

УДК 550:72:582.288(571.6)

БИОГЕННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИОННОГО ЗОЛОТА МИКРОМИЦЕТАМИ

© 2002 г. Н. Г. Куимова, О. В. Жилин

Представлено академиком В.Г. Моисеенко 17.04.2002 г.

Поступило 17.05.2002 г.

В настоящее время предположение об экзогенном генезисе самородного золота подтверждается многочисленными работами зарубежных и отечественных ученых, которые показали способность микроорганизмов растворять, концентрировать и осаждать ионное и коллоидное золото в модельных экспериментах.

Установлена уникальная способность бактерий, водорослей и микроскопических грибов к аккумуляции и перекристаллизации благородных металлов с образованием разнообразных по форме и размерам кристаллов золота. Взаимодействие ионного золота с клетками *Bacillus subtilis* и образование электроноплотных гранул (5–25 нм) золота внутри клеточной стенки бактерий изложено впервые в работах Т.Д. Beveridge [1, 2]. Зарождение кристаллов золота в клетках дрожжей и его аккумуляция показана в работах Е.Д. Коробушкиной, В.Н. Бирюзовой [3]. В отличие от бактерий основным местом локализации гранул золота в клетках дрожжей является внутриклеточное пространство.

Большими сорбционными способностями к ионному золоту отличаются водоросли [4]. При взаимодействии водорослей с растворами ионного золота $[\text{AuCl}_4]^-$ происходит восстановление Au^{3+} до Au^0 [5], в результате чего были обнаружены тетраэдрические кристаллы золота.

В работах С.А. Маракушева показано образование игольчатых кристаллов золота (1–5 мкм) в ассоциативной культуре бактерий (*B. cereus*, *P. alcaligenes*) в присутствии коллоидного золота. Автор на-

блюдал также перекристаллизацию коллоидного золота *M. luteus* с образованием более крупных кубических кристаллов размером до 10 мкм [6].

Большими потенциальными возможностями осаждать благородные металлы обладают микроскопические грибы [7]. Установлена уникальная способность перекристаллизации коллоидного золота микроскопическими грибами с образованием “ажурных” сетчатых структур золота в эксперименте с культурой *P. luteum* [8, 9]. При увеличении времени взаимодействия были получены разнообразные по форме золотоорганические агрегаты, размер которых достигал 100 мкм. Новообразованное золото имело кристаллическую структуру кубической сингонии с размером кристаллитов от 300–700 до 1500–2000 Å в зависимости от продолжительности эксперимента.

В представленной работе перед нами стояла задача определения возможностей аккумуляции и перекристаллизации ионного золота биомассой микроскопических грибов и выявления различий в осаждении разных форм золота (ионного и коллоидного) одной и той же культурой микромицетов.

В эксперименте использован *Penicillium luteum*, выделенный ранее из россыпного месторождения золота Амурской области и хранящийся в коллекции лаборатории микробиологии АмурКНИИ. Культивирование проводили при температуре 20°C, длительность опыта 30–40 суток. В качестве ионного золота использована HAuCl_4 . Содержание золота в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре модели 180-50 “Hitachi”. Исходная концентрация золота в растворе 50 мг/мл. Контрольный вариант опыта не содержал биомассы.

Изучение динамики сорбции золота биомассой показало, что активное извлечение металла наблюдалось в первые 60–120 мин контакта, после чего происходило заметное снижение активности процесса (рис. 1). Через 5 ч в реакционной системе наступало равновесие, емкость извлечения достигла 50 мг Au на 1 г сухой биомассы. Процесс биосорбции ионного золота при продолжительном времени взаимодействия характеризуется

*Ботанический сад Амурского научного центра
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук,
Благовещенск Амурской обл.
Амурский комплексный
научно-исследовательский институт
Амурского научного центра
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук,
Благовещенск Амурской обл.*

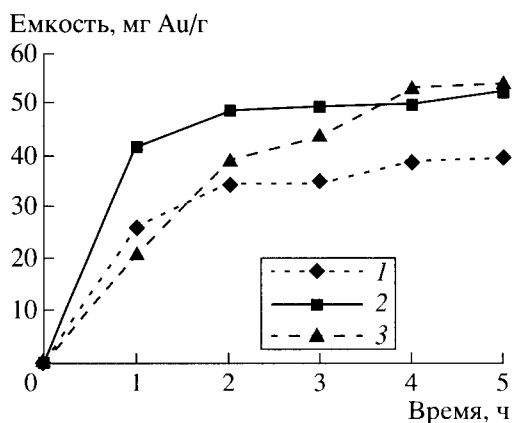


Рис. 1. Динамика сорбции ионного золота биомассой микровицетов. 1 – *P. chrysogenum*; 2 – *P. luteum*; 3 – P. вариант 3.

двухфазной кинетикой [10]. После начала взаимодействия происходит быстрая сорбция металла на активных центрах структурных компонентов клеточной стенки, образуется множество центров зарождения новой фазы. В дальнейшем происходит медленное осаждение остаточного золота из раствора, как и в случае с коллоидным, и его укрупнение на образованных выделениях металлического золота. Через 30 суток в растворе наблюдалось видимое осаждение металла в виде кристаллов, имеющих золотисто-желтый металлический блеск. В контрольном варианте изменений в растворе не наблюдалось.

Особенности морфологии образованных кристаллов изучены методом электронной микроскопии. Кристаллиты имели правильные геометрические формы: плоские треугольники, усеченные треугольники и шестигранники, причем первые были в преобладающем количестве (рис. 2а). На рис. 2б представлен снимок одного из кристаллов в характеристическом рентгеновском излучении AuM_{α} , видно равномерное распределение металла по площади исследуемого образца. Размер полученных плоских кристаллов золота достигал более 50 мкм в поперечнике при толщине около 1 мкм.

При увеличении времени взаимодействия до 40 суток на поверхности наиболее крупных кристаллитов наблюдалось отложение неравномерных ажурных пленок и неправильных округлых агрегатов (рис. 3а). Тонкие пленки на поверхности кристаллов, скорее всего, представлены коллоидным золотом, так как снимки в характеристическом рентгеновском облучении показывают плотное распределение металла по площади исследуемого образца (рис. 3б). Отложение неправильных форм золота объясняется тем, что при увеличении времени контакта не наблюдается

образования новых центров кристаллизации, а дальнейшее осаждение золота из раствора происходит на ранее сформированных кристаллах. Отмечена высокая хрупкость новообразованных кристаллов, прикосновение иглой вызывает повреждение их правильной геометрической формы (рис. 3а).

В природных условиях подобные пластинчатые выделения высокопробного золота установлены в современных продуктах fumarольной деятельности трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) на глубине 20–25 см от поверхности, образованного при 500°C [11]. Самородное золото в форме правильных плоских октаэдров имело золотисто-желтый цвет, сильный металлический блеск. Размер частиц достигал 0.3 мм в поперечнике при несравнимо меньшей толщине, порядка 0.01–0.005 мм. Авторы делают вывод, что при высоких температурах возможен вынос золота в составе галоидных газов, особенно хлора. На выходе золото восстанавливается до металла в виде хорошо выраженных кристаллических образований. Характерные тригональные пирамиды роста на плоских зернах золота обнаружены также в условиях россыпи в Амурской области [12].

Экспериментально подобные уплощенные кристаллы золота в виде треугольников, усеченных треугольников и шестигранников получены М.С. Сахаровой [13]. Эксперименты осаждения золота на кварце выполнены, как и в нашем случае, с раствором $HAuCl_4$ ($10^{-3} N$), но при 80–200°C автоклавным методом. Автором было отмечено, что при 12-часовом эксперименте на кварце наблюдалось укрупнение частиц золота до 1 мкм. При дальнейшем увеличении времени контакта новых центров кристаллизации также не отмечалось и наблюдалось только обрастание кристаллов многочисленными агрегатами золота комковатой формы, как и в нашем случае с биомассой. Указано также на возможность низкотемпературной химической перекристаллизации золота (20°C), но достаточно продолжительной во времени.

Таким образом, экспериментально показана возможность низкотемпературного биогенного минералообразования, в результате которого образуются кристаллы, подобные тем, что и при химическом осаждении золота. В том и другом случае происходит сорбция золота на активной поверхности с образованием центров дальнейшей кристаллизации золота правильной геометрической формы – треугольников, усеченных треугольников и шестигранников. Однако механизмы, вызывающие биогенное и химическое осаждение золота, различны, как различны и условия кристаллизации. При химическом осаждении ионного золота на кварце процесс формирования кристаллов происходил более интенсивно и в ином температурном

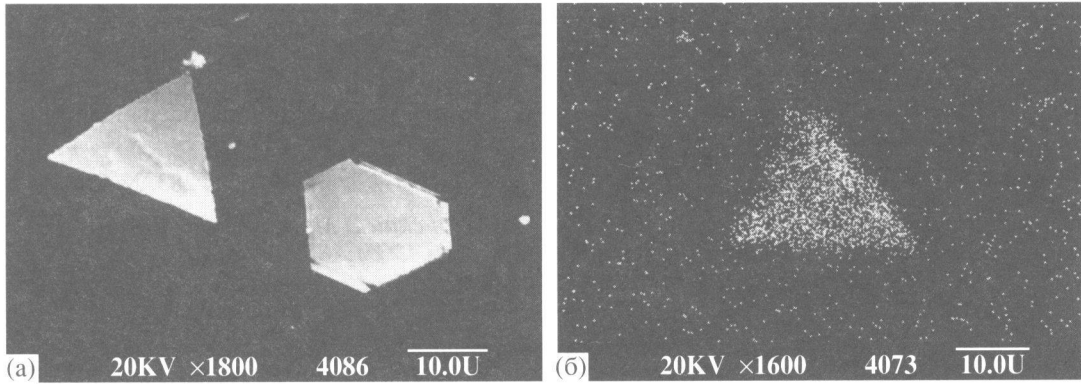


Рис. 2. Кристаллы, полученные осаждением ионного золота биомассой микроскопических грибов при 20°C, время взаимодействия 30 суток: а – общий вид кристаллов (плоские треугольники, усеченные треугольники); б – снимок одного из треугольных кристаллов в характеристическом рентгеновском излучении AuM_{α} , видно равномерное распределение данного металла по площади исследуемого образца.

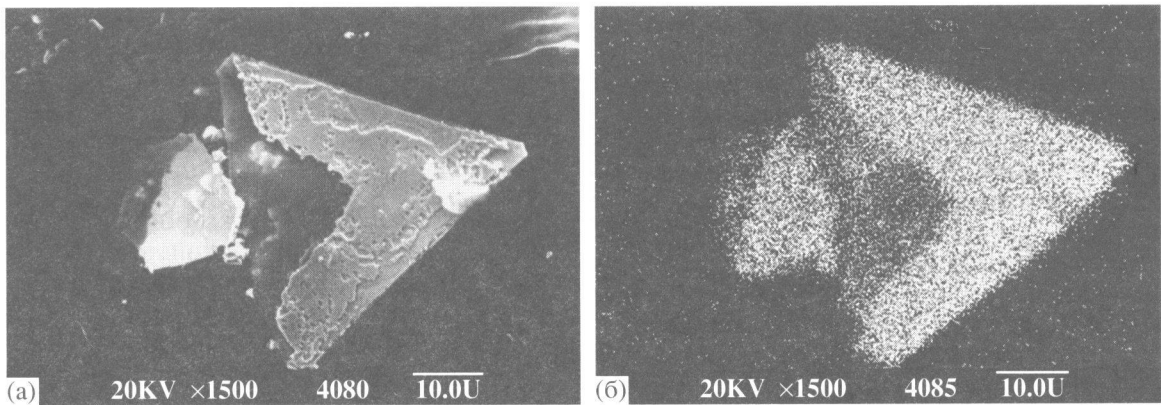


Рис. 3. Микрофотография поврежденного кристалла (40 суток взаимодействия). На поверхности грани видны неравномерные ажурные пленки и неправильные округлые агрегаты золота вокруг кристалла (а). б – снимок в характеристическом рентгеновском излучении AuM_{α} .

режиме (от 80 до 200°C). Участвуют ли ферментные системы клетки и какие в росте кристалла до того момента, когда в действие вступает механизм роста кристалла на затравке, предстоит установить. По классической схеме В. Косселя рост кристалла осуществляется поверхностью в последовательности: вершина–ребро–грань. В данном случае полученные кристаллы могут рассматриваться соответственно как грани октаэдра. В современной минералогии строение кристалла рассматривается по трехступенчатой схеме: кристалл–домены (микроблоки)–атомная решетка [14]. По-видимому, в зависимости от условий кристаллизации существует определенная конкуренция механизмов роста кристаллов – поверхностными слоями или объемными блоками. В данном случае рост кристалла происходил поверхностным слоем, в результате чего образовались грани октаэдра.

Предполагается продолжить дальнейшие исследования механизмов низкотемпературной биогенной кристаллизации золота микроскопическими грибами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beveridge T.J., Murrey R.G.E. // *J. Bacteriol.* 1976. V. 127. № 3. P. 1502–1518.
2. Beveridge T.J., Fyfe W.S. // *Can. J. Earth Sci.* 1985. V. 22. P. 1892–1898.
3. Коробушкина Е.Д., Бирюзова В.И., Коробушкин И.М. // *ДАН.* 1989. Т. 304. № 2. С. 431–433.
4. Kuyucak N., Volesky B. // *Biorecovery.* 1989. V. 1. № 3. P. 214–235.
5. Hosea M., Green B., McPherson et al. // *Inorganica chimica acta.* 1986. V. 123. № 3. P. 161–165.
6. Маракушев С.А. *Геомикробиология и биохимия золота.* М.: Наука, 1991. 109 с.

7. Минеев Г.Г. // Геохимия. 1976. № 4. С. 577–582.
8. Моисеенко В.Г., Куимова Н.Г., Макеева Т.Б., Павлова Л.М. // ДАН. 1999. Т. 364. № 4. С. 535–537.
9. Куимова N. Biogeochemistry of Trace Elements. VI Intern. Conf. Guelf., 2001. P. 362.
10. Куимова Н.Г., Жилин О.В. В сб.: Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. Труды Международного экологического конгресса. СПб., 2000. С. 223–225.
11. Вергасова Л.П., Набоко С.И., Серафимова Е.К. // ДАН. 1982. Т. 264. № 1. С. 201–203.
12. Неронский Г.И. Типоморфизм золота месторождений Приамурья. Благовещенск. 1998. 320 с.
13. Сахарова М.С., Батракова Ю.А., Нестерова И.Н. // ДАН. 1985. Т. 283. № 6. С. 1455–1457.
14. Пинский Э.М., Шередеко В.А. // ДАН. 1998. Т. 358. № 6. С. 803–805.