DOI: 10.15593/2224-9400/2025.3.03 Научная статья

УДК 579.266: 669.1: 606: 622.7

С.Б. Чачина, Е.П. Денисова

Омский государственный технический университет, Омск, Российская Федерация

БАКТЕРИАЛЬНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МЕДНЫХ РУД

В ходе исследования были выделены 7 штаммов микроорганизмов способных к биовыщелачиванию меди: Lysinibacillus fusiformis, Achromobacter denitrificans, Bacillus megaterium, Bacillus palmilus, Achromobacter xylosoxidans, Bacillus cereus, Bacillus simplex. Для биовыщелачивания использовалась модифицированную среду Сильвермана-Люндгрена 9К и среду Ваксмана с рН 2-2,5. Процесс биовыщелачивания меди проводили из 5 минералов: — медь стружка; бронза, малахит $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, халькопирит CuFeS₂, азурит Cu3(CO3)2(OH)2. Процесс биовыщелачивания проводился в колбах на шейкере в течение 60 дней. Высокая степень извлечения меди из бронзы и медной стружки отмечена при использовании бактерий: Bacillus simplex (51%). Низкая эффективность выщелачивания меди из бронзы, вероятно, связана с высокой плотностью (8,69-8,89 г/см³), крупными размерами стружки и ингибирующим действием высоких концентраций меди на микроорганизмы. Максимальная эффективность биовыщелачивания меди из халькопирита отмечена при использовании бактерий: Bacillus megaterium, Bacillus simplex (70–90%). Высокая эффективность биовыщелачивания халькопирита связана с его невысокой плотностью (составляет 4,1-4,3 z/cm^3), мелкое измельчение руды, высокое гальваническое взаимодействие, наличие сульфат-иона. Предельный уровень извлечения меди из малахита отмечен при использовании бактерий: Bacillus megaterium, Bacillus simplex, Achromobacter xylosoxidans (70–90 %). Наивысшая степень биовыщелачивания меди из халькопирита выявлена при использовании бактерий: Bacillus cereus, Bacillus megaterium, Bacillus palmilus, Bacillus simplex, Achromobacter denitrificans, Achromobacter xylosoxidans (70–90 %). Высокая извлекаемость меди из азурита и связана, вероятно, с невысокой плотностью 3,77-3,89 г/см3, что облегчает измельчение и доступ микроорганизмов к минералу, мелкое измельчение минерала, пористость минерала, содержание дополнительного углерода в виде карбонат-иона. Наиболее эффективными штаммами для биовыщелачивания меди из различных руд являются Bacillus megaterium, Bacillus simplex, Achromobacter xylosoxidans.

Ключевые слова: бактериальное выщелачивание, халькопирит, медь, азурит, малахит.

S.B. Chachina, E.P. Denisova

Omsk State Technical University, Omsk, Russian Federation

BACTERIAL LEACHING OF COPPER ORES

During the study, 7 strains of microorganisms capable of copper bioleaching were isolated: Lysinibacillus fusiformis, Achromobacter denitrificans, Bacillus megaterium, Bacillus palmilus, Achromobacter xylosoxidans, Bacillus cereus, Bacillus simplex. For bioleaching, a modified Silverman-Lundgren 9K medium and Waksman medium with pH = 2-2.5 were used. The iron bioleaching process was carried out from 5 minerals: copper shavings; bronze, malachite Cu₂(CO₃)(OH)₂, chalcopyrite CuFeS₂, azurite Cu3(CO3)2(OH)2.. The bioleaching process was carried out in flasks on a shaker for 60 days. The high degree of copper extraction from bronze and copper shavings was noted when using bacteria: Bacillus simplex (51%). Low efficiency of copper leaching from bronze is probably associated with high density (8.69-8.89 g/cm³), large shavings and the inhibitory effect of high copper concentrations on microorganisms. The bioleaching efficiency of copper extraction from chalcopyrite was noted when using bacteria: Bacillus megaterium, Bacillus simplex (70-90%). High efficiency of chalcopyrite bioleaching is associated with its low density (4.1–4.3 g/cm³), fine grinding of ore, high galvanic interaction, and the presence of sulfate ion. The maximum degree of copper extraction from malachite is noted when using bacteria: Bacillus megaterium, Bacillus simplex, Achromobacter xylosoxidans (70-90%). Highest copper bioleaching recoveryfrom chalcopyrite was noted when using bacteria: Bacillus cereus, Bacillus megaterium, Bacillus palmilus, Bacillus simplex, Achromobacter denitrificans, Achromobacter xylosoxidans (70-90%) High copper extraction from azurite is probably associated with the low density of 3.77–3.89 g/cm³, which facilitates grinding and access of microorganisms to the mineral, fine grinding of the mineral, porosity of the mineral, content of additional carbon in the form of carbonate ion. The most effective strains for bioleaching of copper from various ores are Bacillus megaterium, Bacillus simplex, Achromobacter xylosoxidans.

Keywords: bacterial leaching, chalcopyrite, copper, azurite, malachite.

Введение. Биовыщелачивание — это экономически и экологически чистый альтернативный метод физико-химического извлечения металлов. Он заключается в выделении металлов из минералов с использованием деятельности микроорганизмов. Биовыщелачивание в основном применялось для извлечения таких металлов, как медь, никель, кобальт и цинк. Особые усилия направлены на низкосортные руды, поскольку биологическое выщелачивание более прибыльно, чем химическое выщелачивание для этих типов руд [1].

При биовыщелачивании бактерии катализируют окисление сульфидов металлов. Были предложены два различных механизма действия бактерий: прямой и косвенный. Прямой механизм включает атаку и окисление поверхности минерала ферментативными реакциями, осу-

ществляемыми микроорганизмами. В этом процессе сульфиды металлов могут напрямую окисляться до растворимых металлов:

$$MS+2O_2 \rightarrow M^{2+}+SO_4$$

Этот механизм связан с внеклеточными полимерными веществами (ВПВ), которые опосредуют прикрепление клеток к поверхности руды. Производство ВПВ зависит от штамма и условий их культивирования [2].

В косвенном механизме сульфидные минералы окисляются ионами железа, а роль бактерий заключается в регенерации окислителя Fe(III). Различные минералогические характеристики обусловливают два различных пути растворения: через тиосульфат или полисульфид. Механизм разложения минерала халькопирита:

CuFeS₂+4Fe³⁺
$$\rightarrow$$
 Cu²⁺+5Fe²⁺+2S
4Fe²⁺+O₂+4H⁺ \rightarrow Fe³⁺+2H₂O

Несмотря на эти два возможных механизма, не существует общепринятой теории о биовыщелачивании халькопирита [3] :

$$CuFeS_2+4H++O_2 \rightarrow Fe_2++Cu_2++2S^0+2H_2O$$

Для выщелачивания меди используют: 1) разбавленную серную кислоту для окисленных руд; 2) растворы солей трехвалентного железа (особенно сульфат) в качестве окислителя сульфидов меди в серной кислоте; 3) карбонат аммония для окисленных руд; 4) соляную, азотную и концентрированную серную кислоты; 5) хлоридные растворы трехвалентного железа и двухвалентной меди; 6) кислород в качестве окислителя сульфидов до сульфатов в автоклавах. Для низкосортных руд и отходов применяют бактериальное выщелачивание. После выщелачивания растворы концентрируют по меди, например, жидкостной экстракцией или сорбцией ионитами с последующей электроэкстракцией меди либо выделяют из них медь цементацией железной стружкой [4].

Микроорганизмы, участвующие в биовыщелачивании, играют важную роль в этом процессе. В этом смысле хорошо известно, что использование чистых культур *Acidithiobacillus ferrooxidans* или *Acidithiobacillus thiooxidans* в биовыщелачивании приводит к высоким выходам извлечения меди из таких минералов, как халькопирит. Смешанные консорциумы могут быть более эффективными, чем чистая культура, поскольку их можно легко адаптировать к процессу [5].

Наиболее распространенная минеральная среда, используемая при биовыщелачивании меди, а именно 9К, была впервые описана Сильверманом и Лундгреном. рН также играет важную роль в процессах биовыщелачивания. Процесс биовыщелачивания может происходить только при рН около 2, чтобы избежать значительного абиотического окисления двухвалентного железа. Однако при снижении рН ниже 2 происходит значительное ингибирование микроорганизмов [6].

Биовыщелачивание медных руд. Способ выщелачивания окисленных и смешанных медьсодержащих руд и продуктов их обогащения направлен на повышение эффективности извлечения меди из труднообогатимого сырья при одновременном снижении затрат на переработку. Суть способа заключается в обработке руды сернокислотным раствором с добавлением хлорида натрия (NaCl), который выступает в роли активатора процесса выщелачивания. Концентрация серной кислоты в растворе составляет 50–200 г/л, а хлорида натрия — 10–100 г/л, при этом процесс ведется при температуре 20–80 °С в течение 2–24 ч. Данный способ выщелачивания представляет собой инновационное решение для повышения эффективности разработки месторождений цветных и благородных металлов [7].

Технологический процесс представляет собой усовершенствованную переработку окисленных и смешанных медьсодержащих руд, основанную на использовании электрохимически обработанных рудничных вод со строго контролируемыми параметрами: кислотностью 2,2-2,5, окислительно-восстановительным потенциалом 600-700 мВ и концентрацией растворенного кислорода 11–24 мг/л. Технологический процесс начинается с подготовки выщелачивающего раствора путем электрохимической обработки рудничных вод в бездиафрагменном аппарате, где исходная вода с параметрами рН 2,9-4,0, ОВП 400-500 мВ и содержанием кислорода 6-7 мг/л преобразуется в активный раствор с оптимальными характеристиками. Полученный раствор направляется на орошение рудного материала при соотношении Т:Ж=1:1÷1,5 с одновременной аэрацией свободным кислородом, при этом процесс выщелачивания продолжается не менее 4 ч до полного истощения отходящего раствора, позволяя достигать концентрации меди в продуктивном растворе до 1700 мг/л, что в 8,5 раза превышает показатели при использовании необработанных рудничных вод [8].

Ключевое преимущество технологии заключается в электрохимической генерации активных окислителей (перекиси водорода, гипо-

хлоритов) непосредственно из компонентов рудничных вод, что обеспечивает оптимальный баланс кислотности и окислительного потенциала без использования дорогостоящих реагентов. Особенностью метода является его универсальность: он эффективен как для окисленных, так и для смешанных медных руд, а также приводит к 5–7-кратному увеличению концентрации меди.

Биовыщелачивание малахита. Биовыщелачивание малахита $[Cu_2(CO_3)(OH)_2]$ представляет собой перспективную биотехнологическую альтернативу традиционным методам извлечения меди, основанную на использовании специфических микроорганизмов, что особенно актуально для переработки бедных и труднообогатимых руд, а также техногенных отходов горнодобывающей промышленности. Основными микроорганизмами, используемыми в этом процессе, являются Acidithiobacillus ferrooxidans, способные окислять сульфидные примеси и создавать оптимальную кислую среду, Acidithiobacillus thiooxidans, продуцирующие серную кислоту, и Leptospirillum ferrooxidans, демонстрирующие высокую устойчивость к повышенным концентрациям металлов [9].

Механизм биовыщелачивания малахита включает несколько последовательных этапов: кислотное растворение основного минерала по реакции

$$Cu_2(CO_3)(OH)_2 + 4H^+ \rightarrow 2Cu^{2+} + CO_2 \uparrow + 3H_2O$$
,

бактериальное окисление сульфидных примесей (4Fe²⁺ + O₂ + 4H⁺ \rightarrow 4Fe³⁺ + 2H₂O с участием *A. ferrooxidans* в качестве катализатора) и непрямое выщелачивание по схеме

$$Cu_2S + 8Fe^{3+} \rightarrow 2Cu^{2+} + 8Fe^{2+} + S^0$$
.

Оптимальные параметры процесса: температурный режим 25–35 °C, уровень кислотности рН 1,8–2,5, концентрация бактериальных клеток 10^8 – 10^9 кл/мл, размер частиц руды менее 100 мкм и продолжительность обработки 7–14 сут [10].

В отличие от сульфидных минералов (халькопирита, борнита) для выщелачивания малахита не требуется применения окислителей типа Fe^{3+} , что упрощает технологическую схему. В рамках комплексной переработки руд в зонах обрушения затопленных рудников выщелачивание малахита оптимально проводится при рН 2,0–3,5, что совместимо с параллельным бактериальным окислением Fe^{2+} с использо-

ванием *Thiobacillus ferrooxidans*. Наличие в растворе 0,5–5,0 г/л Cu²⁺ не только способствует выщелачиванию малахита, но и ускоряет последующую конверсию сульфидных минералов. Для интенсификации процесса могут применяться акустические колебания, генерируемые гидродинамическими излучателями. Эффективность и скорость выщелачивания малахита делают целесообразной его селективную переработку в смешанных окисленно-сульфидных рудах, особенно в сочетании с последующим бактериально-химическим выщелачиванием сульфидной фракции, что в целом позволяет оптимизировать технологический цикл и повысить экономическую эффективность переработки медьсодержащего сырья [10].

Биовыщелачивание халькопирита. Халькопирит, который имеет химическую формулу CuFeS₂, является одним из самых распространенных видов медной руды. По оценкам, около 80 % мировых запасов меди приходится на залежи этого минерала. Однако халькопирит отличается сложной структурой, что затрудняет его переработку. Извлечение меди из него с помощью гидрометаллургических процессов требует значительных усилий и затрат, особенно в случае низкосортных руд [11].

В процессе выщелачивания железа и меди из руды ключевую роль играют железоокисляющие бактерии, такие как *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Эти микроорганизмы способны генерировать ионы Fe³⁺ в специальном реакторе, при этом подача кислорода позволяет точно контролировать необходимое соотношение Fe³⁺ и Fe²⁺. Для достижения максимальной эффективности процесса выщелачивания необходимо соблюдать определенные условия. Температура должна поддерживаться в диапазоне от 35 до 80 °C, при этом при 80 °C достигается извлечение 98 % меди всего за 5 ч. Уровень рН должен быть в диапазоне от 1,0 до 2,0, а руда должна быть тонко измельчена до частиц размером менее 6,9 мкм [12, 13].

Особое внимание заслуживают результаты кучного выщелачивания, при котором извлечение меди и железа составили 65 % больше, чем при потенциале 505 мВ, при поддержании потенциала на уровне 396 мВ. Способ применим как для кучного, так и для чанового выщелачивания, что делает его универсальным решением для переработки халькопиритсодержащего сырья [14].

Согласно патенту EA014569B1, разработан метод гидрометаллургического извлечения меди из материала, содержащего сульфидный медный минерал. Этот метод предполагает использование кислого

хлоридного раствора или смешанного хлоридно-сульфатного раствора, в котором присутствуют растворенный кислород и ионы меди, выступающие в роли окислителей [15].

Биовыщелачивание азурита. Азурит ($Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$) — вторичный минерал меди, встречающийся в зонах окисления медных руд. Он обладает относительно высокой растворимостью в кислых растворах, что делает его подходящим объектом для биовыщелачивания.

Биовыщелачивание меди из азурита — процесс, основанный на окислении сульфидных минералов меди микроорганизмами, что позволяет перевести медь в pacтвор. Микроорганизмы *Thiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans, Leptospirillum ferrooxidans* окисляют двухвалентное железо и серу, образуя слабый кислотный раствор. В этом растворе растворяются ионы меди, входящие в состав азурита.

Эффективность биовыщелачивания меди из азурита изучалась в лабораторных экспериментах. Например, в работе с рудой Аллареченского техногенного месторождения показано, что при биовыщелачивании с использованием штамма *Acidithiobacillus ferrivorans* из руды извлекается 6,1 % меди за 11 месяцев [16].

Азурит (Си₃(СО₃)₂(ОН)₂) наряду с малахитом выступает одним из ключевых рудных минералов, в то время как нерудная часть представлена преимущественно кварцем (более 70 % состава). Исследование проводилось с использованием специальной установки ОКСИТРОН-М, которая генерирует активированный раствор соляной кислоты, насыщенный смесью оксидантов, включая хлор, пероксид водорода, диоксид хлора и озон. Этот метод позволяет эффективно переводить металлы из нерастворимой формы в растворимую, что подтверждается высокими показателями извлечения меди, золота, серебра и молибдена. Процесс выщелачивания азурита, как и других минералов, зависит от степени измельчения руды. Например, для руды класса крупности -0,074 мм достигнуто извлечение меди на уровне 98,4 %, золота – более 99 %, серебра – более 99 %. При этом медь переходит в раствор преимущественно в виде одновалентных ионов Си+1, образуя устойчивые хлоридные комплексы. Кинетика процесса показывает, что скорость выщелачивания возрастает с уменьшением размера частиц: для меди она увеличивается примерно в три раза при переходе от класса -5 мм к -2 мм [17].

Выщелачивание азурита является важным этапом в переработке окисленных медных руд. Азурит (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂) – один из основных

окисленных медных минералов, который хорошо поддается растворению в слабых растворах серной кислоты (H_2SO_4) в рамках комбинированного метода переработки, известного как метод В.Я. Мостовича. При взаимодействии азурита с серной кислотой происходит химическая реакция: $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CuSO_4 + 3H_2O + 2CO_2$, в результате которой образуется сернокислая медь ($CuSO_4$), вода и углекислый газ.

Процесс выщелачивания проводится при концентрации серной кислоты 0.5-3 %, а для упорных руд может потребоваться подогрев пульпы до температуры 40-75 °C. После выщелачивания медь, перешедшая в раствор в виде $CuSO_4$, подвергается цементации с использованием металлического железа по реакции $Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$. Образовавшаяся цементная медь затем извлекается методом флотации. Благодаря высокой скорости растворения в кислоте азурит играет ключевую роль в комбинированных схемах переработки окисленных медных руд, обеспечивая эффективное извлечение меди [18].

Таким образом, биовыщелачивание металлов из руд является перспективным и экономически выгодным методом, но недостаточно разработанным.

На процесс биовыщелачивания (бактериально-химического выщелачивания) влияют различные факторы, которые можно разделить на физико-химические, микробиологические и связанные со свойствами минеральной составляющей.

Оптимальная температура для биовыщелачивания от 30 до 50 °C Для биовыщелачивания чаще используются мезофильные бактерии рода *Acidithiobacillus*, что снижает затраты энергии [19].

Оптимальные значения рН для роста и размножения клеток и для окисления минералов различаются: наибольший рост и активность бактерий наблюдается при рН 2,2–2,5, окисление минералов – при рН 1,1–1,5 [20]. Низкие концентрации кислорода отрицательно влияют на метаболическую активность микроорганизмов, поэтому для поддержания метаболической активности бактерий концентрация O_2 должна быть не менее $0,2~ \Gamma \cdot \pi^{-1}$ [21]. Низкие или высокие концентрации CO_2 могут оказывать ингибирующее действие на микробное извлечение металлов. Оптимальной концентрацией CO_2 в жидкой фазе пульпы считается диапазон значений $0,003-0,007~ \Gamma \cdot \pi^{-1}$, что необходимо для хемотрофного питания бактерий [22].

Токсичные для бактерий металлы ингибируют биоокисление, что увеличивает продолжительность выщелачивания и снижает извлечение металлов. Отмечено бактерицидное и бактериостатическое действие катионов и наночастиц ряда тяжелых металлов (серебра, меди, цинка, марганца, никеля, кальция, цинка) [23]. Исследования показали, что ионы кадмия $(0,1-0,5\,$ ммоль/л) подавляют рост большинства штаммов, а ионы марганца и меди (более $10\,$ ммоль/л) менее токсичны. Присутствие трехвалентного железа увеличивает эффективность выщелачивания меди [24].

Рекомендуемая концентрация микробных клеток в реакторах может составлять порядка 10^3 – 10^9 кл/мл [25].

Выщелачивающие бактерии должны быть адаптированы к высоким плотностям пульпы и концентрациям ионов металлов. Для этого бактерий выделяют из рудничных вод и проводят индуцированный мутагенез, например УФ-облучением [26]. Адаптация помогает микроорганизмам успешно выживать и расти в несвойственных им условиях, а также сокращает период лаг-фазы в развитии культур [27].

При высоком содержании карбонатов уровень кислотности среды значительно уменьшается, что вызывает ингибирование бактериальной активности. Высокое содержание сульфатов, наоборот, повышает эффективность биовыщелачивания.

Уменьшение размера частиц увеличивает площадь контакта выщелачивающего раствора с минеральными зернами и ускоряет извлечение целевых компонентов. Оптимальным размером частиц считают 42—44 мкм [26].

Биовыщелачивание сульфидной кобальт-медно-никелевой руды. Показано, что оптимальная плотность пульпы -1:3 — для выщелачивания меди. При плотности 1:2 эффективность биовыщелачивания снижается из-за ухудшения контакта среды с частицами руды. Установлено, что повышение плотности пульпы до 20% не оказывает отрицательного влияния на рост микроорганизмов из-за ухудшения диффузии кислорода [26].

Цель исследования — подбор штаммов микроорганизмов и условий выщелачивания меди из различных минералов.

Задачи исследования:

- 1. Выделение штаммов медьокисляющих (хемолитотрофных микроорганизмов, выщелачивающих медь).
- 2. Изучение выщелачивающей способности 7 штаммов микроорганизмов.

- 3. Определение эффективности биовыщелачивания медьсодержащих минералов при использовании различных штаммов микроорганизмов.
- 4. Подбор наиболее эффективного штамма для выщелачивания меди.

Экспериментальная часть. С целью выщелачивания металлических ионов меди применяли питательную модифицированную среду Сильвермана—Люндгрена 9К и среду Ваксмана. Полученную жидкую питательную среду разливали в колбы Эрленмейера по 100 мл в каждую колбу, добавляли в каждую колбу 2 мл чистой культуры бактерий, полученную путем микробиологического смыва колоний с твердой питательной среды, и добавляли 5 г минерала в каждую колбу и инкубировали на качалке при температуре 20–25 °C и 120 об/мин в течение 60 дней. Эксперимент проводили в трех повторах.

Для исследования было взято 5 минералов:

минерал 1 – медь стружка;

минерал 2 – бронза;

минерал 3 – малахит $Cu_2(CO_3)(OH)_2$;

минерал 4 – халькопирит CuFeS₂;

минерал 5 – азурит $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$.

Для биовыщелачивания меди были использованы 7 штаммов микроорганизмов: Bacillus cereus, Bacillus megaterium, Bacillus simplex, Bacillus palmilus, Achromobacter xylosoxidans, Achromobacter denitrificans, Lysinibacillus fusiformis.

Материалы и методы исследования. Методика выделения медь-окисляющих бактерий. Процесс выделения ацидофильных бактерий, способных окислять соединения меди, начинался с отбора проб из природных и техногенных источников, включая шахтные воды и горные породы. Отобранные образцы помещали в стерильные контейнеры и доставляли в лабораторию, где их подвергали предварительной обработке. Для приготовления суспензии навеску материала переносили в стерильную колбу с физиологическим раствором, тщательно гомогенизировали встряхиванием на вортексе в течение 5–10 мин, после чего отстаивали в течение 30–60 мин для седиментации крупных частиц, и надосадочную жидкость отбирали стерильной пипеткой для последующего посева.

Для выделения и культивирования бактерий использовали две специализированные питательные среды: модифицированную среду

Сильвермана—Люндгрена 9К и среду Ваксмана. Среду Сильвермана—Люндгрена готовят из двух отдельных растворов: раствор А (700 мл дистиллированной воды) содержит (NH₄)₂SO₄ – 3,0 г, K₂HPO₄ – 0,5 г, KCl – 0,1 г, MgSO₄·7H₂O – 0,5 г и Ca(NO₃)₂·4H₂O – 0,01 г; раствор В (300 мл дистиллированной воды) включает FeSO₄·7H₂O – 44,2 г и 10 н H₂SO₄ – 1 мл. Среда Ваксмана, предназначенная для сероокисляющих бактерий, состоит из элементарной серы (10,0 г/л), (NH₄)₂SO₄ (0,3 г/л), KH₂PO₄ (3,0 г/л), CaCl₂·6H₂O (0,25 г/л), MgSO₄·7H₂O (0,5 г/л) и FeSO₄·7H₂O (0,01 г/л). Каждый компонент сред стерилизовали раздельно автоклавированием при 110 °C (1 атм) в течение 20 мин, охлаждали до комнатной температуры и смешивали в стерильных условиях, после чего вносили 2 мл подготовленной суспензии образца, оставляя одну колбу без посева для контроля стерильности.

Культивирование проводили в термостатируемом шейкере при температуре 20-25 °C и 120 об/мин в течение 60 дней, контролируя рост микроорганизмов по изменению цвета среды (окисление меди – голубой цвет), образованию биопленки и помутнению раствора. Выделенные штаммы хранят в жидкой среде при 4 °C с регулярным пересевом каждые 4-8 недель, а также возможно их криоконсервирование в 15 % глицерине при -80 °C для длительного хранения. Особенностью данной методики является использование двух различных сред, что повышает вероятность выделения разнообразных групп бактерий, при этом раздельная стерилизация компонентов предотвращает образование осадков, а контроль рН (2,0-2,5) обеспечивает селекцию ацидофильных штаммов. Длительное культивирование позволяет выявить медленнорастущие микроорганизмы, что делает эту методику эффективной для выделения и поддержания культур бактерий, способных к биовыщелачиванию меди, что имеет важное значение для разработки биотехнологических методов переработки медных руд и ремедиации загрязненных территорий [28].

Аэробное культивирование бактерий. Приготовленный солевой раствор наливали по 100 мл в колбы для встряхивания, в которые добавляли 2 мл бактериальных культур и поддерживали при температуре 20–30 °C и скорости перемешивания 120 об./мин. Потери объема из-за отбора проб и испарения восполняли дистиллированной водой.

Идентификация культур. Определение штаммов микроорганизмов проводили методом MALDI-TOF (матричной лазерной десорбционной масс-спектрометрии) с использованием системы VITEK MS.

Биохимические свойства микроорганизмов (сахаролитические и протеолитические свойства микроорганизмов) определяли с использованием сред Гисса и сред с желатином и яичным белком [29, 30].

Определение концентрации ионов меди в растворе фотоколориметрическим методом по ГОСТ 4388—72 «Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди» [31] с диэтилдитиокарбаматом натрия. К 50 мл пробы добавляли 5 мл 0,1 % раствора диэтилдитиокарбамата натрия в амиловом спирте, экстрагировали 10 мин, измеряли оптическую плотность органической фазы при 700 нм (РД 52.24.419—2006). Диапазон определяемых концентраций составлял 0,05—5,0 мг/л.

Содержание меди (мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{100 \times A}{V},$$

где A — концентрация меди, найденная по градуировочному графику, мг/дм³; 100 — объем, до которого была разбавлена проба, см³; V — объем, взятый для анализа, см³.

За окончательный результат анализа принимают среднеарифметическое результатов двух параллельных определений и округляют до второго десятичного знака [31].

Статистическая обработка – расчет стандартной ошибки средней арифметической [32].

Результаты исследований и обсуждение. В ходе исследования были выделены из природных объектов железо, марганец, медь и серобактерии. Все выделенные образцы микроорганизмов были направлены в специализированную лабораторию (Центр независимых экспертиз) для идентификации различных культур бактерий в выделенном сообществе. В ходе исследования были выделены 7 штаммов микроорганизмов, способных к биовыщелачиванию. К выщелачиванию железа способны Lysinibacillus fusiformis, Achromobacter denitrificans, Bacillus megaterium, Bacillus palmilus, Achromobacter xylosoxidans, Bacillus cereus, Bacillus simplex. Биохимические свойства бактерий описаны ранее [33].

Определение концентрации меди в растворе. После проведения пробоподготовки нужно дождаться появления мутности в растворе. Следующим этапом идет определение оптической плотности ранее подготовленных растворов, при определенных параметрах. Оптическая плотность измеряется при красном светофильтре ($\lambda = 700$ нм). Процесс определения оптической плотности показан на рис. 1.



Рис. 1. Образцы для определения оптической плотности меди в растворе

Для определения содержание меди в растворе был построен градуировочный график. Данные для градуировочных графиков представлены ниже в табл. 1 и на рис. 2.

Таблица 1 Данные градуировочного графика для определения ионов меди

Концентрация меди в растворе, мг/мл	Оптическая	Концентрация меди	Оптическая	
	плотность	в растворе, мг/мл	плотность раствора,	
	раствора, усл. ед.	в растворе, милмы	усл. ед.	
0	0	0,5	0,250	
0,1	0,25	0,6	0,300	
0,2	0,086	0,7	0,350	
0,3	0,15	0,8	0,425	
0,4	0,200	1	0,540	

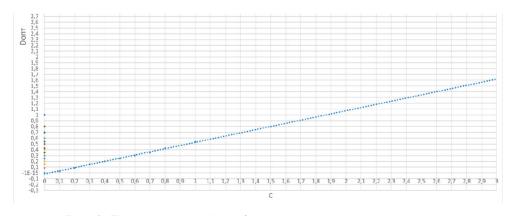


Рис. 2. Градуировочный график для определения ионов меди

Путем подставления найденной оптической плотности меди на градуировочный график находим содержание меди в исследуемых растворах.

Биовыщелачивание медной стружки. Результаты биовыщелачивания медной стружки с использованием 7 штаммов микроорганизмов представлены в табл. 2.

Таблица 2 Биовыщелачивание меди из медной стружки (n=3)

Номер пробы	Штамм микроорганизма	Си общ С по графику 1 месяц	Си общ X концен- трация, г/л 1 месяц	Си общ С по графику 2 месяц	Си общ X концентрация, Γ/π 2 месяц	Итого кон- центрация, г/л	Эффектив- ность извле- чения Си, %
1	Bacillus cereus	0,83	$4,15\pm0,04$	1,25	$6,25 \pm 0,21$	$10,4 \pm 0,24$	23,11
2	Bacillus megaterium	1,06	$5,3 \pm 0,13$	1,26	6,3 ± 0,19	$11,6 \pm 0,32$	25,77
3	Bacillus palmilus	0,80	$4,10\pm0,08$	0,55	$2,75 \pm 0,02$	$6,85 \pm 0,1$	12,2
4	Bacillus simplex	0,85	$4,\!25\pm0,\!06$	1,067	$5,33 \pm 0,09$	$9,58 \pm 0,15$	21,28
5	Achromobacter denitrificans	0,49	$2,45 \pm 0,04$	0,4	$2,0 \pm 0,05$	$4,45 \pm 0,09$	9,88
6	Achromobacter xylosoxidans	1	$5 \pm 0,11$	1,35	$6,75 \pm 0,24$	$11,75 \pm 0,35$	26,11
7	Lysinibacillus fusiformis	0,62	$3,1 \pm 0,05$	1,6	$7,9 \pm 0,31$	$11,0 \pm 0,36$	24,44
8	Контроль	0,217	$1,08 \pm 0,01$	0,1	$0,5 \pm 0$	$1,58 \pm 0,0,1$	3,51

Содержание меди в медной стружке составляет 95–99 %. Была взята навеска медной стружки 5 г на 100 мл, т.е. 50 г/л, то максимально возможное извлечение меди составляет 45–49 г. Средняя степень извлечения меди из медной стружки отмечена при использовании бактерий: Bacillus cereus, Bacillus megaterium, Bacillus simplex, Achromobacter xylosoxidans, Lysinibacillus fusiformis (21–26 %) (см. табл. 2). Низкая эффективность выщелачивания меди из медной стружки, вероятно, связана с высокой плотностью (7,69–7,89 г/см³), крупными размерами стружки и ингибирующим действием высоких концентраций меди на микроорганизмы.

Биовыщелачивание меди из бронзы. Результаты биовыщелачивания меди из бронзы с использованием 7 штаммов микроорганизмов представлены в табл. 3.

Таблица 3 Биовыщелачивание меди из бронзы (n=3)

							Эффек-
		Си общ	Си общ	Си общ	Си общ	Итого кон-	тив-
Номер	Штамм	С по	Х концен-	C по	X концен-	центрация,	ность
пробы	микроорганизма	графику	трация, г/л	графику	трация, г/л	г/л	извле-
		1 месяц	1 месяц	2 месяц	2 месяц	1/31	чения
							Cu, %
1	Bacillus cereus	0,6	$3,0 \pm 0,03$	1,25	$6,25 \pm 0,21$	$9,25 \pm 0,24$	23,12
2	Bacillus	0,76	3.8 ± 0.05	0,95	$4,75 \pm 0.09$	$8,55 \pm 0,14$	19
	megaterium	0,70	3,8 ± 0,03	0,93	4,73 ± 0,09	$6,33 \pm 0,14$	19
3	Bacillus palmilus	0,24	$1,2 \pm 0,01$	0,285	$1,425 \pm 0,02$	$2,62 \pm 0,03$	6.55
4	Bacillus simplex	1,36	$6,8 \pm 0,12$	2,77	$13,85 \pm 0,56$	$20,65 \pm 0,62$	51,62
5	Achromobacter denitrificans	0,3	$1,5 \pm 0$	0,217	$1,085 \pm 0$	$2,59 \pm 0$	6,45
_	Achromobacter xylosoxidans	0,51	$2,55 \pm 0,05$	0,49	$2,45 \pm 0,07$	$5,00 \pm 0,12$	12,5
	Lysinibacillus fusiformis	0,4	2,0 ± 0,03	0,36	$1,8 \pm 0,02$	$3,8 \pm 0,05$	9,5
8	Контроль	0,14	$0,7 \pm 0$	0,12	0.6 ± 0	$1,3 \pm 0$	3,25

В бронзе содержание меди составляет 80–88 %. Была взята навеска бронзы 5 г на 100 мл, т.е. 50 г/л, то максимально возможное извлечение меди составляет 40 г. Высокая степень извлечения меди из бронзы отмечена при использовании бактерий: *Bacillus cereus* (23,12 %), *Bacillus megaterium* (19 %). Максимальная эффективность биовыщелачивания меди из бронзы отмечена при использовании бактерий: *Bacillus simplex* (51,62 %) (см. табл. 3). Низкая эффективность выщелачивания меди из бронзы, вероятно, связана с высокой плотностью (8,69–8,89 г/см³), крупными размерами стружки и ингибирующим действием высоких концентраций меди на микроорганизмы.

Биовыщелачивание меди из халькопирита (CuFeS₂). Результаты биовыщелачивания меди из халькопирита с использованием 7 штаммов микроорганизмов представлены в табл. 4.

В халькопирите (CuFeS₂) содержание меди составляет 34,57 %. Была взята навеска халькопирита 5 г на 100 мл, т.е. 50 г/л, то максимально возможное извлечение меди составляет 17–18 г. Высокая степень извлечения меди из халькопирита отмечена при использовании бактерий: Lysinibacillus fusiformis (50 %), Achromobacter denitrificans (57,22 %), Bacillus palmilus (63,77 %), Bacillus cereus (67,5 %). Максимальная эффективность биовыщелачивания меди из халькопирита получена при использовании бактерий: Bacillus megaterium (83,33 %),

Bacillus simplex (77,77 %) (см. табл. 4). Высокая эффективность биовыщелачивания халькопирита связана с его невысокой плотностью (составляет 4,1–4,3 г/см³), мелкое измельчение руды, наличие сульфатиона, высокое гальваническое взаимодействие. Таким образом, гальваническое взаимодействие не только увеличивает реакцию растворения, но и предпочтительно выщелачивает определенный минерал.

Таблица 4 Биовыщелачивание меди из халькопирита (n=3)

Номер пробы	Штамм микроорганизма	Си общ С по графику 1 месяц	Си общ X концентрация, Γ/π 1 месяц	Си общ С по графику 2 месяц	Си общ X концен- трация, г/л 2 месяц	Итого кон- центрация, г/л	Эффективность извлечения Си, %
1	Bacillus cereus	1,067	$5,335 \pm 0,08$	1,36	$6,8 \pm 0,36$	$12,15 \pm 0,44$	67,5
2	Bacillus megaterium	1,74	$8,7 \pm 0,37$	1,26	6,3 ± 0,24	$15,0 \pm 0,61$	83,33
3	Bacillus palmilus	1,32	$6,15 \pm 0,09$	1,06	$5,33 \pm 0,16$	$11,\!48\pm0,\!25$	63,77
4	Bacillus simplex	1,41	$7,05 \pm 0,12$	1,39	$6,95 \pm 0,29$	$14,0 \pm 0,41$	77,77
5	Achromobacter denitrificans	1,06	$5,3 \pm 0,08$	1	5,0 ± 0,19	$10,3 \pm 0,27$	57,22
6	Achromobacter xylosoxidans	0,62	$3,1 \pm 0,04$	0,91	$4,55 \pm 0,09$	$7,65 \pm 0,13$	42,5
7	Lysinibacillus fusiformis	0,91	$4,55 \pm 0,6$	1,11	$5,55 \pm 0,14$	$9,0\pm0,2$	50
8	Контроль	0,11	$0,55 \pm 0$	0,05	$0,25 \pm 0$	$0,75 \pm 0$	4,16

Биовыщелачивание меди из малахита $Cu_2(CO_3)(OH)_2$. Результаты биовыщелачивания меди из малахита с использованием 7 штаммов микроорганизмов представлены в табл. 5.

В малахите Cu₂(CO₃)(OH)₂ содержание меди составляет 57,4 %. Была взята навеска малахита 5 г на 100 мл, т.е. 50 г/л, то максимально возможное извлечение меди составляет 25–27 г. Высокая степень извлечения меди из малахита отмечена при использовании бактерий: *Achromobacter denitrificans* (56,6 %), *Bacillus palmilus* (60,2 %), *Bacillus cereus* (62,6 %). Наивысшая степень извлечения меди из малахита установлена при использовании бактерий: *Bacillus megaterium* (80,48 %), *Bacillus simplex* (76,2 %), *Achromobacter xylosoxidans* (81,8 %) (см. табл. 5). Высокая эффективность биовыщелачивания малахита связана с его невысокой плотностью (3,75–3,95 г/см³), мелким измельчением минерала, пористостью минерала, содержание дополнительного углерода в виде карбонат-иона.

Таблица 5 Биовыщелачивание меди из малахита (n=3)

Номер пробы	Штамм микро- организма	Си общ С по графику 1 месяц	Си общ <i>X</i> концен- трация, г/л 1 месяц	Си общ С по графи- ку 2 месяц	Х концентрация, г/л	Итого концентрация, г/л	Эффективность извлечения Си, %
1	Bacillus cereus	1,46	$7,3 \pm 0,21$	1,67	$8,35 \pm 0,34$	$15,65 \pm 0,55$	62,6
2	Bacillus megaterium	1,79	$8,95 \pm 0,32$	2,235	$11,17 \pm 0,57$	$20,12 \pm 0,44$	80,48
3	Bacillus palmilus	1,48	$7,4 \pm 0,19$	1,53	$7,65 \pm 0,26$	$15,05 \pm 0,24$	60,2
4	Bacillus simplex	1,74	$8,7 \pm 0,26$	2,065	$10,33 \pm 0,48$	$19,05 \pm 0,74$	76,2
5	Achromobacter denitrificans	1,26	$6,3 \pm 0,18$	1,57	$7,85 \pm 0,37$	$14,15 \pm 0,55$	56,6
6	Achromobacter xylosoxidans	1,74	$8,7 \pm 0,35$	2,35	$11,75 \pm 0,52$	$20,45 \pm 0,6$	81,8
7	Lysinibacillus fusiformis	1,23	$6,15 \pm 0,24$	1,16	$5,8 \pm 0,15$	$11,95 \pm 0,39$	47,8
8	Контроль	0,31	$1,55 \pm 0$	0,39	$1,95 \pm 0$	$3,5 \pm 0$	14

Биовыщелачивание меди из азурита Сиз(СОз)2(ОН)2. Результаты биовыщелачивания меди из азурита с использованием 7 штаммов микроорганизмов представлены в табл. 6.

Таблица 6 Биовыщелачивание меди из азурита (n=3)

Номер пробы	Штамм микро- организма	Си общ С по графи- ку 1 месяц	Си общ <i>X</i> концен- трация, г/л 1 месяц	Си общ С по графику 2 месяц	Си общ X концен- трация, г/л 2 месяц	Итого кон- центрация, г/л	Эффектив- ность извле- чения Си, %
1	Bacillus cereus	3,01	$15,05 \pm 0,76$	1,58	$7,9 \pm 0,12$	$22,95 \pm 0,88$	91,8
2	Bacillus megaterium	2,16	$10,8 \pm 0,45$	1,95	$9,75 \pm 0,26$	$20,55 \pm 0,71$	82,2
3	Bacillus palmilus	2,08	$10,4 \pm 0,38$	1,77	$8,85 \pm 0,19$	$19,25 \pm 0,57$	77
4	Bacillus simplex	1,87	$9,35 \pm 0,29$	2,11	$10,55 \pm 0,31$	$19,9 \pm 0,6$	79,6
5	Achromobacter denitrificans	2,526	$12,63 \pm 0,51$	2,05	$10,25 \pm 0,22$	$22,88 \pm 0,73$	91,52
6	Achromobacter xylosoxidans	2,43	$12,5 \pm 0,48$	1,79	$8,95 \pm 0,18$	$21,45 \pm 0,66$	85,8
7	Lysinibacillus fusiformis	0,98	$4,9\pm0,05$	1,14	$5,7 \pm 0,09$	$10,6 \pm 0,14$	42,4
8	Контроль	0,27	$1,35 \pm 0$	0,33	$1,65 \pm 0$	3,0±0	12

В азурите Cu₃(CO₃)₂(OH)₂ содержание меди составляет 55,3 %. Была взята навеска азурита 5 г на 100 мл, т.е. 50 г/л, то максимально возможное извлечение меди составляет 25 г. Максимальная эффективность извлечения меди из халькопирита отмечена при использовании бактерий: *Bacillus cereus* (91,8 %), *Bacillus megaterium* (82,2 %), *Bacillus palmilus* (77 %), *Bacillus simplex* (79,6 %), *Achromobacter denitrificans* (91,52 %), *Achromobacter xylosoxidans* (85,8 %) (см. табл. 6). Высокая выщелачиваемость меди из азурита связана, вероятно, с невысокой плотностью 3,77–3,89 г/см³, что облегчает измельчение и доступ микроорганизмов к минералу, мелкое измельчение минерала, высокая пористость минерала, содержание дополнительного углерода в виде карбонат-иона.

Заключение.

- 1. В ходе исследования были выделены 7 штаммов микроорганизмов, способных к биовыщелачиваню. К выщелачиванию меди способны Lysinibacillus fusiformis, Achromobacter denitrificans, Bacillus megaterium, Bacillus palmilus, Achromobacter xylosoxidans, Bacillus cereus, Bacillus simplex. Были определены биохимические свойства выделенных штаммов микроорганизмов. Для биовыщелачивания использовалась модифицированную среду Сильвермана—Люндгрена 9К и среду Ваксмана с рН 2–2,5. Определение штаммов микроорганизмов проводили методом MALDI-TOF (матричной лазерной десорбционной массспектрометрии) с использованием системы VITEK MS в Центре независимых экспертиз.
- 2. Процесс биовыщелачивания меди проводили из 5 минералов: медь стружка; бронза, малахит $Cu_2(CO_3)(OH)_2$, халькопирит $CuFeS_2$, азурит $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Процесс биовыщелачивания проводился в колбах на шейкере в течение 60 дней. Условия, необходимые для биовыщелачивания:
 - 1) температура биовыщелачивания от 20 до 40 °C;
- 2) оптимальные значения pH, наибольший рост и активность бактерий наблюдается при pH 2,2–2,5, окисление минералов при pH 1,1–1,5;
- 3) для поддержания метаболической активности бактерий концентрация O_2 должна быть не менее 0,2 г·л $^{-1}$;
- 4) отсутствие ингибиторов тяжелых металлов (Ca, Cu, Ni и Zn), наличие высоких концентраций биогенных элементов (азота, фосфора и магния);
- 5) концентрация микробных клеток в реакторах может составлять порядка $10^3 10^9$ кл/мл;

- 6) минеральный состав руды. Высокое содержание сульфатов, наоборот повышает эффективность биовыщелачивания;
 - 7) оптимальная плотность пульпы 1:3 для выщелачивания меди.
- 3. Была определена эффективность биовыщелачивания медьсодержащих минералов при использовании различных штаммов микроорганизмов. Исходя из полученных результатов в ходе экспериментов, можно сделать следующие выводы.

Высокая степень извлечения меди из медной стружки отмечена при использовании бактерий: *Bacillus cereus, Bacillus megaterium, Bacillus simplex, Achromobacter xylosoxidans, Lysinibacillus fusiformis* (21–26 %).

Высокая степень извлечения меди из бронзы отмечена при использовании бактерий: *Bacillus cereus* (23,12 %), *Bacillus megaterium* (19 %). Максимальная эффективность биовыщелачивания меди из бронзы установлена при использовании бактерий: *Bacillus simplex* (51,62 %).

Максимальная эффективность биовыщелачивания меди из халькопирита достигнута при использовании бактерий: *Bacillus megaterium* (83,33 %), *Bacillus simplex* (77,77 %).

Наивысшая степень извлечения меди из малахита отмечена при использовании бактерий: *Bacillus megaterium* (80,48%), *Bacillus simplex* (76,2%), *Achromobacter xylosoxidans* (81,8%).

Максимальная эффективность извлечения меди из халькопирита установлена при использовании бактерий: *Bacillus cereus* (91,8 %), *Bacillus megaterium* (82,2 %), *Bacillus palmilus* (77 %), *Bacillus simplex* (79,6 %), *Achromobacter denitrificans* (91,52 %), *Achromobacter xylosoxidans* (85,8 %).

4. Осуществлен выбор наиболее эффективного штамма для выщелачивания изученных руд. Наиболее эффективными штаммами являются *Bacillus megaterium*, *Bacillus simplex*, *Achromobacter xylosoxidans*. Высокая эффективность извлечения меди отмечена у *Bacillus cereus*.

Список литературы

- 1. Чачина, С.Б. Разработка биопрепаратов для технологии биовыщелачивания меди, железа и марганца из руд / С.Б. Чачина, А.Е. Маковец, Е.П. Денисова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2024. № 3. С. 30—53.
- 2. Маковец, А.Е. Получение меди из обедненной руды разных видов методом биовыщелачивания / А.Е. Маковец, С.Б. Чачина, Е.П. Денисова // Безопасность городской среды: материалы XI Междунар. науч.-практ. конф. Омск, 2024. С. 74–79.

- 3. Ибрагимов, И.С. Селективная флотация халькопирита из сульфидных медных руд / И.С. Ибрагимов, М.А. Муталова // International Journal of Formal Education. -2024. T. 3, № 3. C. 247–251.
- 4. Муталова, М.А. Технологии переработки окисленных и смешанных медных руд / М.А. Муталова, И.С. Ибрагимов // Gospodarka i Innowacje. 2023. T. 34. C. 408-412.
- 5. Xojimuratova, X.B. Method for Processing Sulphide-Oxidized Copper Ores with Copper and Silver Extraction / X.B. Xojimuratova, L.N. Abdusamieva // European journal of innovation in nonformal education. 2024. Vol. 4, no. 3. P. 510–513.
- 6. Муталова, М.А. Современное состояние и основные направления переработки смешанных медных руд / М.А. Муталова, И.С. Ибрагимов // European Journal of Interdisciplinary Research and Development. -2023.-T.13.-C.242-248.
- 7. Пат. 2255127C2 Рос. Федерация, МПК C22B 11/08 (2006.01). Способ извлечения меди и золота из окисленных руд и техногенных отходов / В.Г. Лобанов, Ф.Г. Набиуллин, В.Б. Начаров [и др.]. № 2013118768/02; заявл. 23.04.2013; опубл. 10.02.2015. URL: https://patentimages.storage.googleapis.com/a8/2a/1f/c311bc5e865f35/RU2541236C2.pdf (дата обращения: 04.06.2025).
- 8. Пат. 2354819С1 Рос. Федерация, МПК Е21В 43/28 (2006.01). Способ выщелачивания окисленных и смешанных медьсодержащих руд и продуктов их обогащения / В.А. Чантурия, Г.П. Двойченкова, В.Д. Лунин [и др.]. № 2007136585/03; заявл. 03.10.2007; опубл. 10.05.2009. 4 с.
- 9. Пат. № 2340668 С1 Рос. Федерация, МПК С12N 1/20, С12R 1/01. Штамм бактерий Acidithiobacillus ferrooxidans ИБ1 для биовыщелачивания меди из отходов обогащения сульфидных руд / М.Д. Бакаева, О.Н. Логинов, Н.Н. Силищев [и др.]. № 2007130010/13; заявл. 06.08.2007; опубл. 10.12.2008. 6 с.
- 10. Халезов Б.Д. Кучное выщелачивание медных и медно-цинковых руд (отечественный опыт): моногр. / Б.Д. Халезов; под ред. А.И. Окунева. Екатеринбург, 2013. 348 с.
- 11. Johnson, D.B. Indirect redox transformations of iron, copper, and chromium catalyzed by extremely acidophilic bacteria / D.B. Johnson, S. Hedrich, E. Pakostova // Frontiers in Microbiology. 2017. Vol. 8. Article number 211. DOI: 10.3389/fmicb.2017.00211
- 12. Patent No. 023157B1 Eurasia, IPC C22B 3/08 (2006.01), C22B 15/00 (2006.01). Method for leaching chalcopyrite concentrate / M. Ruonala, J. Leppinen, J. Tiihonen. No. 201290017; declared 10.06.2010; publ. 29.04.2016.
- 13. Bioleaching of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans / X. Zhao, R. Wang, X. Lu [et al.] // Minerals Engineering. 2013. Vol. 53. P. 184–192. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.08.008

- 14. Javad Koleini, S.M. Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in presence of pyrite / S.M. Javad Koleini, V. Aghazadeh, A. Sandström // Mineral Ing. 2011. Vol. 24, no. 5. P. 381–386. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.11.008
- 15. Пат. 014569В1 Евразия. Кучное выщелачивание с применением хлоридов / Л. Мюллер Элмар, П. Бассон, Дж. М. Никол. № 200802281; заявл. 09.05.2007; опубл. 30.12.2010. 16 с.
- 16. Меретуков, М.Г. Подземное выщелачивание медных руд. Ч. І / М.Г. Меретуков // Цветные металлы. $2018. \text{№}\ 3. \text{С.}\ 21–26.$
- 17. Харламова, Т.А. Обогащение золотосодержащих руд методом гидрохлорирования [Электронный ресурс] / Т.А. Харламова, А.Ф. Алафердов, В.М. Бахир // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 3. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/obogaschenie-zolotosoderzhaschihrud-metodom-gidrohlorirovaniya (дата обращения: 27.05.2025).
- 18. Самадов, А.У. Технология обогащения окисленных руд цветных металлов [Электронный ресурс] / А.У. Самадов, Л.Н.Қ. Абдусамиева // ORIENSS. -2024. -№ 6. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-obogascheniya-okislennyh-rud-tsvetnyh-metallov (дата обращения: 27.05.2025).
- 19. Neale, J.W. The application of bioleaching to base metal sulfides in Southern Africa: prospects and opportunities / J.W. Neale, M. Gericke, K. Ramcharan // 6th Southern African Base Metals Conference. Phalaborwa, 2011. P. 367–388.
- 20. Bosecker, K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms / K. Bosecker // FEMS Microbiology Reviews. 1997. Vol. 20. P. 591–604. DOI: 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x
- 21. Olson, G.J. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries / G.J. Olson, J.A. Brierley, C.L. Brierley // Applied microbiology and biotechnology. 2003. Vol. 63. P. 249–257. DOI: 10.1007/s00253-003-1404-6
- 22. Brandl, H. Microbial leaching of metals. Chapter 8 / H. Brandl // Biotechnology: Special Processes. 2008. Vol. 10. P. 192–217.
- 23. Хомченкова, А.С. Исследование влияния различных концентраций солей тяжелых металлов на рост культуры ацидофильных хемолитотрофных микроорганизмов / А.С. Хомченкова // Горный информационно-аналитический бюллетень. Специальный выпуск № 31 «Камчатка-3». 2016. № 11. С. 217—222.
- 24. Rawlings, D.E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates / D.E. Rawlings // Microbial cell factories. 2005. Vol. 4, no. 13. P. 1–15. DOI: 10.1186/1475-2859-4-13
- 25. Biofilm reactors for industrial bioconversion processes: employing potential of enhanced reaction rates / N. Qureshi, B.A. Annous, E.C. Thaddeus [et al.] // Microbial cell factories. -2005. Vol. 4, no. 24. P. 1–21. DOI: 10.1186/1475-2859-4-24

- 26. Биогеотехнология металлов. Практическое руководство / Г.И. Каравайко, Дж. Росси, А. Агате [и др.]. М., 1989. 375 с.
- 27. Adaptation and evolution of microbial consortia in a stirred tank reactor bioleaching system: indigenous population versus a defined consortium / C.G. Bryan, C. Joulian, P. Spolaore [et al.] // Advanced materials research. 2009. Vol. 71–73. P. 79–82. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.71-73.79
- 28. Теппер, Е.З. Практикум по микробиологии / Е.З. Теппер, В.К. Шильникова, Г.И. Переверзева. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Колос, 1993.-175 с.
- 29. Лабораторный практикум по общей микробиологии / Н.Б. Градова, Е.С. Бабусенко, И.Б. Горнова, Н.А. Гусарова. М.: ДеЛи Принт, 2001. 131 с.
- 30. Справочник по микробиологическим и вирусологическим методам исследования / под ред. М.О. Биргера. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Медицина, 1982.-464 с.
- 31. ГОСТ 4388–72. Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации меди: межгос. стандарт: утв. и введ. в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 09.10.72 № 1855: введ. взамен ГОСТ 4388–48: дата введ. 1974-01-01. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200012572 (дата обращения: 26.03.2024).
- 32. Годин, А.М. Статистика: учеб. / А.М. Годин. 9-е изд., перераб. и доп. М.: Дашков и К, 2011. 460 с.
- 33. Чачина, С.Б. Роль микроорганизмов в бактериальном выщелачивании железа обедненных железосодержащих руд / С.Б. Чачина, Е.П. Денисова, Liu Hao // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. 2025. \mathbb{N}_2 2. С. 109-134.

References

- 1. Chachina S.B., Makovets A.E., Denisova E.P. Razrabotka biopreparatov dlia tekhnologii biovyshchelachivaniia medi, zheleza i margantsa iz rud [Development of biopreparations for the technology of bioleaching of copper, iron and manganese from ores]. *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University*. *Chemical technology and biotechnology*. 2024, no. 3, pp. 30-53.
- 2. Makovets A.E., Chachina S.B., Denisova E.P. Poluchenie medi iz obednennoi rudy raznykh vidov metodom biovyshchelachivaniia [Obtaining copper from depleted ore of different types by bioleaching]. In the collection: *Safety of the urban environment. Proceedings of the XI International scientific and practical conference.* Omsk, 2024, pp. 74-79.
- 3. Ibragimov I. S., Mutalova M. A. Selektivnaia flotatsiia khal'kopirita iz sul'fidnykh mednykh rud [Selective flotation of chalcopyrite from sulfide copper ores]. *International Journal of Formal Education*. 2024, vol. 3, no. 3, pp. 247-251.

- 4. Mutalova M. A., Ibragimov I. S. Tekhnologii pererabotki okislennykh i smeshannykh mednykh rud [Technologies for processing oxidized and mixed copper ores]. *Gospodarka i Innowacje*. 2023, vol. 34, pp. 408-412.
- 5. Xojimuratova X. B., Abdusamieva L. N. Method for Processing Sulphide-Oxidized Copper Ores with Copper and Silver Extraction. *European journal of innovation in nonformal education*. 2024, vol. 4, no. 3. pp. 510–513.
- 6. Mutalova M. A., Ibragimov I. S. Sovremennoe sostoianie i osnovnye napravleniia pererabotki smeshannykh mednykh rud [Current state and main directions of processing mixed copper ores]. *European Journal of Interdisciplinary Research and Development*. 2023, vol. 13, pp. 242–248.
- 7. Lobanov V. G., Nabiullin F. G., Nacharov V. B. [et al.]. Sposob izvlecheniia medi i zolota iz okislennykh rud i tekhnogennykh otkhodov [Method for extracting copper and gold from oxidized ores and technogenic waste]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2013118768/02 (2015).
- 8. Chanturia V. A., Dvoichenkova G. P., Lunin V. D. [et al.] Sposob vyshchelachivaniia okislennykh i smeshannykh med'soderzhashchikh rud i produktov ikh obogashcheniia [Method for leaching oxidized and mixed copper-bearing ores and products of their enrichment]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2007136585/03 (2006).
- 9. Bakaeva M. D., Loginov O. N., Silishchev N. N. [et al.]. Shtamm bakterii Acidithiobacillus ferrooxidans IB1 dlia biovyshchelachivaniia medi iz otkhodov obogashcheniia sul'fidnykh rud [Bacterial strain Acidithiobacillus ferrooxidans IB1 for bioleaching of copper from sulfide ore enrichment waste] Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2007130010/13 (2007).
- 10. Khalezov B. D. Kuchnoe vyshchelachivanie mednykh i mednotsinkovykh rud (otechestvennyi opyt) [Heap leaching of copper and copper-zinc ores (domestic experience)]: monograph. Ekaterinburg: RIO UrO RAS, 2013. 348 p. ISBN 978-5-7691-2365-8.
- 11. Johnson D. B., Hedrich S., Pakostova E. [Indirect redox transformations of iron, copper, and chromium catalyzed by extremely acidophilic bacteria]. *Frontiers in Microbiology*. 2017, vol. 8. Article number 211. DOI: 10.3389/fmicb.2017.00211.
- 12. Ruonala M., Leppinen J., Tiihonen J. Method for leaching chalcopyrite concentrate. Patent Eurasia no. 201290017 (2006). URL: https://patentimages.storage.googleapis.com/b9/70/ed/a25a399fe0996e/EA023157 B1.pdf (date of access: 04/09/2025).
- 13. Zhao X., Wang R., Lu X. [et al.] Bioleaching of chalcopyrite by Acidithiobacillus ferrooxidans. *Minerals Engineering*. 2013, vol. 53, pp. 184–192. DOI: 10.1016/j.mineng.2013.08.008.
- 14. Javad Koleini S. M., Aghazadeh V., Sandström A. Acidic sulphate leaching of chalcopyrite concentrates in the presence of pyrite. Mineral Ing. 2011, vol. 24, no. 5, pp. 381–386. DOI: 10.1016/j.mineng.2010.11.008.

- 15. Müller Elmar L., Basson P., Nichol J. M. Kuchnoe vyshchelachivanie s primeneniem khloridov [Heap leaching using chlorides]. Patent Eurasia no. 200802281 (2010).
- 16. Meretukov M. G. Podzemnoe vyshchelachivanie mednykh rud [Underground leaching of copper ores]. Part I *Non-ferrous metals*. 2018, no. 3, pp. 21–26.
- 17. Kharlamova T. A., Alaferdov A. F., Bakhir V. M. Obogashchenie zolotosoderzhashchikh rud metodom gidrokhlorirovaniia [Beneficiation of gold-bearing ores by hydrochlorination] *Mining information and analytical bulletin.* 2015, no. 3. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/obogaschenie-zolotosoderzhaschihrud-metodom-gidrohlorirovaniya (date of access: 27.05.2025).
- 18. Samadov A. U., Abdusamieva Samadov L. N. K., Tekhnologiia obogashcheniia okislennykh rud tsvetnykh metallov [Technology of enrichment of oxidized ores of non-ferrous metals]. ORIENSS. 2024, no. 6. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-obogascheniya-okislennyh-rud-tsvetnyhmetallov (date of access: 27.05.2025).
- 19. Neale J. W., Gericke M., Ramcharan K. The application of bioleaching to base metal sulfides in Southern Africa: prospects and opportunities. 6th Southern African Base Metals Conference. Phalaborwa, 2011, pp. 367-388.
- 20. Bosecker K. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. FEMS Microbiology Reviews. 1997, vol. 20. pp. 591–604. DOI: 10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x.
- 21. Olson G. J., Brierley J. A., Brierley C. L. Bioleaching review part B: progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied microbiology and biotechnology*. 2003, vol. 63, pp. 249–257. DOI: 10.1007/s00253-003-1404-6.
- 22. Brandl H. Microbial leaching of metals. Chapter 8. Biotechnology: Special Processes. 2008, vol. 10, 2nd ed. pp. 192–217.
- 23. Khomchenkova A. S. Issledovanie vliianiia razlichnykh kontsentratsii solei tiazhelykh metallov na rost kul'tury atsidofil'nykh khemolitotrofnykh mikroorganizmov [Study of the influence of various concentrations of heavy metal salts on the growth of acidophilic chemolithotrophic microorganisms]. *Mining information and analytical bulletin*. Special issue No. 31 "Kamchatka-3". 2016, no. 11, pp. 217-222.
- 24. Rawlings D. E. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. *Microbial cell factories*. 2005, vol. 4, no. 13, pp. 1-15. DOI: 10.1186/1475-2859-4-13.
- 25. Qureshi N., Annous B. A., Thaddeus E. C. [et al.] Biofilm reactors for industrial bioconversion processes: employing potential of enhanced reaction rates. *Microbial cell factories*. 2005, vol. 4, no. 24. pp. 1–21. DOI: 10.1186/1475-2859-4-24.
- 26. Karavaiko G. I., Rossi G., Agate A. [et al.] Biogeotekhnologiia metallov [Biogeotechnology of metals]. Practical guide. Moscow, 1989, 375 p.

- 27. Bryan C. G., Joulian C., Spolaore P. [et al.] Adaptation and evolution of microbial consortia in a stirred tank reactor bioleaching system: indigenous population versus a defined consortium. *Advanced materials research*. 2009, vol. 71-73, pp. 79–82. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.71-73.79.
- 28. Tepper E. Z., Shilnikova V. K., Pereverzeva G. I. Praktikum po mikrobiologii [Practical training in microbiology]. 4th ed., revised. and enlarged. Moscow: Kolos, 1993, 175 p. ISBN 5-10-002834-3.
- 29. Gradova N. B., Babusenko E. S., Gornova I. B., Gusarova N. A. Laboratornyi praktikum po obshchei mikrobiologii [Laboratory practical training in general microbiology]. Moscow: DeLi Print, 2001, 131 p. ISBN 5-94343-009-1.
- 30. Spravochnik po mikrobiologicheskim i virusologicheskim metodam issledovaniia [Handbook of microbiological and virological research methods] / edited by M. O. Birger. 3rd revised and enlarged ed. Moscow: Meditsina, 1982, 464 p.
- 31. GOST 4388-72. Drinking water. Methods for determination of mass concentration of copper: interstate standard: approved. and put into effect by Resolution of the State Standards Committee of the Council of Ministers of the USSR dated 09.10.72 N 1855: introduced. instead of GOST 4388-48: date of introduction. 1974-01-01. URL: https://docs.cntd.ru/document/1200012572 (date of access: 26.03.2024).
- 32. Godin, A. M. Statistics: textbook / A. M. Godin. 9th ed., revised. and additional. Moscow: Dashkov i K, 2011, 460 p. ISBN 978-5-394-01107-8.
- 33. Chachina S.B., Denisova E.P., Hao Liu Rol' mikroorganizmov v bakterial'nom vyshchelachivanii zheleza obednennykh zhelezosoderzhashchikh rud [The role of microorganisms in bacterial leaching of iron from depleted ironcontaining ores]. *Bulletin of Perm National Research Polytechnic University*. *Chemical technology and biotechnology*. 2025, no. 2, pp. 109-134.

Об авторах

Чачина Светлана Борисовна (Омск, Российская Федерация) — кандидат биологических наук, доцент кафедры «Биотехнология, технология общественного питания и товароведение» Омского государственного технического университета (644050, г. Омск, пр. Мира, 11, e-mail: ksb3@yandex.ru).

Денисова Елизавета Павловна (Омск, Российская Федерация) — аспирант, сотрудник кафедры «Биотехнология, технология общественного питания и товароведение» Омского государственного технического университета (644050, г. Омск, пр. Мира, 11; e-mail: liza.chachina@yandex.ru).

About the authors

Svetlana B. Chachina (Omsk, Russian Federation) – Ph.D. in Biological Sciences, Associate Professor of the Department of Biotechnology, Catering Technology and Commodity Science at Omsk State Technical University (11, Mira Ave., Omsk, 644050, e-mail: ksb3@yandex.ru).

Elizaveta P. Denisova (Omsk, Russian Federation) – aspirant, employee of the Department of Biotechnology, Catering Technology and Commodity Science of Omsk State Technical University (11 Mira Ave., Omsk, 644050; e-mail: liza.chachina@yandex.ru).

Поступила: 30.06.2025 Одобрена: 03.07.2025

Принята к публикации: 25.07.2025

Финансирование. За счет собственных средств авторов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов: Чачина С.Б. – 50 %, Денисова Е.П. – 50 %.

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом: Чачина, С.Б. Бактериальное выщелачивание медных руд / С.Б. Чачина, Е.П. Денисова // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. — 2025. — № 3. — С. 33—58.

Please cite this article in English as:

Chachina S.B., Denisova E.P. Bacterial leaching of copper ores. *Bulletin of PNRPU. Chemical Technology and Biotechnology*, 2025, no. 3, pp. 33-58 (*In Russ*).