золото розміром <1 мкм включається в біокосні агрегати завбільшки ~60–70 мкм, уміст металу в них підвищується на 3–4 порядки проти вихідної руди (рис. 1). Основні стадії біотехнологічного процесу, спрямованого на вилучення золота з мінеральної сировини, а також супутні природоохоронні біотехнології наведено на рис. 2.

Таблиця 1. Новітні біогеотехнології для золотодобувної промисловості

Біогідрометалургія	Гідрометалургія
<i>Вилучення золота і супутніх металів</i>	
1. Біовилуговування (купчасте, чанове) золота, міді, супутніх металів	1. Вилуговування (купчасте, чанове) золота, міді, інших металів ціанідами і галоїдумісними сполуками
2. Біологічне розкриття і вилуговування золота з піритних, арсенопіритних, галенітових концентратів	2. Гідрометалургійні технології комплексної переробки сульфідних руд і концентратів (розкриття і вилуговування золота)
3. Біофлотаційне вилучення тонкодисперсного золота з руд різного мінералогічного складу	3. Пряме ціанування руд з одночасною адсорбцією золота і срібла на активованому вугіллі або іонообмінних смолах
4. Магнітна біосепарація, біогравітаційне вилучення золота з руд різного мінералогічного складу	4. Вилучення золота методом магнітної сепарації (на апараті Нельсона)
<i>Природоохоронні технології</i>	
1. Біологічне руйнування ціанідів і металокомплексів у стічних водах і пульпі. Знешкодження екологічно небезпечних хвостосховищ	1. Фізико-хімічні методи знешкодження ціанідів у стічних водах і пульпі (реагентне окиснення: хлорування, озонування, обробка діоксидом сірки)
2. Біологічна трансформація сполук арсену в стічних водах і пульпах шляхом переведення в мінералізований малорозчинний стан	2. Фізико-хімічні методи знешкодження миш'яку шляхом окиснення і переведення в малорозчинний стан, а також термовідгонки й уловлювання
3. Біосорбентне очищення шахтних вод від урану, торію, важких металів	3. Очищення шахтних вод за допомогою методів гальванокоагуляції, мікрофлотації, турбулентної флокуляції
4. Біосенсорний моніторинг важких металів на територіях рудопереробних підприємств. Біомедичний моніторинг	4. Закладання шахтних просторів хвостами збагачення золотодобувних підприємств
5. Біологічна ремедіація ґрунтів з підвищеним умістом важких металів	5. Утилізація відходів золотодобувних підприємств у вигляді керамічних і промислово-будівельних матеріалів

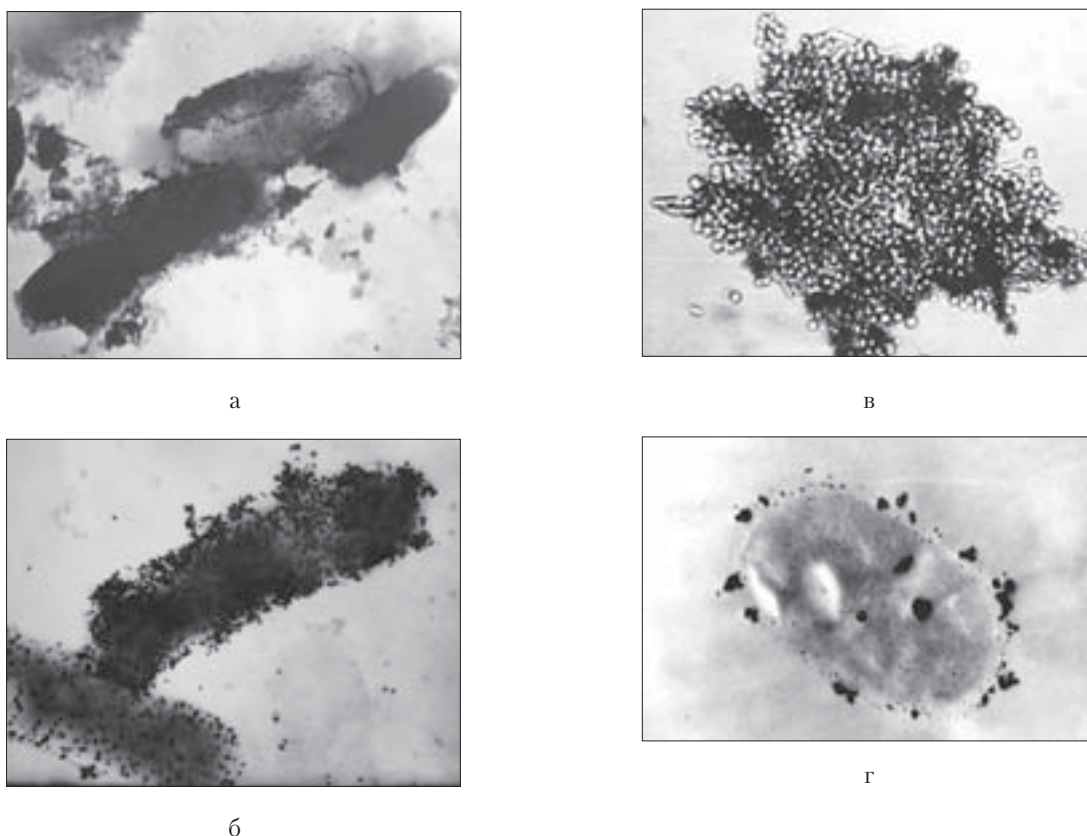


Рис. 1. Біокосні агрегати на основі бактерій *Bacillus sp.* Включають тонкодисперсне золото: а, б — клітини з частинками золота розміром 200–500 Å, що входили до складу флотоконцентрату; в — флокула з мікробних клітин з акумульованими частинками золота; г — зріз клітини *Bacillus sp.* з частинками золота, утвореними під час його відновлення з розчину

В інституті створено музей «техногенних» штамів бактерій, що їх виділили на золотих розсипах на шельфі Японського моря і родовищах інших металів, а згодом піддали адаптації, селекції, генетичному конструюванню. В процесах біофлотації використовують нативну біомасу, а також мікроорганізми після ліофільного висушування. Висока активність притаманна емульсіям глікопротеїнового комплексу, виділеного з металофільних бактерій [4]. Розроблено технології культивування клітин у промислових умовах з використанням дешевих ферменталізаторів. Як показали наші дослідження, біотехнологічні методи стануть особливо ефективними для збагачення глинистих окиснених і легко перепо-

дрібнюваних руд, наприклад, типу Мужівського родовища поліметалів (Закарпатська обл.). У цьому випадку можна вилучити на 20–25% більше золота; приріст для кварцито-глинистих руд сягатиме 10–15%; для кварцитів, залежно від ступеня подрібнювання, підвищення вмісту золота становитиме 10–15%; для метасоматичних туфів з різним обсягом глинистої фракції — 5–20%. Біотехнології не мають конкурентів у збагаченні руд, які містять екологічно небезпечні супутні домішки урану і миш'яку, а також великої групи сульфідних руд, де переробка традиційними методами ціанування, флотації або гравітаційно-седиментаційними (апарати Нельсона) дає відчутні втрати (до ~20% золота).



Рис. 2. Біотехнології в переробленні золотовмісних руд

Явище металофільності має багато застосувань. Золотофільні клітини *Bacillus sp.* проявляють високу селективність під час флотаційного вилучення тонкодисперсних фаз шееліту в присутності CaCO_3 [5]. Завдяки цій ознаці розроблено біотехнологічний процес збагачення вольфраму і ніобію. У вилученні галеніту з суміші зі сфалеритом ефективні клітини *T. ferrooxidans*. Завдяки комплексному підходові, наприклад, мінеральну суміш, яка містить зазначені мінерали, розділено в промисловому потоці на фракції галеніту (95%) і сфалериту (4,5%). Формування агрегатів з часток тонкого золота за допомогою біореагентів з подальшим збагаченням гравітаційними методами об'єднує простоту, екологічність гравітаційного методу з продуктивністю біологічного.

Біотехнології міцно втримують позиції у збагаченні так званих «упорних» руд, де золото лежить усередині сульфідної матриці. Як правило, це пірити й арсенопірити. Головним технологічним завданням для вилучення золота стає біологічне окиснення вмісних мінералів за допомогою біохімічних процесів або реагентів [6]. Деякі бактерії використовують як катализатори в окисненні упорних сульфідних руд і концентратів, через що вдається вилучити до 90% металу проти 30% за прямого ціанування.

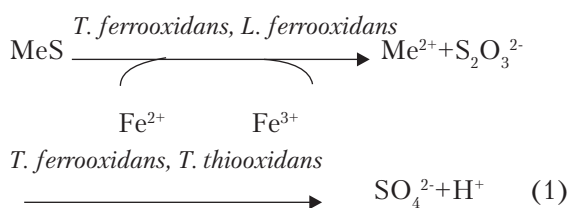
У статті увагу приділено насамперед біотехнологічним процесам вилучення золота з руд українських родовищ, показано шляхи розв'язання екологічних проблем гірничо-збагачувальних фабрик.

КЛІТИННІ РЕАКЦІЇ У ПРОЦЕСАХ БІОТРАНСФОРМАЦІЇ МЕТАЛІВ І МІНЕРАЛІВ

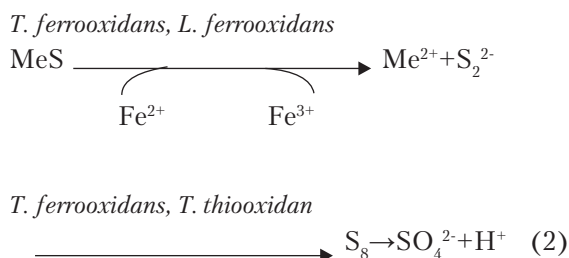
Розглянемо деякі клітинні реакції, що визначають біотехнології перероблення мінеральної сировини.

1. Механізми бактеріального руйнування сульфідів металів уключають дві основні реакції, здійснювані клітинами *T. ferrooxidans*, а саме: переведення дво-валентного заліза в тривалентне, а також окиснення сульфідів у сульфати з утворенням проміжних сполук тіосульфатів або сірки.

а) Тіосульфатний механізм

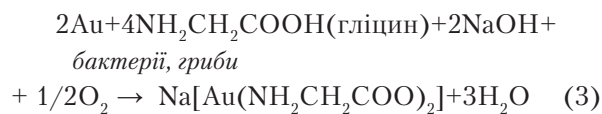


б) Полісульфідний механізм



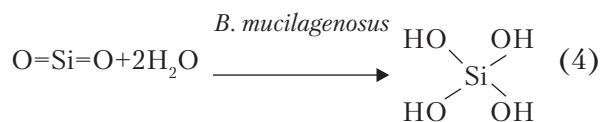
Ми докладно дослідили процес руйнування галеніту в концентратах Мужієвського родовища, здійснений за полісульфідним механізмом [7]. Технологічна мета роботи полягала у створенні екологічно безпечного процесу перероблення гравітаційного концентрату.

2. Процес мікробіологічного вилуговування золота з руд рентабельний за невеликих умістів тонкодисперсного золота. Основним компонентом, що бере участь у процесі, виступає продукована клітинами амінокислота гліцин, але такими властивостями можуть володіти й інші амінокислоти або їхні суміші [8].



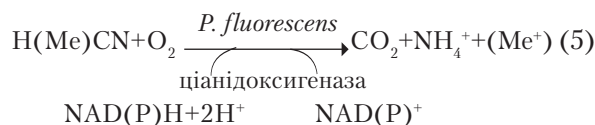
Економічно вигідна мікробіологічна переробка хвостів, які містять невеликі концентрації тонкодисперсного металу або золотовмісні піски.

3. Біотехнології вилучення золота з кварцитів мають стадію бактеріального розкладання кварцитів з вивільненням металу і наступною флотацією. Мінерал, за нашими даними, руйнується під дією силікатних бактерій *B. mucilagenosus* у лужному середовищі [9].



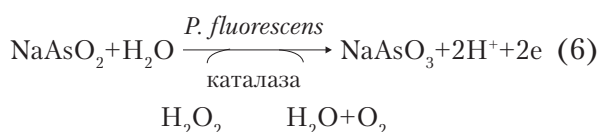
Головну роль відіграють екзометаболіти — полісахариди, амінокислоти, оцтова, шавлева, лимонна кислоти, білки — тирозин, серин, аланін, гістидин, гліцин. Має місце диспергування кристалічного кварциту, селективне вилуговування металів в іонному, колоїдному стані, утворення нових фаз.

4. Реакція деструкції ціаніду клітинами *P. fluorescens* у діоксид вуглецю й аміак в аеробних умовах протікає за участю ферменту ціанідоксигенази [10].



Механізм деструкції у стічних водах складніший. Реакції тривають за участю різних ферментів, уключають утворення багатьох проміжних продуктів залежно від складу стоків. Результати дослідження цих процесів, а також основні стадії біотехнології руйнування ціанідів буде викладено нижче.

5. Інша важлива для України екологічна проблема стосується біодетоксикації миш'яку. Група золотовмісних родовищ Українського кристалічного щита містить після збагачення в концентратах від 8 до 25% його сполук. Потрібне біологічне переведення миш'яку в мінералізований нерозчинний малотоксичний стан. Інститут біоколоїдної хімії висвітлив деякі механізми і процеси, вагомі для створення технологічного циклу [11]. Плазмід-детермінований процес окиснення тривалентного миш'яку проходить у декілька стадій. На першій клітина акумулює As(III). Далі відбувається окиснення атомарним киснем, утвореним під час перекисного окиснення ліпідів, які, перетворюючись на гідроперекиси, ефективно окиснювали арсеніт в арсенат за участю ферменту каталази.



Біологічне перетворення As(III) в As(V) дуже важливе з двох позицій: по-перше, токсичність арсенату на декілька порядків менша, ніж в арсеніту; по-друге, це перша фаза переходу As у мінералізований стан у вигляді скородиту й апатиту.

БАКТЕРІАЛЬНЕ ВИЛУГОВУВАННЯ СКЛАДНИХ ЗОЛОТО-СВИНЦЕВИХ РУД

Останнім часом усе популярніші біологічні методи вилуговування. Будують золотопереробні підприємства з обсягом переробки понад мільйон тонн руди на рік, наприклад, на Олімпіадинському родовищі (Росія), Амантатуйському кар'єрі (Узбекистан), на фабриках Бразилії (San-Bento), ПАР (Fair View), Австралії (Harbour Lights) [12]. Число введених у 2000–2008 рр. в експлуатацію підприємств, які використовують біогідрометалургійну технологію переробки упорних руд і концентратів, дорів-

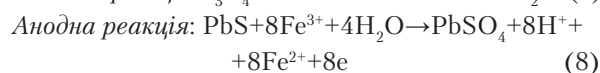
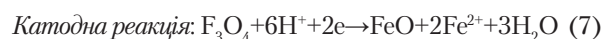
нює 24; у той час як за попередні 14 років було задіяно тільки 13. Найбільший прогрес показує Китай, де за 8 років запущено 7 біозаводів. Нині найбільшу потужність (до 960 т/добу) має завод Ashanti-Sansu в Гані.

Біовилуговування металів з руд розвиватиметься шляхом підвищення селективності, технологічності, ефективності процесів. У наших дослідженнях ці завдання було реалізовано завдяки введенню у створені технології фізико-хімічних впливів на біологічні процеси і реакції, зокрема, електричних полів.

Практикування біогідрометалургійної технології пов'язане з Мужієвським родовищем, на базі якого в 1999 р. було побудовано фабрику. Концентрат гравітаційного збагачення (КГЗ) містив до 40% сульфідів свинцю. Дослідження виявили успішність мікробного вилуговування сульфідів у КГЗ за допомогою мікробної асоціації тіобактерій *T. ferrooxidans* M1, де містились бактерії *T. thiooxidans*, *Leptospirillum sp.*, а переважали *T. ferrooxidans*. Під час окиснення відбувалось диспергування руди й утворення тонкодисперсного англезиту, що підтвердили дані рентгенофазового аналізу [7].

Додавання до біомінеральної суспензії збагаченого магнетиту (64,5% Fe₃O₄) сприяло скороченню тривалості, підвищенню ефективності окиснення сульфідної сірки в природному і синтетичному галенітах [13]. Розчиняючись, магнетит генерував Fe(II), яке в кислому середовищі слугує субстратом для автотрофних бактерій. Вони забезпечували генерування Fe(III), підвищуючи окисний потенціал системи.

Внаслідок гальванічної взаємодії різних мінералів поєднувались реакції відновлення магнетиту й окиснення галеніту:



Аналіз показує, що біомінеральна суспензія, котра містить сульфідну руду, магнетит, культуру тіобактерій, має позитивний окислювально-відновний потенціал — ОВП (0,2–0,4 В), схильна до окиснювального розкладу галеніту в присутності магнетиту одночасно з бактеріальним, пов'язаним з окисненням сірки, продукуванням сірчаної кислоти. Найбільшому ступеневі розкладу магнетиту (~71%) відповідав найбільший ступінь окиснення галеніту (~96%). При цьому досягнуто максимальної порівняно з іншими зразками концентрації Fe^{3+} . Оптимальне співвідношення галеніт:магнетит було 4:1–2.

Оброблення постійним електричним полем (0,5 В/см, $E_a = +0,22$ В (х.с.е.), тривалість — 5 хв., пауза — 10 хв.) сприяло покращенню кінетичних показників, глибини окиснення [13]. В оброблених зразках вона сягнула майже 99%. Під дією постійного електричного поля в розчині відбувалось безперервне катодне відновлення Fe^{3+} , поява додаткового субстрату Fe^{2+} стимулювала ріст бактерій. Динаміка зміни ОВП свідчила, що в біосуспензії надмірно генерувались іони Fe^{3+} і дещо зростав потенціал, очевидно, внаслідок активізації тіобактерій під дією поля. Це може стати поясненням прискореного окиснення галеніту в біомінеральній суспензії.

Рекомендована технологічна схема включає вирощування адаптованої культури тіобактерій; інокулювання біомаси в суспензію гравітаційного концентрату; мікробне вилуговування сульфідів, активоване добавками магнетиту і періодичним обробленням постійним електричним струмом; згущення пульпи. Відокремити сульфат свинцю від окисненої руди після мікробного вилуговування допоможе фракціонування у висхідних потоках води, використання відцентрових гравітаційних апаратів або вилуговування гарячим 30%-ним NaCl. Для додаткового

вилучення з окисненої руди дрібнодисперсного золота вдаються до біофлотації або біофлокуляції.

Запропонований метод має грати роль підготовчої операції перед плавкою концентрату і вилученням золота.

КОЛОЇДНА БІОТЕХНОЛОГІЯ ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ВІД ЦІАНІДІВ

Великою проблемою золотопереробних фабрик у всьому світі залишається утилізація стоків, які вміщують ціаніди. Вони являють собою пульпу з подрібненої руди зі співвідношенням Т:Ж=1:1–2. Еважують, що інсоляція та інші природні чинники зменшують концентрацію ціанідів у хвостосховищах. Проте, як показав наш досвід, навіть в умовах таких сонячних регіонів, як Середня Азія або ПАР, концентрація ціанідів у хвостосховищах утримується на рівні >20–30 мг/дм³, головним чином, через наявність стійких комплексів заліза і міді. Ще одна причина у високому — ~100 мг/л вмістові тіоціанатів.

Особливої актуальності набувають технології знешкодження ціанідів, які не завдають екологічних збитків. Метод біологічної деградації становить реальну альтернативу хімічним методам завдяки невисокій вартості й екологічній безпеці. З природних забруднених місць виділено окремі штами й асоціації, яким притаманна ціанід-резистентність, деструктивна активність. До них належать бактерії *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas paucimobilis*, *Bacillus pumilis*, мікрогриби *Fusarium sp.*, *Stemphylium sp.*, мікроводорості *Chlorella vulgaris*, *Chlorella pirenoidosa* й інші [14].

Перешкоди для біодеструкції ціанідів у стічних водах чинять їхні висока токсичність, лужні значення рН, наявність стійких металокомплексів, миш'яку. Нині відомий один приклад успішного повномасштабного використання бактерій *P. pauci-*

mobilis для знешкодження ціанідів на півночі США. Очищення відбувалось за допомогою біологічних контакторів. Рідку фазу відділяли і розбавляли до концентрації, не більшої за 10 мг/л CN⁻. Вартість фабрики була ~\$10 млн.

Ми запропонували комплексне розв'язання проблеми знешкодження ціанідів у стоках. Для покращення кінетичних показників деструкції, а також з метою адаптації мікроорганізмів до екстремальних умов притаманну бактеріям біохімічну активність доповнено факторами фізико-хімічного впливу на біоколоїдну систему, яка включає вільні або закріплені клітини. Інший принципово важливий момент стосувався знешкодження пульпи.

Агентом-деструктором слугувала культура *Pseudomonas fluorescens* ВКПМ В5040 – штам, стійкий до ціанідів, важких металів, миш'яку (до 5 г/л As) [15]. Він каталізує процес окиснення ціаніду в нетоксичні вуглекислий газ і аміак за допомогою ціанідоксигенази. Метал, що входить до складу комплексу, найчастіше переходить у малорозчинні сполуки, або його акумулює клітина-деструктор. Швидкість деструкції залежить від умісту і складу ціанідних комплексів.

Через високу стабільність ціанідних комплексів таких електропозитивних металів, як Cu, Ag, Au, їхні потенціали сильно зміщені в негативну область, і для руйнування потрібно прикласти значний катодний потенціал. Як показали наші дослідження, ряд напруг не збігається з рядом мікробної деструкції, а саме: $\text{NaCN} \geq \text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 > \text{Na}_2\text{Cd}(\text{CN})_4 > \text{NaAg}(\text{CN})_2 > \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 > \text{NaCu}(\text{CN})_2 > \text{NaAu}(\text{CN})_2$. Останній добре корелює з рядом термодинамічної стійкості ціанідних комплексів, і дієвість біодеградації визначає здебільшого рівноважна концентрація ціаніду в розчині. Всі фактори, які підсилюють дисоціацію, підвищують ефективність деструкції.

Мала швидкість біологічної деструкції гальмує впровадження біотехнологій на виробництві. Ми запропонували три підходи, котрі прискорюють кінетику, а саме: електрообробку, іммобілізацію на носіях, доочищення на селективних сорбентах з одночасним довилученням золота і срібла.

Оброблення постійним електричним і височастотним магнітним полем. За певних режимів і способів накладення поля вдається істотно інтенсифікувати процес деструкції ціаніду, розкласти стійкі комплекси, наприклад, фероціаніди, яких звичайні методи не руйнують [16]. Встановлено підвищення глибини деструкції диціанаргентату срібла і фероціаніду калію в суспензії клітин *P. fluorescens* В5040 з катодним потенціалом -0,3 В (х.с.е.). Це вказує на стимуляцію мікроорганізмів у слабких полях, за яких неможливий електроліз комплексу. Подібний вплив справляло півгодинне оброблення інокуляту бактерій електромагнітним полем частотою 54 ГГц і потужністю 10 мВт/см² перед засівом у розчин з ціанідом.

Механізм впливу електричних і електромагнітних полів на живі об'єкти до кінця не зрозумілий, особливо це стосується полів малої інтенсивності. Інститутські дослідження з впливу імпульсного електричного поля (ІЕП) на деструктивну і респіраторну активність культури-деструктора ціаніду *P. fluorescens* В5040 показали, що місцем сприйняття поля виступають процеси, що відбуваються на мембрані бактеріальної клітини. Відомо, що в бактерій у плазматичній мембрані локалізовано систему трансформації енергії. Вимірювання респіраторної активності бактерій у присутності ціанідів експериментально підтвердило гіпотезу, що під час експозиції бактерій у зовнішньому ІЕП у респіраторних центрах змінюються умови переносу пари електронів [17]. Такий перенос адекватно описують у межах механізму нелінійного резонансного

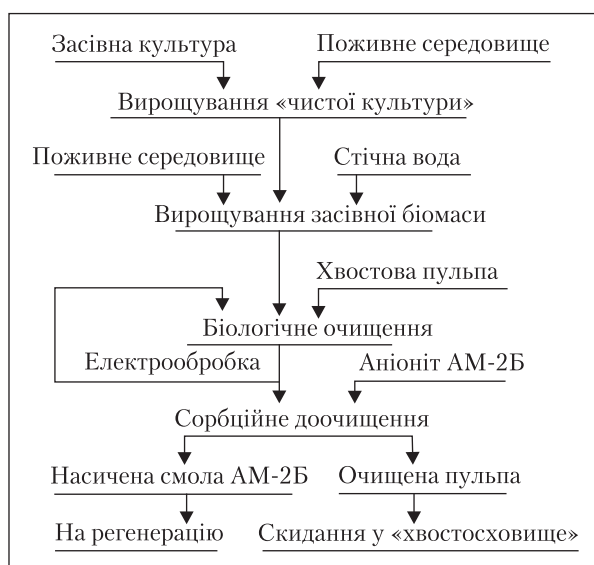


Рис. 3. Загальна технологічна схема процесу БіоцитАН

тунелювання електронів. Залежно від кількості задіяних респіраторних центрів і параметрів зовнішнього поля може відбуватися як блокування, так і деблокування дихальних ланцюжків, що задає інтенсивність і направленість респіраторного відгуку. Після обробки в полі в бактерій зі зниженою респіраторною здатністю зростали деструктивна активність, гідролітична активність мембранної АТФази, заряд поверхні клітин. Зміни властивостей поверхні і де-

Таблиця 2. Результати пілотних випробувань технології БіоцитАН при знешкодженні пульпи золотопереробної фабрики

Компоненти стоку	До очищення, мг/л	Після очищення, мг/л
CN ⁻	74,5	0,1
SCN ⁻	58,8	0,3
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	63,8	0,1
Au	0,16	0,01
Ag	1,7	0,02
Cu	8,8	0,12
Zn	8,8	0,3
As	6,5	<2

структивної активності зберігались після відключення поля. Тому можна вважати, що ІЕП виступало модулятором фізіологічного потенціалу бактерій [18].

Закріплення бактерій-деструкторів на носіях. Комплекс досліджень з деструкції ціаніду в модельних розчинах і стічних водах іммобілізованими на кістчковому активованому вугіллі і природному цеоліті (кліноптилоліті) системами на основі культури *P. fluorescens* B5040 виявив підвищення добової швидкості біологічної деструкції порівняно з незакріпленими клітинами.

Доочищення стічних вод на іонообмінних смолах з одночасним вилученням золота і срібла. Ми запропонували підхід, що полягає у використанні на останній стадії очищення аніонобмінної смоли АМ-2Б в ОН-формі або активованого вугілля, спеціально підготовлених для дії в абразивному середовищі, тобто мінеральній лужній пульпі. При цьому відбувається довилучення золота і срібла.

Із застосуванням комплексу мікробіологічних і фізико-хімічних впливів було розроблено технологічний процес БіоцитАН деструкції ціанідів і тiocіанатів у промислових стоках золотопереробних підприємств, який має прийнятні техніко-економічні й технологічні параметри [19]. Схему процесу мікробіологічного знешкодження стоків з ціанідами представлено на рис. 3. Виготовлена і пройшла випробування на декількох фабриках дослідна установка, що забезпечувала відтворення всіх етапів процесу. Наведені в табл. 2 результати пілотних випробувань знешкодження стічних вод (пульпи) свідчать про розкладання ціанідів і тiocіанатів до рівня гранично допустимої концентрації, про практично повне вилучення золота і срібла. Фероціаніди також вилучають, і відбувається істотне зниження вмісту важких металів у стоках.

Ця технологія має суттєві переваги. По-перше, реактиви застосовують лише для

наращування біомаси бактерій. По-друге, можна знешкодити ціаніди безпосередньо в пульпі без відділення твердої мінеральної фази. По-третє, додатково вилучають золото і срібло. Знешкоджена вода після просвітління готова до використання в ролі оборотної. Оцінення вартості очищення за методом БіоцитАН свідчить не тільки про екологічну, але й про економічну привабливість біотехнології.

МІКРОБІОЛОГІЧНЕ ОКИСНЕННЯ МИШ'ЯКУ І ПЕРСПЕКТИВИ ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ В БІОТЕХНОЛОГІЇ

У випадку гідрометалургійної обробки золотомісної руди NaCN в розчин разом із благородними металами переходить практично весь миш'як, що міститься в арсенопіриті, льолингіті, аурипігменті, інших мінералах. Концентрація речовини становить до 5%. У стоках миш'як має вигляд арсеніту й арсенату, причому за рН 8–10 перша форма значно переважає над другою. Завдяки відмінностям у ступені дисоціації своїх кислот арсенати стійкіші, ніж арсеніти. Тому для осадження миш'яку у формі важкорозчинних сполук із залізом чи кальцієм удаються до попереднього окиснення арсеніту, беручи для цього такі сильні окиснювачі, як піролюзит, перекис водню, деякі інші. Крім того, сполуки As(V) менш токсичні, аніж сполуки As(II).

Культура *P. fluorescens* B5040 явила високу арсенаторезистентність, здатність окиснювати арсеніт в арсенат. Напівпромислові випробування на стічній воді золотопереробної фабрики (Марджанбулак), яка містила одночасно 76 мг/л CN⁻ і 6,5 мг/л As, показали, що в результаті мікробіологічної обробки пульпи вміст ціанідів знижується до санітарної норми 0,1 мг/л, а миш'яку — до 0,4 мг/л (табл. 3).

Кількість миш'яку дещо перевищує санітарну норму. Проте очищення можна провести в декілька стадій. Наприклад, обробити освітлену частину стоку після бактеріального окислення, так щоб утворилися стабільні осади гідроксофосфоарсенатів (OH)(H₂O)AsO₄³⁻–Ca₅(PO₄)₃OH або скородит FeAsO₄·2H₂O. Таким чином, комплексна мікробіологічна і реагентна обробка знижує концентрацію миш'яку в стоках до санітарних норм [11].

ПРИРОДООХОРОННІ ЗАХОДИ НА ГІРНИЧО-ЗБАГАЧУВАЛЬНИХ ПІДПРИЄМСТВАХ

В останні роки інститут багато працював над комплексом біотехнологічних процесів і технологій, заснованих на біотрансформації, біосорбції, біoadгезії іонних і колоїдних форм металів, у тому числі: (1) ремедіації, утилізації ґрунтів і відвалів, забруднених важкими металами, радіонуклідами (Cu, Pb, Zn, Co, U, Sr); (2) очищення промислових

Таблиця 3. Видалення біологічно окисненого миш'яку солями Fe(III), а також обробленням фосфорною кислотою і вапняним молоком

Біоколоїди	Початок експерименту		Інкубування 7 діб		Реагентне осадження
	Концентрація миш'яку, мг/л				
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	
Контроль	94,69	34,65	95,73	34,28	1,8–9,62
<i>A. eutrophus</i> CH34	96,37	34,83	63,32	64,3	0,36–3,28
<i>P. aeruginosa</i> 1C	109,54	43,26	110,88	45,87	1,76–7,34
<i>P. putida</i> K	86,5	28,32	81,17	32,63	1,58–5,67
<i>B. cereus</i> B5039	89,6	29,63	83,9	35,16	1,64–4,46
<i>P. fluorescens</i> B5040	93,46	32,88	<0,1	128,35	0,5–0,94
Асоціація активних культур	98,5	38,17	<0,1	130,52	0,1–0,5

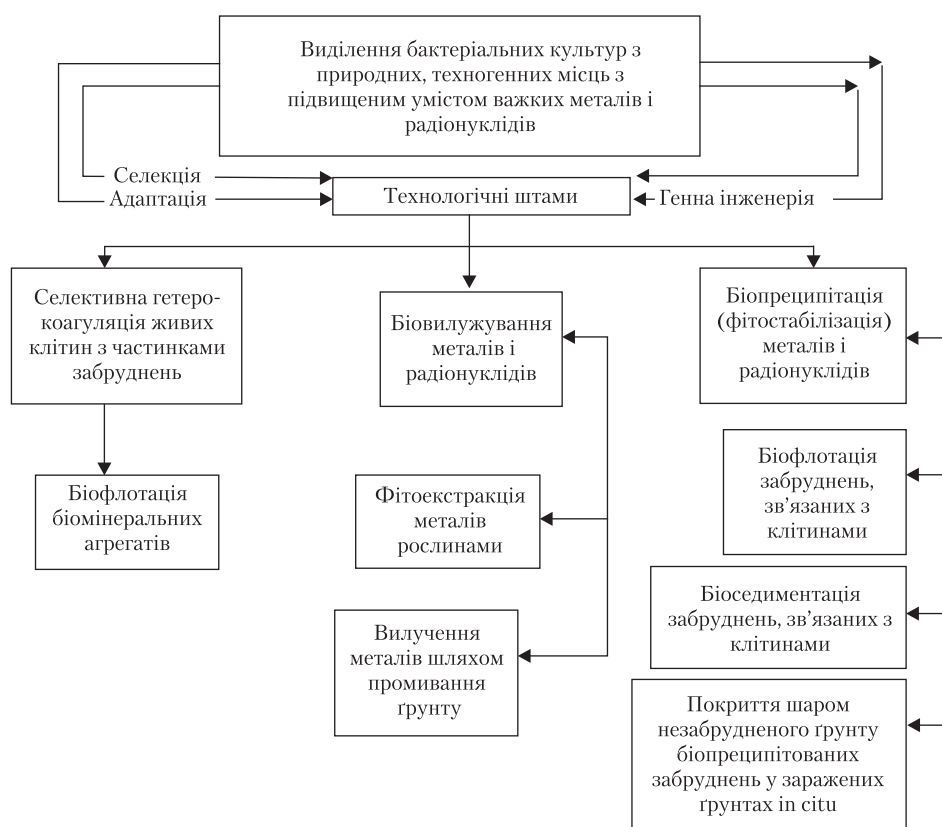


Рис. 4. Шляхи біологічної ремедіації забруднених ґрунтів

Таблиця 4. Сорбційна ємність (мг/г сухої ваги) металофільних мікроорганізмів

Електроліти, їх суміші (5×10 ⁻¹ моль/л)	Металофільні мікроорганізми			
	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	<i>Chlorella vulgaris</i>	<i>Scenedesmus obliquus</i>	<i>Bacillus sp.</i>
HAuCl ₄	146	130	146	230
FeCl ₃	87	54	55	21
CuCl ₂	7	38	5	36
MnCl ₂	1,7	8	1,5	2
Суміші:				
HAuCl ₄ +FeCl ₃	137+4	116+17	109+8	290+5
HAuCl ₄ +CuCl ₂	120+1,4	109+30	116+0,7	225+0,7
FeCl ₂ +CuCl ₂	84+1,4	50+3,7	55+0,15	21+0,4
HAuCl ₄ +MnCl ₂	139+0,8	125+1,5	139+0,4	222+0,5
FeCl ₃ +MnCl ₂	86+0,8	54+1,5	54+0,4	20+0,5
Суміш (Fe, Al, Zn, Ti, Cu, V, Sc, Ge) хлориди	49,5	24,5	54,2 (94%)	32,8

стічних і природних вод, а також пульп із застосуванням селективних біосорбентів для мікрофлокуляції та мікрофлотації. Загальну схему організації циклу процесів ремедіації ґрунту, забрудненого важкими металами і радіонуклідами, наведено на рис. 4. В основі розробленого комплексу – об'єднання наведених вище тонких біохімічних реакцій з використанням на кожній стадії колоїдно-хімічних технологій [20].

Для розв'язання проблеми важлива вироблена в ІБКХ система моніторингу довкілля з виявленням медико-біологічних і медико-генетичних наслідків на територіях, що прилягають до збагачувальних фабрик, у місцях захоронення виробничих відходів, а також їх можливого впливу на землю, воду, біологічну розмаїть, здоров'я людей за допомогою спеціальних біосенсорних систем інституту [21]. У за-

значених роботах використано штами бактерій, виділені з ґрунтів Чорнобильської зони через рік після аварії.

Застосування мікроорганізмів як сорбентів і флокулянтів має важливі переваги. Це, по-перше, висока сорбційна ємність, що досягає 100–300 мг/г сухої біомаси [22]. Накладання електричного поля підвищить її до 500 мг/г (табл. 4).

По-друге, унікальна селективність у процесах гетерокоагуляції, сорбції з індивідуальних і змішаних електролітів. У табл. 5 наведено дані про сорбцію золота штамами мікроводоростей і культурою *Bacillus sp.* Клітини, активні щодо одного металу, бувають такими і стосовно інших елементів, видаляючи їх зі складних електролітів. Як видно з таблиці, з багатокомпонентних розчинів можна селективно видалити ~94% ванадію. Високий уміст сорбованих клітинами металів забезпечує трансформація іонів металів у колоїдний стан. Золото виділяється у формі металу, залізо і срібло у вигляді оксидів і гідроксидів, марганець — як Mn^{2+} . Електронно-мікроскопічні знімки клітин мікроводорості *Ch. vulgaris* з колоїдними фазами, утвореними в процесі сорбції іонів металів, наведено на рис. 5 [22].

Необхідну стадію біотехнологічного процесу являє трансформація політанта у форму, зручну для вилучення. Відповідно до схеми на рис. 4, ремедіація ґрунтів передбачає: (1) розчинення металів з наступним застосуванням фітопроцесів, у тому числі фітоекстракції, фітостабілізації, фітодеградації, біоекстракції, використання спеціальних ендofітобактерій, і, нарешті, промивання водою, щоб видалити розчинні форми металів; (2) біопреципітацію металів з переведенням у мінералізований нерозчинний стан. Наступними процесами можуть бути: біофлотація, біоседиментація або механічне перекриття шару забрудненої землі шаром чистої [23, 24].

Таблиця 5. Вплив електричного поля на біоаккумуляцію важких металів і радіонуклідів культурою *Bacillus sp.*

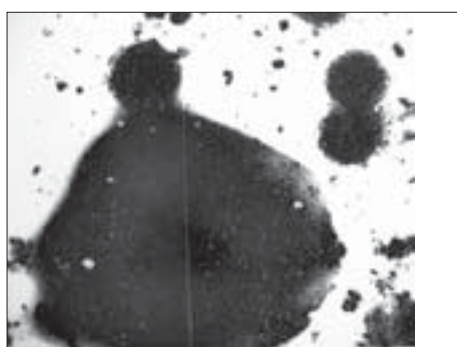
Метали	Біоаккумуляція, мг/г	Біоаккумуляція в ел. полі (10 В/см), мг/г
Ag	200	547
Au	101,5	142
Sr	86,3	156
U	98,7	131
Cu	110,2	204
Fe	104,5	163,5
Ni	22,6	44,9

Таблиця 6. Седиментація забрудненого ураном ґрунту після обробки клітинами *Bacillus cereus*

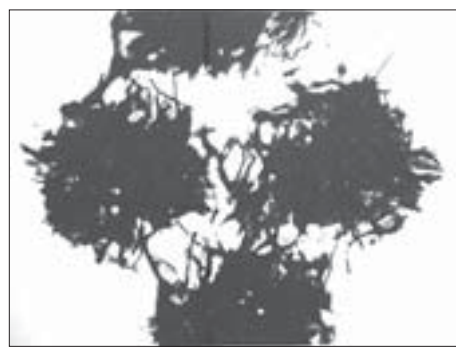
Бактеріальні клітини	Джерело вуглецю	pH	Оптична густина	Швидкість седиментації, см ³ /год
<i>B. cereus</i>	Глюкоза	4	0,01	50
		6,2	0,06	16,7
<i>B. cereus</i>	—	9	0,08	25
		7,2	0,15	8,3

У табл. 6 представлено результати біоседиментаційного вилучення радіонуклідів з ґрунтів Чорнобильської зони. Основна маса «гарячих» часток переходить у концентрат, що становить 4–5% від усієї маси.

Систему апаратів для здійснення біофлотаційного процесу ґрунтових мас розробили в Бельгії в біотехнологічному центрі VITO (рис. 6). На схемі можна виділити три основних елементи: BMSR (Bacterial Metal Sludge Reactor) — реактор, у якому відбувається змішування забрудненого ґрунту з відповідною культурою бактерій; флотаційний пристрій для відокремлення забруднених відходів і чистої води і, нарешті, седиментаційний пристрій для виділення очищеного ґрунту [25]. Протягом 12 годин вилучають 30–70% загального вмісту біодоступних металів.



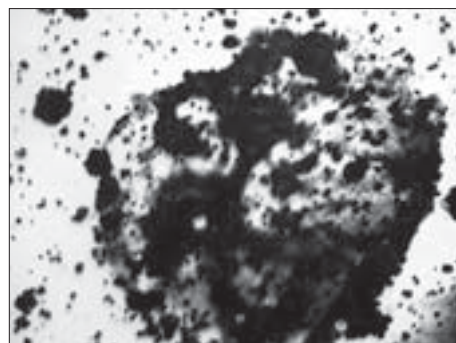
а



в



б



г

Рис. 5. Електронно-мікроскопічні знімки клітин мікроводорості *Chlorella vulgaris* з колоїдними фазами, утвореними в процесі інкубування з розчинами солей міді (а), срібла (б), марганцю (в), золота (г)

Ґрунтові бактерії можуть перевести практично всі метали в нерозчинний мінеральний стан. Це головний шлях зниження їх токсичної дії. Ряд токсичності металів (так званий «європейський список») виглядає так: Hg>Cd>Pb>Cr>Zn>Cu>Ni>As>Fe>V. Приклади бактеріальних реакцій, умови їх реалізації у природі й технологіях наведено в табл. 7.

Принцип біопреципітації можна використати в очищенні промислових і природних (підземних) вод у двох варіантах. Перший (in situ) полягає в організації біосорбційного бар'єра з одночасною біопреципітацією металів у промисловій зоні на шляху потоку стічних вод. Тут очищення вод, що містять Zn, Cu, Co, Ni, Ag, As, Se, Cr, Tl, Pb, але не містять Fe, має високі показни-

ки (90–100%). Другий метод (ex situ) реалізують у реакторі, де головний елемент — спеціальні мембрани, на яких іммобілізовано клітини, що здійснюють трансформацію металів з іонного стану в колоїдний. Мінералізовані форми металів (карбонати) залишаються з зовнішньої сторони мембрани, а чиста вода проникає через неї до внутрішньої частини реактора [26].

Розроблено технологію вилучення урану, міді, стронцію, кобальту з ґрунтів, базовану на їх розчиненні під дією інтродукованих металорезистентних бактерій, котрі в процесі розвитку змінюють стан металів і властивості самого ґрунту [27–29]. Ефективність біовилуговування металів убуває в ряді U(VI)>Cu>Co>Sr, що збігається з установленим рядом сорбції природним

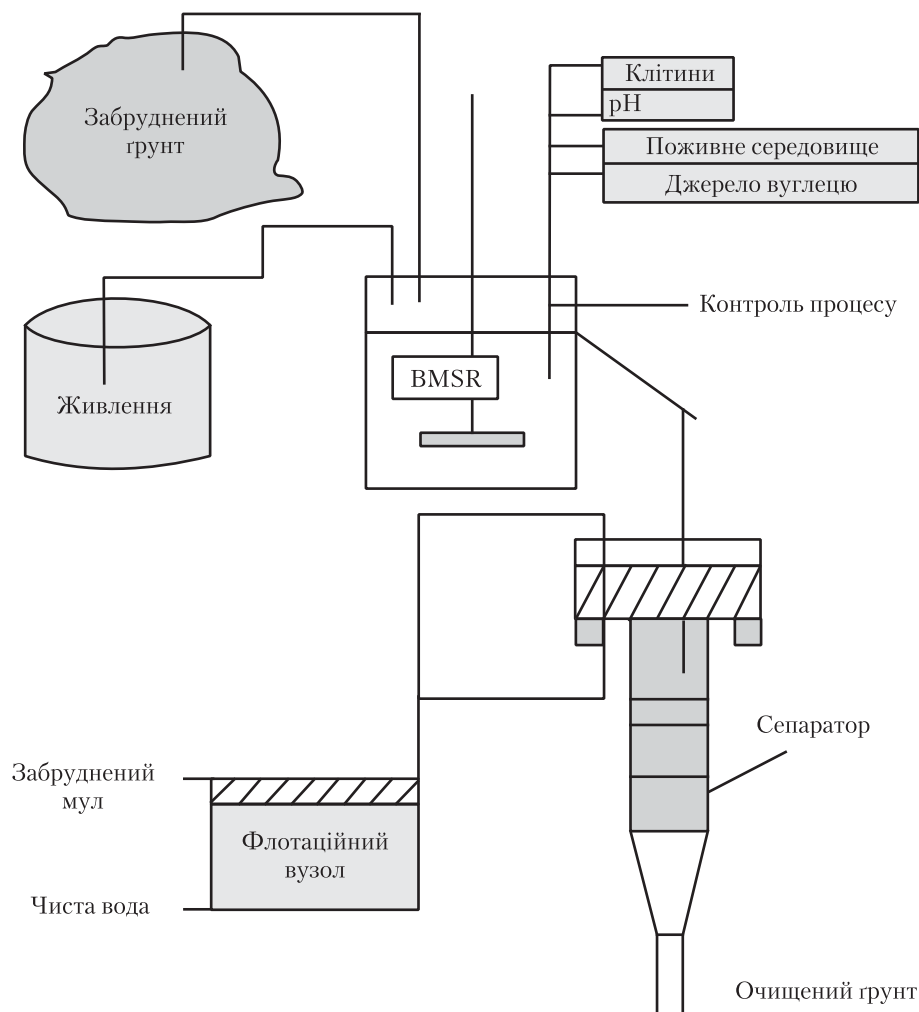


Рис. 6. Загальна схема очищення ґрунту в суспензійному реакторі

ґрунтом і з токсичністю стосовно бактерій. Біовилуговування металів істотно змінює дисперсний склад землі внаслідок агрегування її колоїдів. На рис. 7 показано успішність вилуговування зазначених металів з ґрунту культурою *B. cereus*, якщо джерелом вуглецю були глюкоза й ацетат натрію. Кількість вилученого металу перебуває в межах 80–94%. Колоїдно-хімічна біотехнологія має два варіанти, рекомендовані для різного ступеня забруднення: стаціонарний (*in situ*); з виділенням і обробленням у біореакторах (*ex situ*). У першому випадку після 10–14 діб оброблення ефективність очищення становила 90–92% (Cu, Co); у

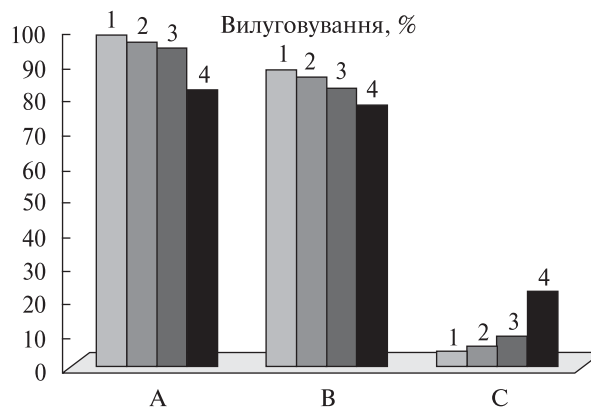


Рис. 7. Ефективність вилуговування U⁶⁺ (1), Cu²⁺ (2), Co²⁺ (3), Sr²⁺ (4) з ґрунту культурою *Bacillus cereus*. Джерело вуглецю — глюкоза (А), ацетат натрію (В); у контролі джерела вуглецю не було (С)

Таблиця 7. Бактеріальні реакції, використані в біотехнологічних процесах для біопреципітації металів

Іони-забруднювачі	Форма, в яку переходять метали	Культури мікроорганізмів, умови процесу
Мінералізовані форми		
Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , As ³⁺ AsO ₂ ⁻	У вигляді сульфідів: PbS, ZnS, CuS, SrS, NiS, CdS, TeS, HgS, Ag ₂ S, As ₂ S ₃ У вигляді скородиту: FeAsO ₄	<i>Alcaligenes sp.</i> ; сульфатредукційні бактерії, кисле середовище, анаеробні умови <i>B. arsenooxidans</i> , <i>Pseudomonas sp.</i> , <i>Achromobacter sp.</i> , <i>Xanthomonas sp.</i> ; лужне середовище, аеробні умови
Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺	У вигляді карбонатних, фосфатних мінералів: апатит, сидерит, магнетит, родохрозит, вівіаніт: CoCO ₃ , CuCO ₃ , NiCO ₃ , MnCO ₃ , SrCO ₃ , Fe ₂ (CO ₃) ₃ Fe ₃ (PO ₄) ₂	<i>Alcaligenes eut.</i> , <i>Shewanella putrof.</i> , <i>Geobacter metal</i> , <i>Aquaspirillum magnetotacticum</i> ; лужне або буферне нейтральне середовище, аеробні або анаеробні умови
Cr ⁶⁺ U ⁶⁺	Cr ³⁺ , Cr(OH) ₃ , Cr ₂ O ₃ U ³⁺ , UO ₂	<i>P. dechromaticans</i> , <i>P. chromatophile</i> , <i>P. fluorescens</i> ; нейтральне середовище
Відновлення до металу		
Au ³⁺ Hg ²⁺ Ag ⁺	Au ⁰ Hg ⁰ Ag з Ag(OH)	<i>B. cereus</i> ; нейтральне середовище, аеробні умови

другому — протягом 18–24 год. вилучено 99% U(VI), 95% Cu, 94% Co, 90% Sr.

Статтю присвячено пам'яті професора М.В. Перцова, який був натхненником і учасником наукових і дослідно-промислових робіт у цій галузі.

1. Овчаренко Ф.Д., Ульберг З.Р., Перцов Н.В., Гарбара С.В. Механізм біогенного формування аутигенних включень золота в тонкодисперсних осадах // ДАН СССР. — 1985. — Т. 284. — № 3. — С. 714–717.
2. Овчаренко Ф.Д., Ульберг З.Р., Карамушка В.И., Грузина Т.Г., Подольская В.И., Перцов Н.В. Роль биохимических факторов в селективной гетерокоагуляции микроорганизмов с частицами коллоидного золота // Докл. АН СССР. — 1986. — Т. 287. — № 4. — С. 1009–1012.
3. Ульберг З.Р., Грузина Т.Г., Перцов Н.В. Коллоидно-химические свойства биологических наносистем. Биомембраны // Коллоидно-химические основы наноинженерии. — К.: Академперіодика, 2005. — С. 199–236.
4. Карамушка В.И., Ульберг З.Р., Грузина Т.Г., Подольская В.И., Перцов Н.В. Исследование роли структуры компонентов поверхности микроорганизмов в гетерокоагуляции с частицами коллоидного золота // Приклад. биохимия и микробиол. — 1987. — Т. 23. — № 5. — С. 697–702.
5. Ульберг З.Р., Перцов Н.В., Гарбара С.В. Избирательная гетерокоагуляция интактных микроорганизмов с частицами вольфрамовых руд // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1991. — № 10. — С. 86–89.

6. Brierly J.A. Biohydrometallurgy — this microbiologist's perspective // Advanced Materials Research. — 2007. — V. 20–21. — P. 3–10.
7. Ермоленко А.И., Подольская В.И., Ульберг З.Р., Перцов Н.В., Пинчук А.А., Надел Л.Г. Особенности окисления сульфида свинца в сложных золото-свинцовых рудах // Доп. НАН України. — 2002. — № 2. — С. 142–147.
8. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. — М.: Наука, 1989. — 159 с.
9. Ульберг З.Р., Перцов Н.В., Гарбара С.В., Нецаев С.В., Степаненко В.Г. Силикатные бактерии в процессах микробиологического выщелачивания металлов из руд // Докл. АН УССР. Сер. Б. — 1990. — № 5. — С. 80–83.
10. Harris R.E., Bunch A.W., Knowles C.J. Microbial cyanide and nitrile metabolism // Sci. Progr., Oxf. — 1987. — V. 71. — P. 293–304.
11. Подольская В.И., Соколовская А.С., Ермоленко А.И., Ульберг З.Р., Грищенко Н.И. Особенности окисления соединений мышьяка в сточных водах гидрометаллургических производств культурой *Pseudomonas fluorescens* // Химия и техн. воды. — 2000. — № 4. — С. 418–426.
12. Van Aswegen P.C., Van Neikerk J., Oliver W. The BIOX™ process for the treatment of refractory gold concentrates // <http://www.springer.com/978-3-540-34909-9>.
13. Подольська В.І., Ермоленко А.І., Ульберг З.Р., Перцов М.В. Вплив магнетиту на швидкість мікробного вилужування галеніту із золотовмісної руди // Екотехнології та ресурсосбереження. — 2003. — № 6. — С. 22–27.

14. Dash R.R., Gaur A., Balomajumder C. Cyanide in industrial wastewaters and its removal: a review on biotreatment // J. Hazard. Mater. — 2009. — V. 163. — № 1. — P. 1–11.
15. Подольская В.И., Ульберг З.Р., Шпак В.Э., Вембер В.Е. и др. Детоксикация цианидов культурой *Pseudomonas fluorescens* в сточных водах предприятия цветной металлургии // Химия и техн. воды. — 1995. — Т. 17. — № 5. — С. 316–329.
16. Podolska V.I., Ulberg Z.R., Shpak V.E., Grishchenko N.I. Microbiological processes for cyanide purification in the waste water at the gold-extracting factories // Mineralia Slovaca. — 1996. — V. 28. — P. 331–334.
17. Podolska V.I., Ermakov V.N., Yakubenko L.N., Ulberg Z.R., Gryshchenko N.I. Effect of weak pulsed electric fields on the respiratory activity and electro-surface properties of bacteria // Food Biophysics. — 2009. — V. 4. — № 4. — P. 281–290.
18. Подольская В.И., Якубенко Л.Н., Ульберг З.Р., Ермаков В.Н., Грищенко Н.И. Влияние слабых импульсных электрических полей на поверхностные и деструктивные свойства бактерий *Pseudomonas* // Коллоид. журн. — 2010. — Т. 72. — № 6. — С. 822–829.
19. Патент України на винахід № 76679, МПК С02F 3/00 С01С 3/00 С02F 9/14. Спосіб мікробіологічної деструкції ціанідів у стічних водах промислових підприємств / З.Р. Ульберг, В.І. Подольська, Л.М. Якубенко та ін. // Бюл. — 2006. — № 8.
20. Никовская Г.Н., Ульберг З.Р., Стрижак Н.П. Коллоидно-химические закономерности взаимодействия урана(VI) с клетками металлорезистентной культуры *Bacillus cereus* // Коллоидн. журн. — 2002. — № 2. — С. 194–200.
21. Грузина Т.Г., Задорожная А.М., Вембер В.В., Ульберг З.Р. Потенциометрический бактериальный биосенсор для определения тяжелых металлов в воде // Химия и техн. воды. — 2006. — № 3. — С. 297–303.
22. Ульберг З.Р., Полищук Т.А., Марочко Л.Г., Перцов Н.В. Коллоидно-химический механизм связывания металлов микроорганизмами // Коллоидн. журн. — 1994. — № 4. — С. 584–588.
23. Baldi F., Kukhar V.P., Ulberg Z.R. Bioconversion and removal of metals and radionuclides // Perspectives in bioremediation. Technologies for environmental improvement. NATO AS Series. — London: Kluwer Academic Publishers, 1996. — V. 19. — P. 75–93.
24. Mergely M. Microbial resources for bioremediation of sites polluted by heavy metals // Perspectives in bioremediation. Technologies for environmental improvement. NATO AS Series. — London: Kluwer Academic Publishers, 1996. — V. 19. — P. 65–75.
25. Diels L. Heavy metal bioremediation of soil // Methods in Biotechnology; Vol. 2. Bioremediation Protocols / Sheehan D. (Ed.). — Totowa: Humana Press Inc., 1997. — P. 283–295.
26. Diels L., Van Roy S., Taghavi S. The use of *Alkaligenes eutrophus* immobilized in a tubular membrane reactor for heavy metals recuperation // Biohydrometallurgical Technologies / Torma A.E., Apel M.L., Brierley C.L. (Eds.). — The Mineral, Metals and Material Society, 1993. — P. 133–134.
27. Патент України на винахід № 58557, МПК В09С 1/10 G21F 9/09 С09К 17/00. Спосіб очищення ґрунту від важких металів та радіонуклідів / Г.М. Ніковська, З.Р. Ульберг, Л.О. Коваль // Бюл. — 2003. — № 8.
28. Патент України на винахід № 79013, МПК В09С 1/10 С09К 17/14. Спосіб покращення структури ґрунту / Г.М. Ніковська, К.М. Борисова, З.Р. Ульберг // Бюл. — 2007. — № 6.
29. Патент України на винахід № 27847, МПК В03С 1/00. Спосіб вилучення благородних металів або радіонуклідів з водних розчинів та суспензій / В.Р. Естрела-Льопис, І.М. Юркова, Ф.Д. Овчаренко, М.В. Перцов // Бюл. — 2007. — № 5.

З. Ульберг, В. Подольська

БИОТЕХНОЛОГИИ В ЗОЛОТОДОБУВНИЙ ПРОМИСЛОВОСТІ

Резюме

У статті розглянуто особливості і перспективи розроблення біотехнологічних процесів, які стосуються золотодобувної промисловості, а також висловлено рекомендації щодо їх застосування з урахуванням вітчизняного досвіду. Особливу увагу приділено розв'язанню екологічних проблем, що супроводжують процеси збагачення і переробки руд, а також завдань, пов'язаних із видаленням політантів (металів і радіонуклідів) із забруднених ґрунтів. Визначено механізми і процеси, важливі для створення технологічного циклу біотрансформації металів і мінералів.

Ключові слова: біовилуговування, металофільні мікроорганізми, золотовмісна руда.

Z. Ulberh, V. Podolska

BIOTECHNOLOGIES IN GOLD-EXTRACTING INDUSTRY

Abstract

The article shows peculiarities and perspectives of biotechnology processes pertaining to the gold-extracting industry and also gives recommendations as regards to their usage according to the domestic experience. Great attention is paid to solution of ecology problems attending ore enriching and treatment as well as to the tasks tied with the pollutants (metals and radionuclides) ablation from polluted soils. Mechanisms and processes important for technology cycle of metals and minerals biotransformation are defined.

Keywords: biolixiviation, metallophilic microorganisms, gold-containing ore.