

P14-2001-102

Л.А.Церцвадзе*, Т.Д.Дзадзамия*, Ш.Г.Петриашвили*,
Д.Г.Чуткерашвили*, Е.И.Киркесали, М.В.Фронтасьева,
С.С.Павлов, С.Ф.Гундорина

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ БАКТЕРИАЛЬНОГО
ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ «БЕДНЫХ»
РУД, ПОРОД И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙТРОННОГО
АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Направлено в «Proceedings of NATO Advanced Research Workshop,
Dubna, Russia, October 2–6, 2000»

*Грузинский технический университет Министерства образования
Грузии, Тбилиси

Введение

В условиях быстрого развития человеческого общества и роста его потребностей в энергии, продовольствии и минеральных ресурсах на фоне проблем здравоохранения и охраны окружающей среды особую роль приобретают новые прогрессивные биотехнологии. С этой точки зрения одним из важных направлений является разработка биотехнологических методов переработки минерального сырья. Эти методы отличаются дешевизной, значительным экономическим эффектом, высоким селективным извлечением полезных компонентов, способствуют рациональному использованию природных ресурсов и позволяют решать промышленные задачи одновременно с экологическими.

На основе исследований роли микроорганизмов в геохимических процессах и формировании месторождений полезных ископаемых, а также поисков новых технологических методов обогащения минерального сырья с 30-х годов XX столетия интенсивно развивается передовое направление биотехнологии – микробиологическая гидрометаллургия. Главными особенностями этой отрасли являются: разработка обогатительно-бактериальных процессов и схем извлечения цветных, редких, благородных металлов и других элементов из «бедных» руд, руд сложного состава, руд с тонкой вкрапленностью ценных компонентов, а также из хвостов и отвалов горно-обогатительных и металлургических производств [1-3].

Как известно, хвосты и отвалы, хранящиеся обычно на поверхности, занимают большие площади, содержат много полезных компонентов, часто способствуют образованию пыли и загрязнению целых регионов. Поверхностными водами многие элементы в ионной форме или во взвешенном состоянии переносятся на большие расстояния. Их попадание в почвы и грунтовые воды в токсичных количествах может представлять опасность для местного населения. Для переработки хвостов и отвалов особенно эффективны кучные методы бактериального выщелачивания, требующие минимальных капиталовложений и энергозатрат [1,2,6]. Не менее эффективны и дешевы методы подземного выщелачивания, с успехом применяемые для разработки труднодоступных или заброшенных участков месторождений, где извлечение руд на поверхность нерентабельно. В производственных условиях в комбинированных технологических схемах также часто используются чановые методы бактериального выщелачивания, причем извлечение металла достигает порядка 90 % и выше, а потери становятся минимальными.

В настоящее время бактериальные методы извлечения металлов из полезных ископаемых широко применяются более чем в 20 странах мира для переработки медных, медно-цинковых, золотоносных, урановых и других руд. В США 25 % меди и значительное количество урана добывается с помощью бактериальных методов, причем добыча меди из пород, содержащих 0,1-0,3% меди, обходится в 2-5 раз дешевле, чем ее получение обычным пирометаллургическим методом [1,4].

Для такой развивающейся и с трудом выходящей из экономического кризиса страны, какой является Грузия, внедрение дешевых и эффективных бактериально-химических методов переработки полезных ископаемых имеет особенно большое значение.

Грузия – горная страна, и ее минеральные ресурсы отличаются большим разнообразием. Хорошо известное Чиатура-Сачхерское марганцевое месторождение интенсивно эксплуатировалось в течение всего XX столетия. В результате этого в балансовых запасах марганцевых руд наблюдалась тенденция перехода от богатых и легко обогащаемых обычными технологическими методами пероксидных и окисных марганцевых руд к бедным и труднообогащим карбонатным и окисленным рудам. Если также учесть, что за столь длительный срок эксплуатации месторождения на его территории скопилось большое количество отвалов, содержание марганца в которых достигает 10-11 %, а содержание некоторых ценных примесных элементов весьма значительно, то очевидно, что возможности использования бактериально-химических методов при переработке марганцевых руд и отходов производства очень велики.

Другим предприятием, где бактериальные методы извлечения металлов могут найти широкое применение, является Маднеульский горно-обогатительный комбинат, где до конца 90-х годов перерабатывались медные, баритовые и полиметаллические руды. При извлечении медных и баритовых концентратов в отвалы большей частью уходили отходы с такими содержаниями различных ценных металлов, в том числе и золота, что их вторичная переработка представляла значительный интерес.

В ущельях горных рек Грузии также много весьма ценных пород, содержащих радиоактивные элементы и ценные металлы.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, очевидно, насколько актуальна в условиях Грузии задача разработки прогрессивных, дешевых, простых и эффективных технологий переработки полезных ископаемых с целью восстановления и развития промышленности республики на современном научно-техническом уровне. Именно такой технологией и является метод бактериального выщелачивания металлов из «бедных» руд, пород и отходов производства.

Постановка задачи

Как известно, микроорганизмы принимают активное участие в геохимических процессах образования минералов, минеральном диагенезе и седиментации как прямым путем ферментного воздействия, так и косвенным, посредством химических взаимодействий продуктов их метаболизма с минералами. Они действуют как агенты, способствующие концентрированию, разложению или фракционированию минеральных веществ в циклических природных процессах образования и разрушения горных пород [1,2,5-8].

Из 106 элементов Периодической системы Д.И.Менделеева 60 могут концентрироваться или рассеиваться микроорганизмами. К ним относятся практически все элементы, из которых состоят минералы цветных и редких металлов [1].

Основными механизмами бактериального выделения металлов являются: биоокисление, биовосстановление, ацидолиз, биоаккумуляция, биосорбция и комплексообразование [1,2,6].

Каждому из этих процессов соответствует своя группа микроорганизмов, способных к определенному типу взаимодействия с теми или иными видами

минералов. При этом эффективность взаимодействия зависит от целого ряда факторов, которые условно можно разделить на три группы:

- 1) физико-химические факторы: pH среды, окислительно-восстановительный потенциал, температура, степень аэрации, концентрация кислорода, углекислого газа и т.д.;
- 2) биологические факторы: взаимодействие различных типов микроорганизмов между собой и их концентрации, возраст культур, состав питательной среды, адаптация бактерий и т.д.;
- 3) технологические факторы: минеральный состав перерабатываемой массы, соотношение в ней твердой и жидкой фаз, крупность частиц, гранулометрический состав, способ перемешивания и аэрации и т.д. [1,2,6].

При одновременном воздействии различных микроорганизмов на минеральную среду эффект выщелачивания полезных компонентов может меняться в зависимости от перечисленных факторов, поэтому изучение механизмов отдельных процессов в условиях сосуществования различных видов бактерий представляет трудную задачу. С другой стороны, выделение и применение чистых культур также связано с трудностями, а иногда и значительными затратами.

Исходя из этих соображений, была поставлена задача разработки эффективного, простого и дешевого технологического метода извлечения ценных металлов из пород и руд при низких концентрациях полезных компонентов, а также из отходов горно-добывающей промышленности. Эксперименты проводились в условиях, близких к природным биохимическим процессам с использованием целого сообщества микроорганизмов, характерного для естественной среды.

Материалы и методы

Для проведения экспериментов по изучению возможности бактериального выщелачивания в различных районах Грузии были отобраны образцы пород разного геологического возраста, генезиса и минерального состава, а также образцы марганцевых руд, медных руд и отходы их переработки. Перечень отобранных образцов с их нумерацией показан в табл. 1.

В качестве источника микроорганизмов использовалась природная органическая масса растительного происхождения – торф с микробиологическим составом, включающим множество различных аэробных и анаэробных форм. Этот выбор был обусловлен широким распространением торфяников в западной Грузии и возможностью получения дешевых материалов с оптимальным бактериальным составом, что особенно важно для обеспечения простоты и рентабельности предлагаемых методов.

Торфяная суспензия с энергетическим материалом для микроорганизмов и различными добавками, стимулирующими их развитие, выдерживалась в анаэробных условиях при температуре 25-28 °C в течение 15-20 суток. Таким путем достигалась технически простая и экономичная активизация микроорганизмов, способных к метаболизму при дефиците кислорода. Раствор,

полученный после фильтрации выдержанной суспензии, использовался в экспериментах по выщелачиванию [9].

В процессах выщелачивания в основном изучалось поведение редких, редкоземельных и радиоактивных металлов, однако для выяснения природы и особенностей микробиологических процессов определялись концентрации и таких распространенных металлов, как Mn, Cu, Fe, K, Na и многих других.

По схеме геохимической классификации, обусловленной сходством процессов, протекающих в земной коре, определяемые элементы распределялись на три группы: халькофильные, сидерофильные, литофильные.

Элементный состав образцов исследовался с помощью метода инструментального активационного анализа на эптермальных нейтронах, широко применяемого на импульсном быстром реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ (Дубна) для анализа как биологических, так и минеральных образцов [10].

Таблица 1. Экспериментальные образцы из различных районов Грузии

	Название образца	Номер образца
ПОРОДЫ	Гранит	304
	Хлорит-ортитовый кварцевый сиенит-диорит	305
	Спонголитовый песчаник	302
	Анальцимовый песчаник	308
	Песчаный спонголит	309
	Бурый уголь	315
	Туф	318
	Кварц-порфир	319
РУДЫ	Вторичные кварциты	314
	Карбонатная марганцевая	303
	Окисная марганцевая	307
	Медно-колчеданная	312
ОТХОДЫ	Концентрат медной руды	311
	Хвосты и отходы обогащения марганцевых руд	306 316 317
	Хвосты из хвостохранилищ барит-полиметаллических и медно-колчеданных руд	310 313

Эксперименты

Методика выщелачивания

Эксперименты проводились с целью: 1) изучения изменения состава и количества различных микроорганизмов, а также их роли в процессах бактериально-химического выщелачивания тех или иных металлов; 2) изучения поведения редких, редкоземельных и радиоактивных элементов в результате их выщелачивания из пород, руд и отходов.

Исходный материал, измельченный до крупности $< 0,1$ мм, перемешивался с раствором торфяной суспензии, приготовленным по способу, описанному выше, и помещался в закрытые темные стеклянные сосуды. При температуре 26-30 °C он выдерживался в течение 15-20 суток и взбалтывался один раз в сутки.

Исследования проводились в условиях нестрогой анаэробности, максимально близких к природным, в которых происходит естественное перераспределение и выщелачивание элементов в минералах пород и руд [7,8,11]. При этом в процессах выщелачивания активное участие принимали факультативно-анаэробные, облигатно-анаэробные и гетеротрофные аэробные микроорганизмы. Оптимальный состав выщелачивающего раствора и параметры режима выщелачивания (температура, pH, соотношения: порода/раствор, органическая масса/раствор, энергетический материал/раствор, продолжительность выдержки раствора в анаэробных условиях, продолжительность контакта раствора с субстратом и т.д.) определялись на основании предварительных экспериментов.

Исследования бактериального состава микробного сообщества, используемого в процессах выщелачивания, проводились как на твердых, так и на жидкых питательных средах. Были выделены и исследованы 15 различных групп микроорганизмов, средняя концентрация которых была в пределах $10^3 - 10^6$ клеток в 1 мл раствора. Аммонифицирующие бактерии определялись на мясном экстракте агара, спорообразующие бактерии – на пивном сусле с МПА, сапрофитные грибы – на твердой среде Чапека, силикатные бактерии – на агаризованной среде Александрова и олигонитрофилы – на среде Эшби.

Все эти группы присутствовали в растворе как непосредственно после его приготовления, так и после двухнедельной инкубации, хотя средняя численность одних микроорганизмов увеличивалась, а других – уменьшалась (рис. 1 и 2). Следует также отметить, что в обоих случаях в растворе содержалось больше аэробных бактерий (аммонифицирующих и силикатных бактерий, грибов-микроаэрофилов и т.д.), чем форм с восстановительными свойствами.

Подготовка проб

По окончании экспериментов по выщелачиванию твердая и жидкая фазы раствора разделялись центрифугированием. Твердый остаток многократно промывался дистиллированной водой, которая после промывки добавлялась в жидкий остаток. Затем твердая масса высушивалась, а раствор выпаривался. Усредненные пробы для анализа от каждой из полученных частей отбирались по общепринятой методике.

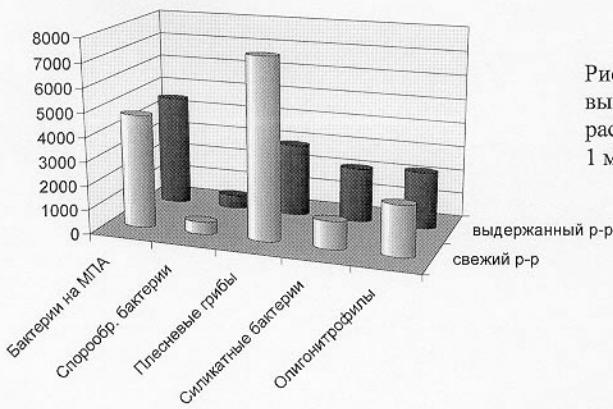


Рис.1. Микрофлора выщелачивающего раствора в тыс. на 1 мл суспензии

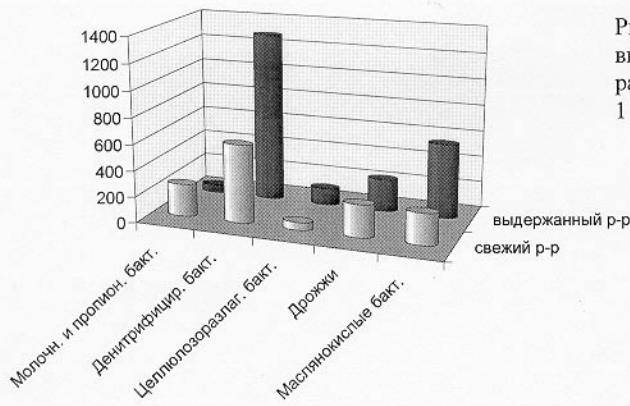


Рис.2. Микрофлора выщелачивающего раствора в тыс. на 1 мл

Анализ

Для определения долгоживущих изотопов образцы весом ~0,5 г упаковывались в алюминиевую фольгу, а для определения короткоживущих изотопов – в полиэтилен. Характеристики каналов облучения, связанных с пневмотранспортной системой на реакторе ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ, приведены в табл.2.

Таблица 2. Основные характеристики каналов облучения реактора ИБР-2 ЛНФ ОИЯИ [10]

Каналы облучения	Плотность потока нейтронов (нейтроны·см ⁻² с ⁻¹) 10 ¹²			T, °C	Диаметр канала, мм	Длина канала, мм
	Тепловые	Резонансные	Быстрые			
Ch1	Cd-экран	3,31	4,32	70	28	260
Ch2	1,23	2,96	4,10	60	28	260

Долгоживущие изотопы определялись при облучении в канале Ch1. Образцы облучались 5 суток, перепаковывались и затем измерялись дважды – после выдержки 4 и 20 суток. Время измерения варьировалось от 1,5 до 10 часов. Для определения короткоживущих изотопов Mg, Al, Cl, Ca, V, Mn, и I использовался канал облучения Ch2. Образцы облучались 3 мин и измерялись дважды – после выдержки 3÷5 и 20 мин в течение 5÷8 и 20 мин соответственно. Гамма-спектры наведенной активности измерялись детектором из сверхчистого германия большого объема с разрешением 1,96 кэВ для гамма-линии 1332,4 кэВ ^{60}Co с эффективностью регистрации 30 % относительно 3x3" детектора NaI для той же линии. Обработка данных и определение концентраций элементов проводились с помощью аттестованных стандартов и эталонов, обычно используемых в лаборатории [12]. Температура облучения в каналах Ch1 и Ch2 не превышала 60-70 °C [10].

Результаты определения содержания некоторых элементов были сопоставлены с результатами анализа другими методами – рентгенофлюоресцентным и атомно-эмиссионным (Аналитический центр Геологического института РАН, Москва).

Аналитический контроль качества

Для контроля качества аналитических измерений использовались три аттестованных стандарта, а именно: лишайник (IAEA, Lichen-336), донные отложения (IAEA SDM-2T) и датский мох (DK-1). Точность анализа в целом составляла 10-15 %.

Обсуждение результатов

Исследования бактериального состава и концентраций микроорганизмов в растворах показали, что они сильно меняются после экстракции металлов из пород, руд и отходов в течение 20 суток.

Во всех случаях в выщелоченных растворах почти отсутствовали анаэробные бактерии, разрушающие целлюлозу, дрожжи и олигонитрофилы, а молочно- и пропионово-кислые бактерии содержались лишь в незначительных количествах, в то время как в исходных растворах их присутствие было существенным.

В экспериментах на различных образцах определенного месторождения отчетливо сохранялся характерный состав и концентрация микроорганизмов.

В рудах и отходах Чиятурского марганцевого месторождения выщелачивание в основном осуществлялось гетеротрофными микроорганизмами за счет окисления и потребления органических веществ, а также специфическими возбудителями редукции марганца. Не исключалась вероятность ацидолиза – выщелачивания с помощью органических соединений (кислот и спиртов), образующихся в процессах метаболизма микроорганизмов [2]. К таким активным соединениям относятся жирные кислоты (уксусная, муравьиная, пропионовая, масляная, валериановая) и спирты (метанол, этанол, изопропанол, пропанол, бутанол, амиловый спирт и другие), обнаруженные в растворах марганцево-рудных образцов и оказывающие выщелачивающее воздействие на минералы. Диаграмма на рис. 3 показывает состав и концентрации микроорганизмов, способствующих выщелачиванию марганцевых руд и отходов.

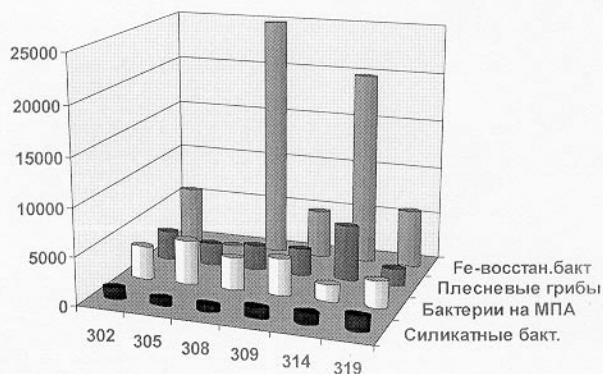


Рис.3. Основные микроорганизмы, участвующие в выщелачивании марганцевых руд и отходов (тыс. на 1 мл)

Состав и концентрации микроорганизмов в растворах, полученных при выщелачивании образцов медного оруднения, во многом отличаются от характеристик марганцево-рудных растворов. Здесь доминируют плесневые грибы, масляно-кислые бактерии и бактерии, редуцирующие серу и железо (рис. 4). Из obligatных анаэробов увеличена численность масляно-кислых, особенно ацетонобутиловых бактерий, а концентрации восстанавливющих микроорганизмов во много раз превышают их концентрации в исходном растворе. На диаграмме рис. 4 видны большие концентрации плесневых грибов и аммонифицирующих микроорганизмов на МПА и низкие по сравнению с ними концентрации силикатных бактерий.

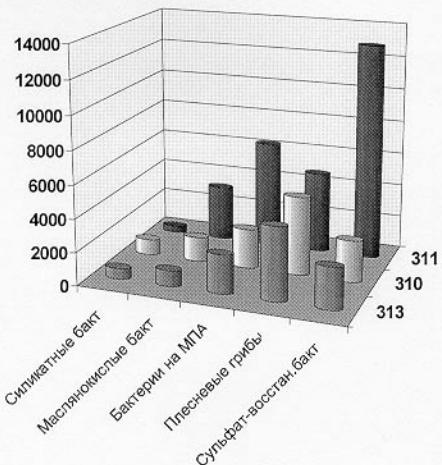


Рис. 4. Основные микроорганизмы, участвующие в выщелачивании медных руд и отходов (тыс. на 1 мл)

В экспериментах по выщелачиванию пород установлено, что полученные растворы содержат много микроорганизмов, восстанавливающих железо (рис. 5). Максимальная концентрация этих микроорганизмов $25 \cdot 10^6$ клеток на 1 мл отмечалась для раствора анальцимовых песчаников (№ 308) и $20 \cdot 10^6$ клеток на 1 мл для раствора вторичных кварцитов (№ 314). Исключение составлял образец хлорит-ортитового кварцевого сиенит-диорита (№ 305), в котором прослеживались лишь следы этих микроорганизмов, хотя вынос железа был довольно высок. Можно предположить, что в этом случае экстракция металлов и железа в том числе осуществляется другими группами микроорганизмов, а именно: аммонифицирующими, силикатными, масляно-кислыми (*Cl. pasteurianum* и *Cl. butiricum*) бактериями, плесневыми грибами и олигонитрофилами, которые встречаются только в этом образце.

Особый интерес представляют результаты исследования растворов, полученных при выщелачивании пород с повышенной радиоактивностью. В них наблюдается своеобразное развитие микробного сообщества. Концентрация силикатных бактерий здесь намного выше их концентраций в марганцево- и медно-рудных образцах. В значительных количествах представлены плесневые грибы и аммонифицирующие бактерии, в меньших – спорообразующие и масляно-кислые. Среди масляно-кислых бактерий преобладают *Cl. Pasteurianum* и *Cl. butiricum*, а *Cl. acetobutylicum* содержатся в минимальных количествах. Исключение составляют вторичные золотоносные кварциты (№ 314), в которых концентрации *Cl. acetobutylicum* составляют $25 \cdot 10^4$ клеток на 1 мл раствора. В этом растворе повышены также концентрации плесневых грибов и марганцево-восстанавливающих микроорганизмов.

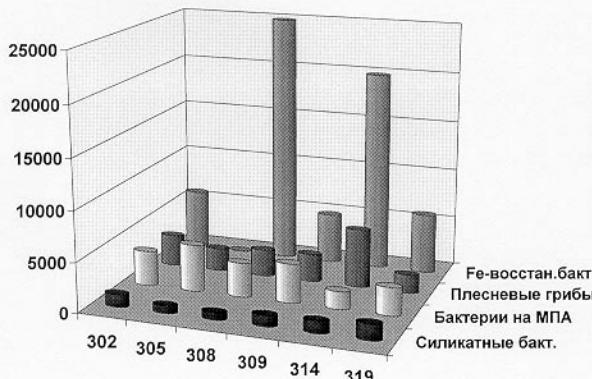


Рис.5. Основные микроорганизмы, участвующие в выщелачивании горных пород (тыс. на 1 мл)

Исследования элементного состава образцов жидкой и твердой фаз растворов, полученных в результате экспериментов по выщелачиванию, с помощью методов ЭНАА явно показали эффективность предлагаемой технологии. Наблюдался как вынос целого ряда элементов в раствор, так и обогащение оставшейся выщелоченной массы некоторыми элементами до концентраций, во много раз превышающих кларковые значения.

Здесь следует подчеркнуть, что применяемые термины «вынос» и «обогащение» имеют относительный характер, так как вынос иногда происходит одновременно с обогащением одним и тем же металлом. В таком случае скорость выноса будет меньше скорости обогащения за счет одновременного и более быстрого выноса других элементов.

Результаты, полученные методом ЭНАА для некоторых литофильных элементов в горных породах, рудах и отходах производства, показаны в табл. 3. В ней выделены концентрации элементов, для которых разработанная методика бактериального выщелачивания оказалась эффективной и наблюдалось обогащение выщелоченного остатка или вынос в раствор. Сравнение данных для образцов из растворов или выщелоченных остатков проводилось с данными для исходных образцов. Выбранный критерий эффективности метода – превышение исходных концентраций более чем на 20 % – обеспечивал учет возможных погрешностей.

Общий вид табл. 3 показывает, что метод работает во многих случаях, причем для большинства приведенных редких элементов чаще идет обогащение остатков, чем вынос этих элементов в раствор. Обогащение происходит в основном за счет выноса биологически хорошо выщелачиваемых распространенных элементов.

Золото в трех образцах горных пород обогащается в остатках, причем эффект для проб 314 и 319 очень значителен. Наблюдается обогащение золота почти во всех образцах марганцевой и медной промышленности. Вынос золота заметен в образцах 305, 318 и 312 (75 %).

Цезий обогащается примерно в одинаковой степени в образцах пород и во всех марганцево-рудных образцах. Вынос наблюдается только в трех случаях: образцы 318, 319, 310.

Стронций обогащается и выносится, но большей частью незначительно. Максимальное обогащение наблюдается в кварц-порфире (319 – 317 %), максимальный вынос – в медном концентрате (311 – 22 %).

Рубидий больше склонен к обогащению. Максимум обогащения здесь 220,5 % (317).

Скандиний обогащается во всех образцах пород, руд и отходов. Процент обогащения от 120 до 263.

Цирконий обогащается в трех образцах пород и марганцево-рудных образцах. В медных рудах его присутствия не наблюдается. Вынос происходит в двух случаях: образцы 305 и 318.

Гафний хорошо выносится из всех пород, максимум выноса 77,2 % характерен для образца 314 – вторичного кварцита. Образцы марганцево-рудного производства обогащаются с максимумом 303 % (306).

Тантал хорошо обогащается почти во всех образцах пород и руд с максимумом 434 % в образце хвостов обогащения марганцевых руд (317).

Отдельно следует рассмотреть поведение радиоактивных металлов – урана и тория.

Уран выносится из всех образцов руд и отходов. Из пород он также выносится и только для № 319 дает довольно высокое обогащение.

Торий обогащается почти во всех образцах как пород, так и промышленных руд и отходов с максимумом 288 %. Только в одном случае заметен незначительный вынос (319).

Аналогичное рассмотрение результатов, полученных для халькофильных и сидерофильных элементов, показало, что метод эффективен для селена, рения, кадмия и иридия. Содержание рения в выпущенном растворе 306 в количестве, превосходящем кларковую величину в 3600 раз, свидетельствует о перспективности его бактериального выщелачивания из отходов марганцево-рудного производства и целесообразности дальнейших исследований в отношении этого редкого элемента.

Результаты, полученные для лантаноидов, показаны в табл. 4. Здесь также преобладает обогащение остатков, а вынос заметен в нескольких случаях. Метод хорошо работает в отношении обогащения для эрбия, лютесия и церия, а самарий хорошо выносится (до 50 %).

В целом рассмотрение полученных таблиц дает общую картину эффективности методики для бактериального выщелачивания целого ряда ценных элементов из горных пород, руд и отходов. Результаты носят предварительный характер и указывают направления, в которых целесообразно продолжать исследования.

Таблица 3
Содержание литофильных элементов в исходных образцах, выщелоченных растворах и остатках

Содержание элементов в г/г, % - обогащения или выноса											
Tnн огpа3иa		Homеp огpа3иa		Au (0,0043)		U (2,5)		Th (13)		Cs (3,7)	
г/г	%	г/г	%	г/г	%	г/г	%	г/г	%	г/г	%
304и	0,013	100	5,34	100	19,7	100	0,85	100	119	100	103
304р	0,0146	3,64	9,43	223					100	9,0	100
304в	0,062	193,8	5,59	102	31,6	157	1,37	157,1	190	156	98,3
305и	0,0376	100	4,04	100	24,8	100	1,10	100	158	100	92,9
305р	0,0113	4,25	40,5	177					100	7,62	100
305в	0,0159	59,5	2,92	30	31,8	125	1,37	120,8	211	129	98,3
308и	0,0051	100	114	100	13,8	100	7,35	100	103	100	53,9
308р	0,0054	40,3	0,51						173		4,60
308в	0,0054	103	104	11,1	176	124,2	7,82	101,3	116	109	63,5
314и	0,0216	100	2,53	100	3,00	100			75,6	100	23,3
314р	0,0106	1,48	0,63						151		6,00
314в	0,385	1875	1,95	25,6	3,49	11,3	0,124		83,4	107	23,1
315и	0,026	100	0,85	100	0,79	100	0,396	100	472	100	6,57
315р	0,013	1,25	0,64						1030		3,80
315в	0,027	100	1,07	123	0,97	121	0,479	119,5	411	14	7,99
318и	0,0046	100	0,977	100	1,92	100	0,330	100	165	100	20,3
318р	0,0047	0,039					0,085		174		
318в	0,0036	61,2	0,936	7	1,97	100,8	0,281	16,4	183	108	20,4
319и	0,009	100	6,45	100	12,5	100	1,91	100	58,5	100	150,0
319р	0,005	2,73	9,23						0,172	185	11,1
319в	0,168	1824	40,1	604	112	12	1,69	13,5	190	317	144,0

Продолжение табл. 3

Содержание элементов в г/т, % - обогащения или выноса													
Tm opba3u		Au (0,0043		U (2,5)		Th (13)		Cs (3,7)		Sr (340)		Rb (150)	
Tm opba3u		r/T	%	r/T	%	r/T	%	r/T	%	r/T	%	r/T	%
303и		0,0048	100	5,63	100	2,41	100	0,935	100	317	100	25,6	100
303р		0,0162	0,048	0,092	129					0,199	398	100	1,90
303в		0,0159	285,8	5,00	13,4	4,48	18,6	1,31	136,9	291	11	35,4	134
307и		0,013	100	4,83	100	1,56	100	0,657	100	585	100	7,35	100
307р		0,023	0,89	100	2,00	125	0,941	140	583	3	16,3	108	0,44
307в		0,048	360	3,51	29	2,00	125	0,941	406	100	17,5	100	4,01
306и		0,0061	100	15,7	100	1,46	100	0,653	100	406	100	3,06	100
306р		0,0128	6,62	0,887	284					5,38			
306в		0,0116	189	11,9	25,6	1,93	130	0,718	107,9	449	108	19,3	108
316и		0,0096	100	17,0	100	2,03	100	0,674	100	500	100	18,8	100
316р		0,011	6,43	100	2,03	100	0,674	100	687		1,22		
316в		0,0254	257	14,8	15,2	3,08	148	1,25	18,0,7	488	5	36,2	187
317и		0,0119	100	13,1	100	2,42	100	1,18	100	459	100	22,7	100
317р		0,0070	1,86	1,86	1,86	224	2,47	203,9	407	13	51,4	220,5	12,1
317в		0,0237	193,6	9,50	29,4	5,56	224	2,47	203,9	203	857		
311и		6,86	100	1,34	100	0,601	100	0,22	100	492	100	9,04	100
311р		0,02	0,189	0,098						71,8		2,19	
311в		9,14	128,5	0,712	48,8	1,12	179,6		397	22	9,77	104	3,42
312и		5,56	100	1,61	100	0,388	100			59,8	100	8,76	100
312р		0,022	0,424	0,125	160					160		1,55	100
312в		1,45	75	0,90	44,8	1,13	288	0,114		50,2	17	19,1	215
310и		0,875	100	4,56	100	1,91	100	0,756	100	704	100	15,8	100
310р		0,252	199	0,385	100	2,02	102,1	0,426	45,6	424		2,51	
310в		1,07	118	4,23	11	2,02	102,1	0,426	45,6	732	100,4	10,4	34
										3,36	116	1950	487

в скобках даны кратковременные значения

50

- вынос элемента в раствор (<100%)

123

- обогащение элементом выщелоченного остатка (>100%)

Таблица 4

Содержание пантаноидов в исходных образцах,

выщелоченных растворах и остатках

Tm opapaih	Содержание элементов в г/т, % - обогащения или выноса												Nd (37)
	La (29)		Ce (70)		Sm (8)		Eu (1,3)		Tb (4,3)		Er (3,3)		
г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%
304и	84,4	100	101,0	100	7,83	100	0,62	100	0,431	100	2,08	100	0,35
304р	58,8		58,1		6,3		0,56		0,585		1,39		0,10
304с	118,0	136,9	168,0	162,8	8,01	100,6	0,91	141,0	2,79	634	2,4	112	0,6
305и	91,4	100	125,0	100	10,9	100	1,66	100	0,71	100	0,41	100	0,29
305р	77,9		141,0		12,9		1,48		0,96		0,79		0,24
305в	86,9		156,0	121,1	8,17	27,4	2,18	127	0,73	100	2,11	492	1,97
308и	35,0	100	58,3	100	18,7	100	4,38	100	1,25	100	14,2	100	3,31
308р	6,24		15,5		6,43		1,19		0,34		11,8		1,59
308в	42,0	117	76,2	127,4	18,6	3,1	3,48	22,6	1,57	122	87,4	600	4,61
314и	12,9	100	17,3	100	3,97	100	1,83	100	0,55	100	29,8	100	2,02
314р	9,24		18,4		2,66		1,76		0,46		0,44		1,34
314с	12,9	2,6	21,2	119,3	2,96	27,4			0,64	111	1,53	95,1	2,13
315и	3,18	100	5,05	100	0,79	100	0,46	100	0,98	100	0,051	100	0,061
315р	1,99		5,17		0,91				0,16		0,081		0,42
315в	3,38		105,8		7,45	145,5	0,99	122		0,1	102	0,092	180
318и	6,83	100	13,2	100	2,0	100	0,78	100	0,24	100	0,17	100	0,96
318р	0,96		0,73		0,19		0,54		0,036		0,068		0,19
318в	7,52	108,2	11,1	17,4	1,77	13	1,08	135	0,247	101	0,65	376	0,82
319и	24,4	100	52,2	100	3,73	100	1,51	100	0,3	100	0,27	100	1,25
319р	6,61		12,0		1,39				0,32		1,26		1,46
319в	159	636,9	34,4	35,6	2,73	28,5			0,19	39	4,29	335	1,24
												4	4,80
													1093

Tophie nopolAhi

Продолжение табл. 4

Содержание элементов в г/т, % - обогащения или выноса

Tнн огпазиа	Homе огпазиа	La (29)		Ce (70)		Sm (8)		Eu (1,3)		Tb (4,3)		Er (3,3)		Yb (0,33)		Lu (0,8)		Nd (37)	
		г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%	г/т	%
3033и	35,5	100	18,6	100	7,18	100	12,5	100	0,57	100	0,581	100	1,79	100	0,39	100	20,6	100	
3039р	0,08		9,1		0,03						0,02								
3038в	32,9	9,2	62,3	328	6,5	11,2			0,968	165	2,76	464	2,41	131	0,56	149			
307и	28,8	100	21,8	100	6,12	100	0,6	100	0,679	100	0,595	100	1,76	100	0,29	100	26,8	100	
307р	0,08				0,16						0,223								
307в	25,4	14	23,5	105,4	4,47	28,6			0,668	4	2,35	385	1,92	105	0,38	129			
306и	57,8	100	41,4	100	18,5	100	7,25	100	2,24	100	1,95	100	5,74	100	1,07	100	85,1	100	
306р	8,16		19,5		5,11		2,76		0,755		1,67		2,74		0,45				
306в	54,3	6	44,4	105	13	32	6,96	6	2,48	106	6,09	305	6,16	105	1,37	125	189	218,1	
316и	2,37	100	43,1	100	21,7	100	6,98	100	2,4	100	2,3	100	5,61	100	1,07	100	71,8	100	
316р	0,08		3,13		1,04				0,191		0,384		1,34		0,83				
316в	32,2	1324	39,7	10	11,8	47,1	3,65	49	1,88	25	4,62	195	5,47	5	1,56	142	108	146	
317и	32,6	100	53,7	100	8	100	1,21	100	1,24	100	2,21	100			0,78	100	53	100	
317р	0,08				0,21						0,883				0,21				
317в	38,6	115	45,4	18	6,74	17,8	3,62	291	1,18	9	8,47	373	3,28		1,06	133	105	192	
311и	2,54	100		0,7	100				0,285	100	0,154	100							
311р	0,821	0,71		0,33					0,037		0,037								
311в	3,58	136	68	0,92	127				0,395	133	0,192	120			0,09				
312и	1,69	100	40	100	0,37	100			0,176	100	0,154	100					26,8	100	
312р	0,929		2,92		0,46				0,062		0,065								
312в	4,05	237	7,4	817	0,82	220			0,306	171	0,538	333	1,4		0,08				
310и	9,06	100	3,1	100	1,96	100				0,321	100	0,154		0,77	100				
310р	5,18		1,78		40,7					0,262		73,5		0,64		14,1			
310в	10,4	110,8	10,5	327,1	1,28	37			0,319	5	1,46	915	0,79	100	0,13				

и - исходный образец

р - раствор

в - выщелоченный остаток

в скобках даны кларковые значения

50 - вынос элемента в раствор (<100%)

123 - обогащение элементом выщелоченного остатка (>100%)

Выводы

1. Разработана эффективная, простая и дешевая методика бактериального выщелачивания ценных, редких и радиоактивных металлов из пород и руд с бедным и сложным содержанием полезных компонентов, а также отходов производства Грузии.
2. Метод ЭНАА с успехом использован для анализа элементного состава исходных, обогащенных и выщелоченных образцов.
3. Изучен бактериальный состав применяемого микробного сообщества в различных экспериментах по бактериальному выщелачиванию.
4. Показано, что торфяная суспензия, используемая в качестве культурального раствора, содержит целый ряд активных микроорганизмов, способных взаимодействовать с металлами.
5. Установлены тенденции к выносу и обогащению ряда редких, ценных и радиоактивных металлов в изученных породах, рудах и отходах производства.
6. Результаты полученных исследований свидетельствуют о перспективности предлагаемой методики бактериального выщелачивания для определенных разностей в зависимости от поставленной цели (очистка отходов, экстракция дефицитных металлов, обогащение по определенному элементу и т.д.).

Настоящая работа выполнена в рамках проекта МНТЦ «Разработка биохимической методики получения радиоактивных и редких металлов из отходов производства и бедных руд» (проект G-117).

Литература

1. С.И.Полькин, Э.И.Адамов, В.В.Панин. Технология бактериального выщелачивания цветных и редких металлов. М.: Недра , 1982, 288 с.
2. P.Sharma, A.Verma. Microbial Reclamation of Metals from Ores and Industrial Waste Waters. *Indian J.Microbiol.*, 31,1, March, 1991, p.1-26.
3. H.L.Ehrlich. Geomicrobiology. Marcel Dekker, N.Y., 1981.
4. V.Bales, D.Halama, A.Yjser. Chemical Processing and Bioprocessing. *Chem. and Biochem Eng.*, 1993, 7, №.3 p.170-180.
5. Г.Шлегель. Общая микробиология. М.: Мир , 1987, 566 с.
6. Г.И.Каравайко, И.Росси, А.Агатэ, С.Грудев, З.Авакян. Биотехнология металлов. Центр международных проектов GCNT, М., 1989.
7. Т.В.Аристовская. Микробиология процессов почвообразования. 1980, М.: Наука.
8. И.Н.Болотина, К.С.Болатбекова. Микроорганизмы в процессах оглеения глинистых грунтов. *Инженерная геология* 3, 1985, с. 32-38.
9. L.A.Tsertsvadze. Method of Extracting Metals. Certificate of Authorship No. 1723168, M., 1991.
10. M.V.Frontasyeva, S.S.Pavlov. Analytical investigations at the IBR-2 reactor in Dubna. *JINR Preprint E14-2000-177*, Dubna, 2000.
11. Л.А.Церцвадзе, У.И.Звиададзе. Перспективы использования глеообразовательных процессов в целях утилизации отходов горно-добывающей промышленности. *Инженерная геология* 1, 1991, с. 25-34.
12. T.M.Ostrovnaya, L.S.Nefedyeva, V.M.Nazarov, S.B.Borzakov, L.P.Strelkova. Software for INAA on the basis of relative and absolute methods using nuclear data base, in Activation analysis in environment protection, D14-93-325, Dubna, 1993, p. 319-326.

13. F.W.Clarke. The Data of Geochemistry (fifth edition), *U.S. Geol. Surv. Bull.* **770**, 1924.
14. K.H.Wedepohl. Geochemistry, *Helt*, Rinehart-Winston-New-York, 1971.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 мая 2001 года.

Церцвадзе Л.А. и др.

P14-2001-102

Разработка методики бактериального выщелачивания металлов из «бедных» руд, пород и промышленных отходов с использованием нейтронного активационного анализа

Описаны результаты предварительных исследований по разработке простой и экономичной методики бактериального выщелачивания редких и ценных металлов из «бедных» руд, руд сложного состава, пород и отходов производства Грузии. Изучены основные группы микробного сообщества торфяной суспензии, применяемой в экспериментах по бактериальному выщелачиванию, а также дана оценка активности тех или иных микроорганизмов в процессах выщелачивания проб различного минерального состава. С помощью эпитетового нейтронного активационного анализа (ЭНАА) изучен элементный состав исходных и обработанных образцов и проведена предварительная оценка степени обогащения или выноса для различных элементов. Показана эффективность разработанной методики для очистки отходов, экстракции некоторых дефицитных металлов и обогащения руд и пород по некоторым элементам, в частности, Au, U, Th, Cs, Sr, Rb, Sc, Zr, Hf, Ta, Gd, Er, Lu, Ce и др.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2001

Перевод авторов

Tsertvadze L.A. et al.

P14-2001-102

Development of the Method of Bacterial Leaching
of Metals out of Low-Grade Ores, Rocks,
and Industrial Wastes Using Neutron Activation Analysis

The results of preliminary investigations aimed at the development of an economical and easy to apply technique of bacterial leaching of rare and valuable metals out of low-grade ores, complex composition ores, rocks, and industrial wastes in Georgia are discussed. The main groups of microbiological community of the peat suspension used in the experiments of bacterial leaching are investigated and the activity of particular microorganisms in the leaching of probes with different mineral compositions is assessed. The element composition of the primary and processed samples was investigated by the epithermal neutron activation analysis method and the enrichment/subtraction level is estimated for various elements. The efficiency of the developed technique to purify wastes, extract some scarce metals, and enrich ores or rocks in some elements, e.g. Au, U, Th, Cs, Sr, Rb, Sc, Zr, Hf, Ta, Gd, Er, Lu, Ce, etc., is demonstrated.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Редактор Е.Ю.Шаталова. Макет Н.А.Киселевой

Подписано в печать 14.06.2001

Формат 60 × 90/16. Офсетная печать. Уч.-изд. листов 1,71

Тираж 300. Заказ 52708. Цена 2 р. 06 к.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
Дубна Московской области