

БИОГЕННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТА В ПРИРОДЕ И ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Н.Г. Куимова*, В.Г. Моисеенко***

**Институт геологии и природопользования ДВО РАН*

675000, г. Благовещенск, пер. Релочный, 1

E-mail: garden@ascnet.ru

***Амурский филиал Ботанического сада-института ДВО РАН*

675000, г. Благовещенск, пер. Релочный, 18

Поступила в редакцию 21 октября 2005 г.

Показан многоступенчатый процесс образования биогенного золота в эксперименте: от биосорбции коллоидного золота на поверхности клеточной стенки микромицетов и формирования сетчатых, ажурных структур золота до образования рыхлых агрегатов биогенного золота. Установлена селективная биосорбция благородных металлов и свинца из многокомпонентных растворов, содержащих элементы – геохимические спутники золота. С использованием метода электронной микроскопии показано отложение рыхлых скоплений свинца на поверхности клеток и в межгифальном пространстве. Результаты позволяют сделать вывод, что микроорганизмы могут служить биокаталитическими центрами аккумуляции и кристаллизации золота и сопутствующих металлов в зоне гипергенеза золоторудных месторождений и в россыпях.

Ключевые слова: *биосорбция, аккумуляция, коллоидное золото, тяжелые металлы, микроскопические грибы, биогенная минерализация.*

BIOGENIC GOLD MINERALIZATION IN NATURE AND IN EXPERIMENT

N.G. Kuimova*, V.G. Moiseenko***

**Amur Complex Research Institute, Far East Branch of RAS*

***Amur Branch of Botanical Garden-Institute, Far East Branch of RAS*

Multistage process of biogenic gold formation is shown in experiment: from biosorption of colloidal gold on the surface of cell wall of micromycetes and formation of lacy net gold structures to formation of the loose aggregates of biogenic gold. Selective biosorption of precious metals and lead from the multicomponent solution containing geochemical gold-companion elements were revealed. With the use of electronic microscopy method was discovered the loose lead aggregates on the surface of cell and in space among the giph. Thus, the microorganisms may serve as the accumulation and crystallization centers of gold and accompanying metals in the zone of hypogenesis of ore gold deposits and in the placers gold.

Key words: *biosorption, accumulation, colloidal gold, heavy metals, micromycetes, biogenic mineralization.*

Начиная с фанерозоя, микроорганизмы принимали активное участие в эволюции биосферы. Находки микрофоссилий (окаменелости, возникшие в результате литификации бактерий и водорослей) помогают понять роль микроорганизмов в формировании различных типов пород и минералов на Земле [Pflug, Jaeschre, 1979; Lowentam, 1981; Леин и др., 2004]. Бактерии и грибы, участвуя в минерали-

зации органического вещества, т.е. замыкая биогеохимические круговороты и возвращая элементы минерального питания в доступную для автотрофов форму, одновременно являются минерало- и породообразователями. Диатомовые водоросли, например, поглощают кремний, содержащийся в воде озер, а после отмирания диатомей кремний поступает в осадки в виде аутигенного кремнезема. Так называемые

известковые водоросли (синезеленые, харовые, сифоновые и др.) формируют карбонатные осадочные породы.

До недавнего времени в литературе были выделены следующие типы литификации [Жмур, 1991]: (1) кремнистый, (2) карбонатный, (3) алюмосиликатный, (4) карбонатно-алюмосиликатный, (5) сульфидный, (6) сульфатный. Находки микрофоссилий самородного золота в россыпях разного возраста и происхождения стали основанием для выделения новой генетической разновидности золотой минерализации – биогенного золота. Самородное золото, образованное при участии микроскопических водорослей, бактерий и продуктов их метаболизма получило название биогенного, а механизм его зарождения назван биокаталитическим [Моисеенко, Маракушев, 1987; Маракушев, 1991; Амосов, Васин, 1993, 1995; Амосов и др., 1997].

Многочисленные находки псевдоморфоз золота по микроводорослям и бактериям подтверждают возможное участие микроорганизмов в истории формирования месторождений. Первые сообщения о золотых псевдоморфозах по нитчатым формам микроорганизмов появились при изучении генезиса углеродных конгломератов Witwatersrand (Витватерсранд, ЮАР) в работах [Hallbauer, 1975; Hallbauer, Johannesburg, 1977]. Автором было описано два типа организмов: *Thuchomyces lichenoides* и *Witwateromyces conidiophorus*. Первый представляет собой симбиотический организм между филаментными микроорганизмами, возможно, примитивными грибами и водорослями, т.е. напоминает современные лишайники. Второй – это сапрофитные нитчатые формы микроорганизмов, относящиеся к примитивным грибам или филаментным бактериям. Предполагается, что золото поступало в бассейн осадконакопления в виде коллоидов, стабилизированных продуктами метаболизма микроорганизмов, либо в виде биогенных цианидных комплексов, а затем накапливалось на цианобактериальных матах [Dexter-Dyer et al., 1984; Reimer, 1984; Mossman, Dexter-Dyer, 1985]. В модельных экспериментах с современными видами цианобактерий показано, что они эффективно осаждают золото [Dexter-Dyer, 1983]. В современных цианобактериальных матах содержание золота достигает 18 г/т. Сохранение четких морфологических форм бактерий свидетельствует о том, что процесс золотой

литификации был, по всей видимости, прижизненным, так как после отмирания клеток и деструкции органического материала невозможно сохранение органоморфной структуры.

Электронно-микроскопические исследования золотин из девяти ручьев Аляски показали, что данное россыпное золото имеет биогенное происхождение с участием *Pedomicrobium manganicum* [Watterson, 1992; Knight, 1993]. Сетчатая структура самородного золота из кварцево-жильного месторождения пермского возраста в Китае свидетельствует о возможности накопления золота микроорганизмами [Watterson, 1992].

В настоящее время предположение об экзогенном генезисе самородков золота и более мелких золотин получает экспериментальное подтверждение. Исследования температур декрипитации золота показали возможность низкотемпературного минералообразования в интервале от 30-40 до 90°C [Моисеенко, Маракушев, 1987]. При низких температурах декрипитации в эманациях газовой-жидких включений практически полностью отсутствуют насыщенные углеводороды и образуются ненасыщенные, что свидетельствует об окислительных условиях минералообразования. Таким образом, низкие температуры, а также газовый и солевой состав включений дали основание предполагать участие микроорганизмов в экзогенном образовании золота.

Одним из основных методов изучения биогенного минералообразования является моделирование процесса осаждения золота микроорганизмами в лабораторных условиях. Экспериментальные работы показали возможность перекристаллизации золота бактериями *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Pseudomonas alcaligenes* и *Micrococcus luteus* [Beveridge, 1989; Маракушев и др., 1989], внутриклеточного зарождения «нового» золота бактериями и дрожжами [Коробушкина, Коробушкин, 1986; Коробушкина и др., 1989; Овчаренко и др., 1985], аккумуляцию и кристаллизацию золота микромицетами [Куимова, Жилин, 2002; Куимова, 2004].

Обнаруженные золотые микрофоссилии позволяют предполагать участие микроорганизмов в отложении золота. Редкость таких находок в природе объясняется тем, что биогенные формы золота подвергаются дальнейшей трансформации в процессе рудообразования. В россыпях морфология и структура биогенных

золотин изменяются в результате механической деформации. Отложения «нового» золота многие исследователи связывают только с физико-химическими процессами рудообразования, не учитывая роль жизнедеятельности микроорганизмов.

Цель представленных исследований – изучение биогенного осаждения золота и дальнейшей его трансформации с участием микроскопических грибов (мицелиальных микроорганизмов), выделенных из россыпных месторождений, в условиях модельного эксперимента для доказательства участия микроорганизмов в формировании «нового» золота, обнаруживаемого в россыпях.

Материалы и методы исследований

Материал для минералогических и биологических исследований отобран на участках Большой Джелтулак, Джелтулак-1 Октябрьского золотоносного узла (Амурская область). Образцы пород для микологического анализа отбирали из горных выработок с зачищенных стенок геологических канав и отвалов. Пробы отбирали с соблюдением условий стерильности в пакеты из крафтовой бумаги. Всего проанализировано 28 проб. В образцах определено количественное содержание и видовой состав микромицетов. Выделение микромицетов проводили из последовательного ряда десятикратных разведений с последующим посевом на среду Чапека. Инкубацию вели при температуре 20-25°C до 2-3 недель. Встречающиеся типичные колонии отсеивали и выделяли в чистую культуру. Идентификацию выделенных штаммов проводили с помощью общепринятых методик [Методы..., 1984; Егорова, 1986].

Биосорбция металлов из растворов

Изучение биосорбции проводили с живой биомассой, которую получали культивированием *Penicillium luteum*, *Penicillium chrysogenum* в жидкой среде Чапека в условиях глубоинной культуры, при температуре 25°C, в течение 5 суток при периодическом встряхивании. Биомассу отделяли от культуральной жидкости фильтрованием, промывали дистиллированной водой, удаляли избыток жидкости под прессом и использовали в эксперименте.

Для подготовки многокомпонентного раствора использованы: $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{ZnSO}_4 \times$

$7\text{H}_2\text{O}$; PbCl_2 ; $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$; NiCl_2 ; AgNO_3 ; $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$; CuCl_2 ; HAuCl_4 . Исходная концентрация каждого металла в растворе 2-3 мг/л.

В конические колбы Эрленмейера на 250 мл, содержащие по 20 мл многокомпонентного раствора, содержащего ионы Au^{3+} , Ag^+ , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , вносили навески живой биомассы *P. luteum* (25-35 мг сухого веса), колбы помещали на качалку. Условия проведения эксперимента выбраны оптимальными для сорбции золота: возраст культур – 5 суток, pH 5, 20°C. Через 14 часов биомассу отделяли от раствора фильтрованием и определяли остаточную концентрацию металлов в растворе.

Для изучения биосорбции свинца *P. luteum*: в конические колбы Эрленмейера на 250 мл, содержащие по 20 мл раствора PbCl_2 (10 мг Pb /л), вносили навески живой биомассы (25-35 мг сухого веса), колбы помещали на качалку. Условия проведения эксперимента указаны выше. Через 14 часов биомассу отделяли от раствора фильтрованием и определяли остаточную концентрацию металлов в растворе. Места локализации свинца на биомассе установлены методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Tesla). Концентрацию металлов в растворе определяли методом атомной абсорбции на спектрофотометре модели 180-50 Hitachi (Япония).

Аккумуляция и кристаллизация коллоидного золота биомассой

Коллоидный раствор золота с размером частиц 10 нм получен восстановлением раствора золотохлористоводородной кислоты ($\text{HAuCl}_4 \times 4\text{H}_2\text{O}$) цитратом натрия по методике [Moermans et al., 1985].

Для выполнения продолжительных экспериментов были использованы те же штаммы: *P. chrysogenum*, *P. luteum*, которые использовали при изучении процесса биосорбции. В конические колбы Эрленмейера на 250 мл, содержащие по 50 мл раствора коллоидного золота, вносили навески живой биомассы (25-35 мг сухого веса). Культивирование вели при температуре 15°C, pH 5,5, продолжительность эксперимента 70 суток. Содержание золота в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре 180-50 Hitachi. В ходе эксперимента в среду культивирования периодически вносили по 5 мл свежепригото-

вленного раствора коллоидного золота. Чтобы установить места локализации золота на клетках мицелия, отбор биомассы для электронно-микроскопических исследований производили через 1, 2, 6 и 24 часа контакта. Далее отбор биомассы производили через каждые 10 суток до окончания опыта. По окончании экспериментов (через 65-70 суток) полученные золотоорганические агрегаты были отмыты в дистиллированной воде и высушены при температуре 35°C. В результате получено два типа образцов биогенного золота: «желтое» золото, имеющее металлический блеск, образовано *P. luteum* и «черное» матовое золото, полученное в экспериментах с *P. chrysogenum*.

Рентгеноструктурный анализ образцов «биогенного» золота, полученного в эксперименте, производился на дифрактометре ДРОН-3 и в камере Дебая-Шеррера рентгеноструктурной установки УРС-2 на Cu K_α – излучении с Ni фильтром. Идентификация выполнена по рентгенометрической картотеке JCPDS. Параметры элементарной ячейки определены методом центроида, расчет проведен методом наименьших квадратов с последующими итерациями.

Электронно-микроскопические исследования выполнены на приборе JSM 35C. Образцы сняты в режиме SEI (вторичных электронов). Напряжение 15 кВ, ток $0,6 \times 3 \times 10$ А. Для доказательства формирования золотых агрегатов сделаны снимки в характеристическом рентгеновском излучении Au при напряжении 15 кВ, ток – $0,3 \times 10$ А. Перед нанесением биогенных образцов на столбики проведена тщательная отмывка биомассы от среды культивирования, продуктов метаболизма и несвязанного с клетками золота. Образцы помещали на клейкую подложку графитовых столбиков, высушивали при 24°C и далее на них наносили токопроводящее покрытие методом магнетронного распыления (углерод, серебро) при рабочем вакууме 5×10^{-3} Па (5×10^{-5} мм рт. ст.) в атмосфере инертного газа Ar.

Результаты исследований

Октябрьский золотоносный рудный район расположен на восточном фланге Северо-Буреинской металлогенической зоны и входит в состав Станового мегаблока. Площадь его составляет 2200 км². В пределах района выявлены гипогенные и гипергенные золоторудные

месторождения. Промышленную ценность представляют крупные россыпи по долинам верховьев рр. Джелтулак, Ултучи, Калахта, Юхточка. Почти все россыпи аллювиальные, долинные или террасовые (увальные). Глубина их от 3 до 8 м. Золотоносные пласты располагаются непосредственно на плотике и представлены интенсивно выветрелыми галечниками с пестроцветной песчано-глинистой призмкой, либо песчано-глинисто-илистыми отложениями. За десятки лет проведения разведочных и эксплуатационных работ здесь добыто порядка 50 т золота [Степанов, 1997; Громаковский, Степанов, 1999]. Наиболее богатые россыпи приурочены к вершине купольной структуры и расположены в долине р. Джелтулак-1, по ее притокам, ручьям Маристому и Седуновскому. Основная масса россыпей залегает в среднечетвертичных отложениях, роль современных россыпей невелика. Золото Октябрьского рудного района характеризуется средней пробой 869 и наиболее высокими средними содержаниями примесей Ag, Cu, Pb, Bi, Pt, Pd, Te, Ni, Co. На участке Джелтулак-1 золото имеет размеры от 0,01 мм до 0,5 мм, очень редко до 1-2 мм, высокопробное – до 923. Тонкое и пылевидное золото составляет 90-95% от общего количества.

Для доказательства возможного участия филаментных микроорганизмов в образовании «вторичного» золота в зоне гипергенеза на современном этапе формирования россыпей нами было изучено разнообразие микроскопических грибов россыпей Октябрьского района, установлены способности аборигенных микромицетов к биосорбции, аккумуляции и кристаллизации тонкодисперсного золота.

Изучение микроскопических грибов Октябрьской россыпи показало, что комплекс микромицетов пород отличает небольшое разнообразие видов, относящихся к родам *Penicillium*, *Aspergillus*, *Trichoderma*, *Mucor*, *Cladosporium*. Доминирующими являются представители рода *Penicillium*, преобладание которых является одной из характерных особенностей комплексов микромицетов рудных и россыпных месторождений золота [Жилин и др., 2004]. В составе комплекса происходит некоторое увеличение широко распространенных видов, таких как *P. aurantiogriseum* Dierckx, *P. canescens* Sopp, *P. chrysogenum* Thom. Снижение встречаемости некоторых видов, типичных

для почв таежной зоны, и появление доминантных форм является следствием воздействия горнодобывающей промышленности.

Аккумуляция и кристаллизация коллоидного золота микромицетами, выделенными из россыпи

Для изучения способности микроскопических грибов взаимодействовать с коллоидным золотом поставлен ряд модельных экспериментов, в которых были использованы наиболее распространенные виды – *P. chrysogenum*, *P. Luteum*, присутствовавшие практически во всех исследованных ранее рудных (Кировское, Токур, Покровское) и россыпных (Апрельское, Чагоянское) месторождениях золота Амурской области.

В результате длительного эксперимента (70 суток) установлено, что процесс взаимодействия биомассы *P. luteum* с коллоидным золотом происходит в несколько стадий. На первой стадии (60 мин) наблюдался активный процесс биосорбции золота биомассой грибов [Куимова, Жилин, 2000]. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, как происходило взаимодействие частиц коллоидного золота со структурными компонентами клеточной стенки. На микрофотографии (рис. 1А) видно неравномерное распределение частиц золота на поверхности мицелия (контактное время 60 мин), что предполагает наличие активных центров связывания на поверхности клеточной стенки. Методом ИК-спектроскопии установлено, что коллоидное золото образует координационные связи с карбоксильными

(-COOH) и аминными (-NH) группами структурных компонентов клеточной стенки, причем первые являются более активными центрами связывания золота [Куимова и др., 2002].

В течение последующих двух-трех часов происходило незначительное повышение активности процесса, а через 24 часа контакта на микрофотографии наблюдалось почти равномерное распределение частиц золота по всей поверхности мицелия (рис. 1Б).

Исследования показали, что динамика биосорбции коллоидного золота биомассой характеризуется двухфазной кинетикой. На первой стадии происходит быстрое связывание частиц дисперсной фазы клеточной стенкой грибов, а затем идет медленный процесс отложения золота на биомассе или перенос его во внутриклеточное пространство.

При увеличении времени взаимодействия наблюдалось нестехиометрическое отложение и агрегация золота на образованных центрах связывания. Изначально белая и рыхлая биомасса *P. luteum* через 45 суток культивирования становилась черно-фиолетовой от восстановленного на ней золота. Под тяжестью металла биомасса осаждалась из раствора, образуя плотные черные сгустки на дне колбы. Электронно-микроскопические исследования показали, что на данной стадии взаимодействия мицелий покрывался плотным сетчатым «панцирем», образованным отложениями коллоидного золота (рис. 2А), а по краям сгустков золотоорганической биомассы обнаружены ажурные, сетчатые структуры золота (рис. 2Б).

В результате еще более продолжительного взаимодействия биомассы микромицета

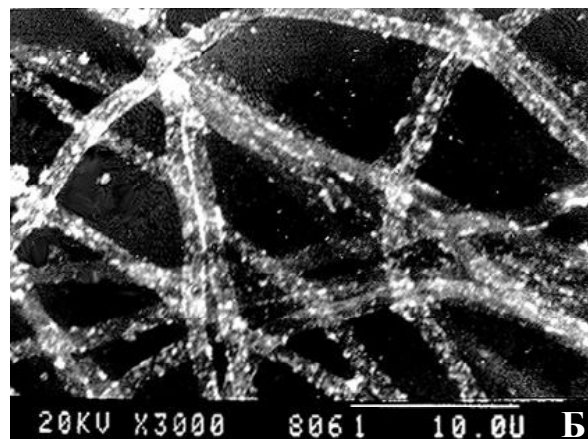
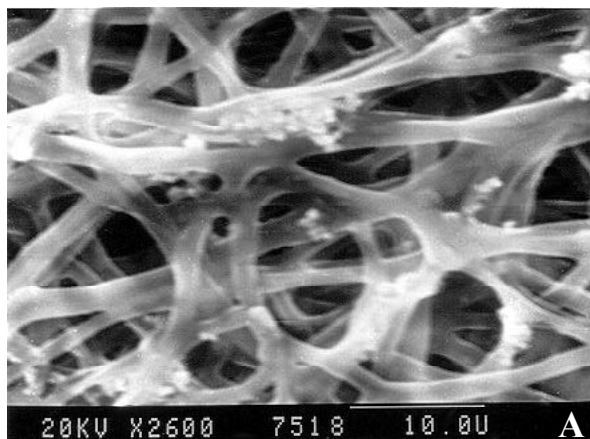


Рис. 1. Биосорбция коллоидного золота клеточной стенкой *Penicillium luteum*. А – через 60 мин, Б – через 24 часа взаимодействия с золотом.

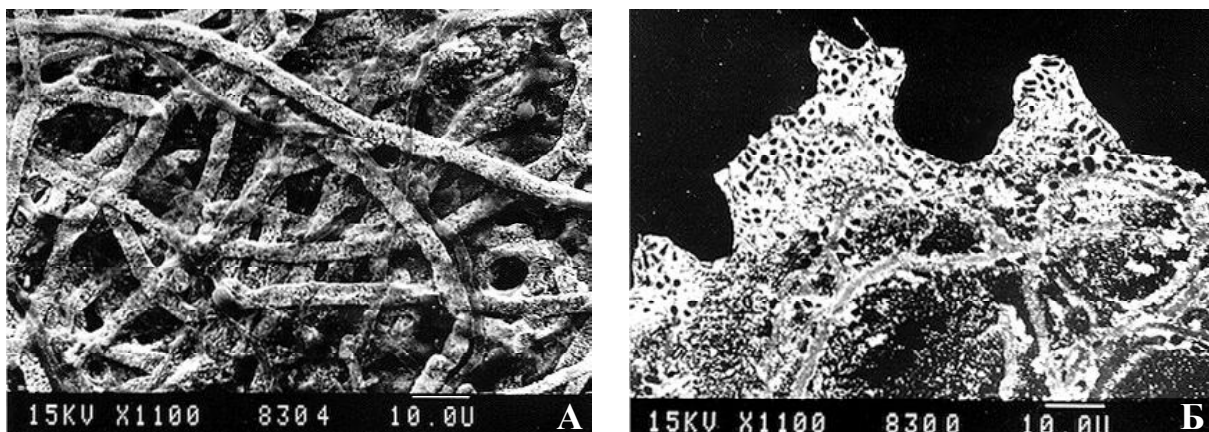


Рис. 2. Аккумуляция и кристаллизация коллоидного золота *P. luteum* через 45 суток взаимодействия.

А – инкрустация клеток в виде золотого сетчатого «панциря» на поверхности гиф, Б – ажурные сетчатые структуры золота по краю биомассы.

с тонкодисперсным золотом (70 суток) были получены золотоорганические агрегаты (рис. 3А), размер которых достигал 100 мкм. На микрофотографиях четко видна пластинчатая, рыхлая структура одного из них (рис. 3Б), где практически полностью отсутствуют нитчатые

формы мицелия; здесь же приведен и рентгеновский профиль распределения золота по площади исследуемого образца (рис. 3В).

Для подтверждения установленного факта перекристаллизации золота микроскопическими грибами, выделенными из россыпи, в

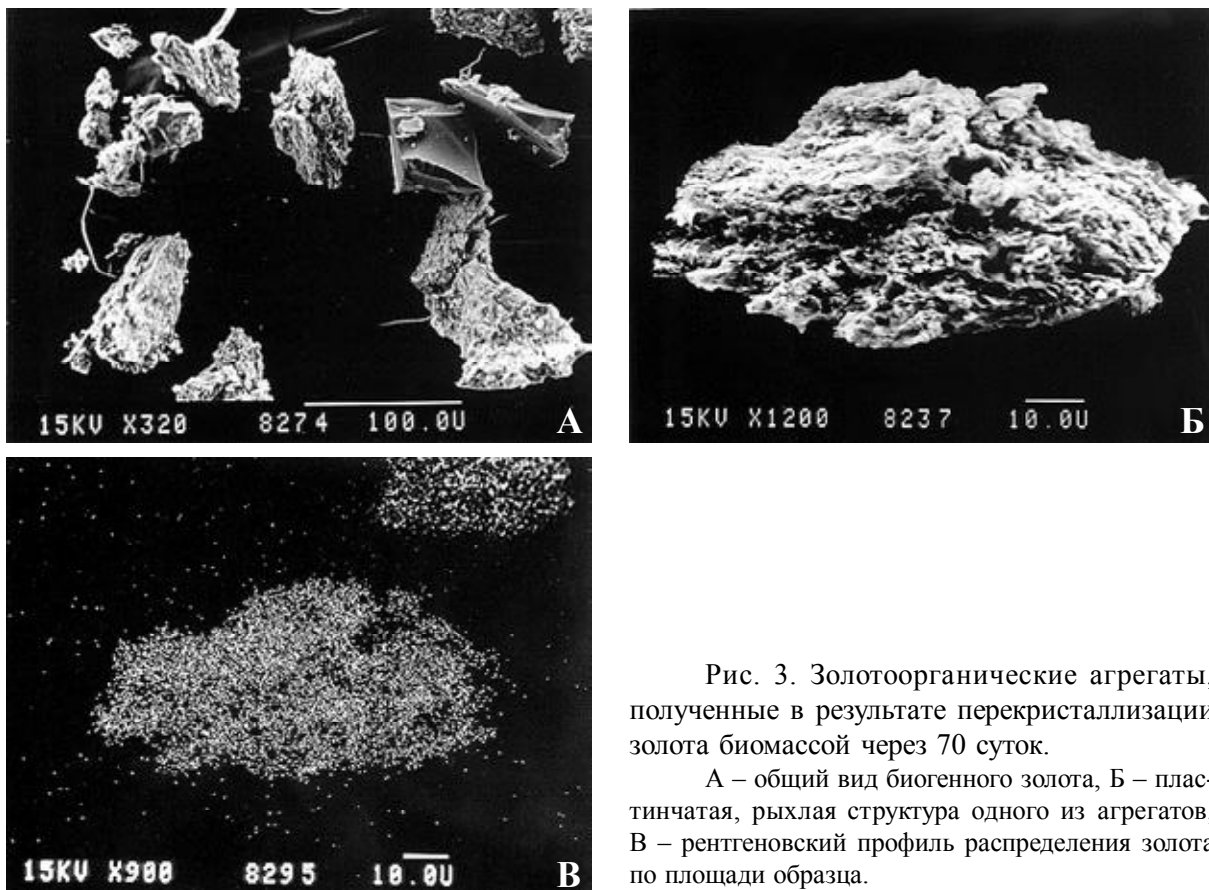


Рис. 3. Золотоорганические агрегаты, полученные в результате перекристаллизации золота биомассой через 70 суток.

А – общий вид биогенного золота, Б – пластинчатая, рыхлая структура одного из агрегатов, В – рентгеновский профиль распределения золота по площади образца.

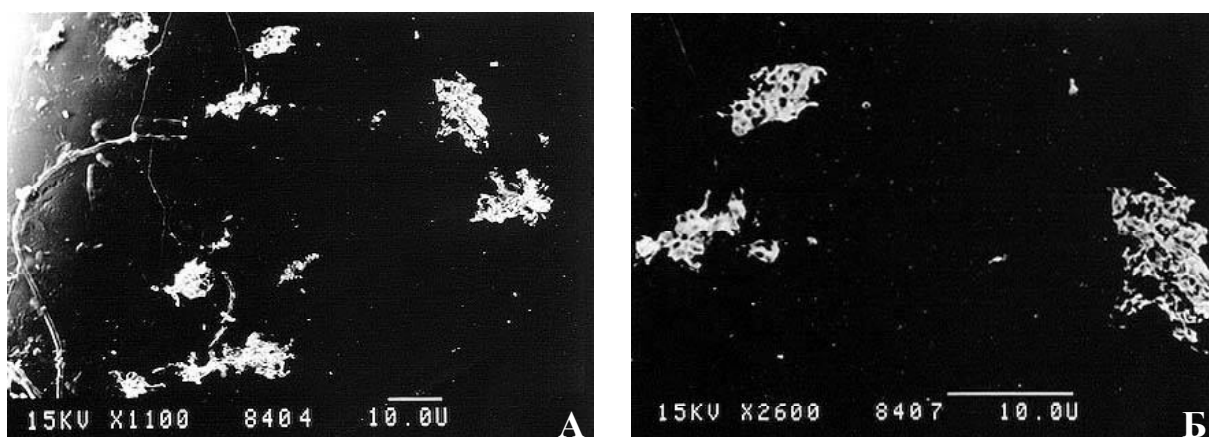


Рис. 4. Губчатые структуры золота, образованные *P. chrysogenum* (А, Б).

условиях низких температур представленный выше эксперимент был выполнен с другим видом пенициллов – *P. chrysogenum*. В процессе длительного эксперимента наблюдались те же стадии взаимодействия биомассы *P. chrysogenum* с коллоидным золотом, а через 65 суток контакта также были получены губчатые и сетчатые структуры золота (рис. 4А,Б).

По окончании продолжительных экспериментов золотоорганические осадки были отмыты в дистиллированной воде и высушены в термостате при температуре 35°C. Образцы биогенного золота, полученные в результате осаждения и перекристаллизации коллоидного золота в эксперименте, можно подразделить на две группы: «желтое» золото, имеющее метал-

лический блеск, образованное *P. luteum*, и «черное» матовое золото, сформированное на биомассе *P. chrysogenum*.

Структура биогенного золота, полученного в эксперименте

Методом рентгеноструктурного анализа диагностированы полученные образцы «желтого» и «черного» золота. Большинство наблюдаемых дифракционных линий идентифицированы как линии золота (табл. 1).

Золото имеет кристаллическую структуру кубической сингонии пространственной группы $O_h^5 = Fm\bar{3}m$ с параметрами элементарной ячейки: образцы «желтого» золота – $a =$

Таблица 1
Межплоскостные расстояния и интенсивность дифракции образцов биогенного золота

«черное» золото			«желтое» золото			ASTM Au _{syn} N4-0784		
Инд. Миллера	d/n	Интенсивность, I/I ₀	Инд. Миллера	d/n	Интенсивность, I/I ₀	Инд. Миллера	d/n	Интенсивность, I/I ₀
111	2,344	100	111	2,352	100	111	2,36	100
200	2,036	45	200	2,028	45	200	2,03	52
220	1,438	35	220	1,433	35	220	1,437	32
311	1,226	30	311	1,226	30	311	1,226	26
222	1,178	16	222	1,173	16	222	1,173	12
–	–	–	–	–	–	400	1,016	6
331	0,934	21	331	0,933	21	331	0,933	23
420	0,911	24	420	0,911	24	420	0,909	22
422	0,830	12	422	0,832	12	422	0,830	23
–	–	–	333	0,785	12	511, 333	0,783	10

Примечание. Образец «черного» золота получен в эксперименте с *P. chrysogenum*; «желтого» – в эксперименте с *P. luteum*

Расчет рентгенограмм образцов биогенного золота, полученного в эксперименте

«черное» золото			«желтое» золото			Михеев PN30		
Инд. Миллера	d/n	Интенсив- ность, I/I ₀	Инд. Миллера	d/n	Интенсив- ность, I/I ₀	Инд. Миллера	d/n	Интенсив- ность, I/I ₀
–	3,42	5	–	3,38	6	–	3,36	8
–	2,58	10	–	2,55	10	200	2,56	10
–	1,66	7	–	1,65	8	–	1,64	8

0,4071±0,002 нм, образцы «черного» золота –
a = 0,4069±0,002 нм.

На дебаграммах и лауэграммах исследуемых образцов наблюдаются сильно уширенные симметричные дифракционные пики для всех кристаллографических направлений, что свидетельствует о значительной дисперсности образцов, большой величине микронапряжений на межблочных границах. В соответствии с выводами теории диффузного рассеяния рентгеновских лучей образцы «черного» золота имеют более высокую дисперсность, но, несмотря на это, менее напряженное состояние, связанное с меньшей дефектностью данных образцов. Величина истинного уширения рентгеновской линии, определенная по методу восстановления ФИУ с рудным золотом в качестве эталона, свидетельствует о том, что кристаллиты золота, имеющие приблизительно сферическую форму, связаны рентгеноаморфной фазой в образцах «черного» золота, что и снижает уровень микронапряжений в объеме материала. Дефектность обеих групп образцов находится в той стадии, когда вакансионные скопления объединяются в кластеры и образуют поры.

Количественные оценки для средних величин следующие:

	«черное»	«желтое»
размер кристаллитов D, нм	30-70	150-200
величина микронапряжения, $\Delta d/d, 10^{-3}$	1,8	2,4

Высокая дисперсность «черного» золота и присутствие рентгеноаморфной фазы (трансформированной биомассы) объясняется более ранней стадией кристаллообразования. По всей видимости, «черное» золото – это одна из первых стадий процесса кристаллизации с последующим формированием «желтого» золота, имеющего металлический блеск и большой размер кристаллитов.

Особый интерес представляет то, что, кроме линий золота, на дифрактограммах биогенного золота наблюдались три рефлекса, которые однозначно не идентифицируются (табл. 2). Наиболее близки к ним по значениям межплоскостных расстояний первые дифракционные пики фосфора, имеющие интенсивности 10, 8 и 8. В связи с тем, что более слабых отражений не наблюдалось, идентификацию можно провести лишь на уровне относительной оценки: интенсивности этих трех линий в сравнении с интенсивностями рефлексов золота очень малы – 1 : 90. Других дифракционных линий на рентгенограммах исследуемых образцов не наблюдается.

Присутствие фосфора в биогенном золоте указывает на возможную роль фосфатных групп в аккумуляции золота биомассой. Присутствие серы в образцах установлено методом зондирования на электронном микроскопе, но разрешение метода не позволило установить его количественное содержание.

Полученные результаты подтверждают данные [Southam, Beveridge, 1996], показавшие роль таких биогенных элементов, как фосфор и сера, в формировании октаэдрических кристаллов золота клетками бактерий *B. subtilis*. По данным указанных авторов, ионное золото, иммобилизованное на клетках бактерии, восстанавливается до коллоидного. Во время диагенеза происходит трансформация коллоидного золота в октаэдрические кристаллы, состоящие: Au – 74,56 %; S – 13,94 %; P – 10,27 %, а далее происходит трансформация золота до кристаллического октаэдрического золота следующего состава: Au – 85,37 %; S – 0,77 %; P – 10,27 %.

Таким образом, на основании результатов экспериментальных исследований можно предположить, что на первых стадиях биогенного кристаллообразования формируются рыхлые

золотоорганические агрегаты, в которых кристаллиты золота связаны рентгеноаморфной фазой, содержащей N, P, S. В процессе дальнейшей кристаллизации размер кристаллитов увеличивается, золото постепенно освобождается от биофильных элементов.

Селективная биосорбция благородных металлов и свинца биомассой

Чтобы приблизить условия проведения эксперимента к состоянию природных растворов, мы провели серию опытов по биосорбции металлов биомассой микроскопических грибов из многокомпонентных растворов, содержащих металлы, являющиеся геохимическими спутниками золота – Ag, Cu, Zn, Pb, Fe, Mn, Co, Ni (рис. 5). По степени осаждения металлов из гетерогенных растворов можно составить следующий ряд предпочтительной сорбции металлов биомассой:

P. chrysogenum Au > Ag > Fe > Pb > Cu > Co > Ni > Mn > Zn

P. paxilli Au > Ag > Fe > Pb > Cu > Co > Zn > Mn > Ni

На долю благородных металлов (Au, Ag) приходится 54 % от общей емкости сорбентов, 18 % принадлежит железу. После благородных металлов и железа в ряду сорбции стоят свинец и медь, на долю которых приходится также 18 % от общей емкости сорбентов, а биосорбция остальных металлов – Co, Zn, Mn, Ni составляет около 10 %. В результате исследований установлена высокая селективность биосорбции благородных металлов при оптимальных значениях температуры 15-20°C и pH 5. Кроме золота и серебра наибольшим сродством к биомассе обладают железо и свинец. Если содержание железа в растворе незначительно, то тогда после благородных

металлов наибольшим сродством к биомассе обладает свинец.

О предпочтительной сорбции Pb²⁺ биомассой микроскопических грибов (*Rhizopus arrhizus*) говорится в работе [Sag et al., 2001]. Максимальная биосорбция свинца наблюдалась в двух- и трехкомпонентных системах (Pb²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺). Положение тяжелых металлов (Pb > Cu > Zn) в ряду предпочтительной сорбции, показанное нами для пенициллов, соответствует таковому и для других представителей гифомицетов. Биомасса *Aspergillus niger*, иммобилизованная на полимерном носителе, удаляет тяжелые металлы из промышленных стоков в следующем порядке: Pb (58 %), Cu (38 %), Zn (16 %) [Капоор, Viraraghavan, 1995].

Чтобы установить активность биосорбции свинца и места локализации его на биомассе (внутриклеточное поглощение, на поверхности клеточной стенки), проведен эксперимент по аккумуляции Pb²⁺ микроскопическими грибами из раствора (10,0 мг Pb²⁺/л) в отсутствии других металлов. Установлено, что через два часа взаимодействия большая часть металла (87 % от исходного содержания в растворе) сорбировалась на поверхности клеточной стенки, что согласуется с данными других авторов [Ho et al., 1998]. Методом просвечивающей электронной микроскопии определены места локализации свинца на биомассе (рис. 6). На микрофотографии представлены электронноплотные, рыхлые агрегаты свинца на поверхности клеток мицелия и в межгифальном пространстве. Стрессовое действие токсичного металла (Pb²⁺) на клетки выражалось в увеличении содержания пигмента и выделении аморфного слоя слизи (в основном полисахаридов) вокруг гиф, что способствовало процессу биосорбции и последующему отложению металла на клетках.

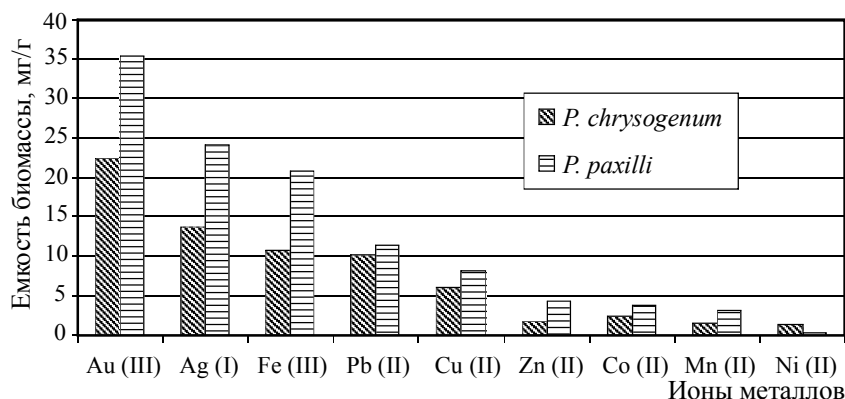
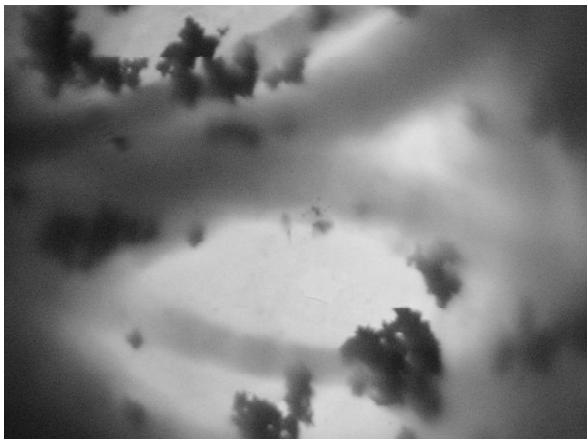


Рис. 5. Биосорбция металлов из многокомпонентных растворов биомассой микромицетов.



Обсуждение результатов

В результате выполненных экспериментальных исследований установлен факт низкотемпературного формирования биогенного золота, что представляет значительный теоретический и практический интерес, так как может объяснить происхождение находок «вторичного» и «нового» золота в россыпях.

Изменение самородного золота начинается в зоне окисления рудных месторождений и непрерывно протекает при формировании коры выветривания: происходят морфологические и структурные преобразования, формируются высокопробные оболочки на зернах золота. В россыпях золото представлено в окончательной стадии преобразования. К числу специфических черт вторичных выделений золота могут быть отнесены губчатые, моховидные, микропочковидные рельефы поверхности. В некоторых месторождениях широко распространено «горчичное» и «сажистое» золото. Это собирательное название не отражает состав и генезис данной разновидности золота. «Горчичное» золото представлено рыхлыми пористыми агрегатами размером до 0,01 мм и чаще всего образует тончайшие каемки (0,0001-0,001 мм) вокруг монолитных золотин. Проблема генезиса данного золота не решена. В формировании его, несомненно, участвовали коллоидные растворы [Некрасов, 1991]. На это особенно хочется обратить внимание, так как рыхлые агрегаты, подобные «горчичному» золоту, были получены нами в экспериментальных условиях при взаимодействии коллоидного золота с микроскопическими грибами. Из-за мелких размеров (до 1 мм) и повышенной хрупкости вторичное золото не принима-

Рис. 6. Рыхлые агрегаты свинца на поверхности клеток мицелия и в межгифальном пространстве.

Ув. 4400.

ет участия в формировании россыпей, но может служить, по-видимому, основой для формирования «нового золота».

Впервые признаки повторного обогащения старых отработанных отвалов (Новая Гвинея) описаны [Freise, 1931], после чего такое переотложенное золото получило название «нового». Позднее оно было найдено в старых отвалах на Урале, в Алданском и Ленском районах, примыкающих к зонам сульфидной минерализации с тонкодисперсным золотом [Яблокова, 1965]. «Новое» золото обычно представлено губчатыми и пленочными выделениями на поверхности окатанных его зерен и может образовывать значительные концентрации в россыпях – от 15 до 50 % от общего содержания [Попенко, 1982]. Сведения о структуре «нового» золота немногочисленны – это работы Н.В. Петровской [1941, 1973], С.В. Яблоковой [1965], Г.С. Попенко [1982] и Г.И. Неронского [1998]. В качестве характерной его особенности всеми исследователями отмечается пористое строение, мелкозернистая структура «нового» золота (0,002-0,01 мм), отсутствие малейших признаков окатывания, что указывает на его образование в аллювиальных отложениях путем осаждения из растворов на биогеохимических барьерах. Вопрос генезиса «нового», или «вторичного», золота до сих пор остается дискуссионным.

Участие микроорганизмов в формировании «нового» золота в россыпях подтверждается результатами экспериментальных исследований. Многоступенчатый процесс образования биогенного золота можно представить следующим образом. Частицы коллоидного золота сорбируются на поверхности клеточной стенки микроорганизмов, образуя множество центров зарождения новой фазы. Так как коллоидные частицы золота имеют истинную кристаллическую структуру [Turkevich, 1985], то, вероятно, они являются центрами дальнейшей кристаллизации золота.

Конденсация металла на образованных центрах сопровождается ростом кристаллитов, в дальнейшем происходит срастание соседних

кристаллов и формирование сетчатых структур золота на поверхности мицелия. Отложение металла на клетках блокирует ферментные системы, нарушает целостность цитоплазматической мембраны, что приводит к отмиранию клеток. Так как процесс литификации происходил на живой биомассе, золотые микрофоссилии повторяют мицелиальную форму таллома микромицетов.

Хочется обратить внимание на поразительное сходство сетчатых структур золота, полученных нами в эксперименте (рис. 7А) и обнаруженных в месторождении Witwatersrand [Hallbauer et al., 1977] (рис. 7Б), а также россыпях Ниманского района Хабаровского края [Амосов, Васин, 1995] (рис. 7В). Предположение авторов, что сетчатые (ситовидные) агрегаты сформированы в результате отложения коллоидного золота на клетках нитчатых микроорганизмов, подтверждается представленными нами экспериментальными данными: биогенные сетчатые структуры золота получены в результате перекристаллизации коллоидного золота на биомассе мицелиальных (нитчатых) микроорганизмов, выделенных из россыпи.

Однако в процессе рудообразования биогенные формы золота подвергаются дальнейшей трансформации, кристаллизации, в результате чего происходит деформация биоморфных структур, уплотнение золотоорганической массы, освобождение от биофильных элементов (N, P, S) и заканчивается формированием рыхлых агрегатов золота желтого цвета. На промежуточной стадии биогенной кристаллизации формируются золотоорганические агрегаты черного цвета, имеющие высокую дисперсность кристаллитов золота, связанных рентгеноаморфной фазой.

Экспериментально установлено, что микроорганизмы способны избирательно сорбировать Au, Ag из ультраразбавленных растворов и накапливать их как на поверхности клеток, так и внутриклеточно. Наряду с благородными металлами, свинец и железо обладают наибольшим сродством к биомассе и избирательно сорбируются из многокомпонентных растворов на клеточной стенке микроскопических грибов в виде рыхлых агрегатов. Способность микроорганизмов накапливать свинец показана работами [Hallbauer et al., 1977]: находки псевдоморфоз золота по микроводорослям и бактериям состояли в основном из золота, свинца и окиси урана. Интерметаллические соединения свинца и золота черного цвета по составу близкие к $AuPb_2$, $AuPb_3$ обнаружены в россыпи Северо-Востока [Вознесенский, Золотова, 1986]. Формой нахождения эти новообразования (корки, наросты на уплощенных золотилах) весьма напоминают «новое» золото, обнаруживаемое в россыпях. Свинцовых рудопроявлений вблизи россыпи Северо-Востока не выявлено, поэтому происхождение золото-свинцовых новообразований авторы объясняли процессом катодного восстановления металлического свинца на золоте из слабых водных растворов. Однако авторы не учитывали возможность высаждения металлов (золота и свинца) из разбавленных растворов с участием биогенной затравки, о чем свидетельствует биоморфная структура новообразований.

Следовательно, концентрирование Au и примесей (Ag, Pb, Hg и т.д.) в россыпях нужно рассматривать с позиций теории биогеохимических барьеров. В зоне гипергенеза происходит осаждение из разбавленных растворов золота и элементов-спутников золота путем

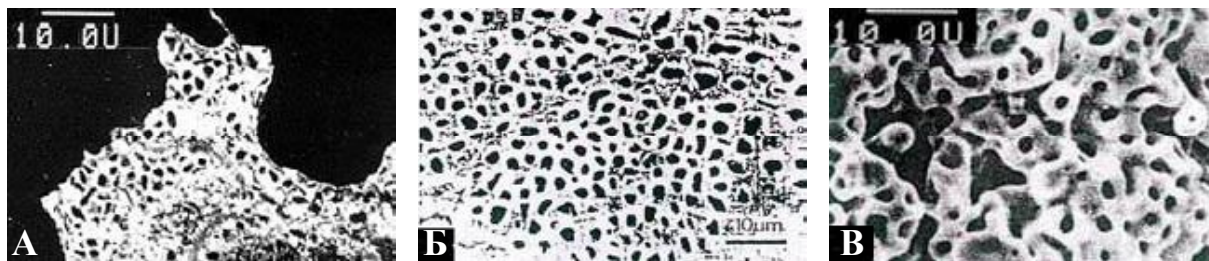


Рис. 7. Сетчатые структуры золота.

А – полученные в эксперименте с микромицетами, Б – образованное фоссилизацией цианобактерий, месторождение Witwatersrand [Hallbauer et al., 1977]; В – коралловидный агрегат, найденный в россыпи Ниманского района, Хабаровского края [Амосов, Васин, 1993].

зарождения и роста кристаллов, а также в результате взаимодействия компонентов системы с поверхностью уже существующих фаз.

Выводы

Экспериментально показана возможность биогенного минералообразования золота в условиях низкотемпературного гипергенеза. Механизм аккумуляции и кристаллизации коллоидного золота филаментными (нитчатными) микроорганизмами в зоне окисления можно представить в виде продолжительного многостадийного процесса:

1. Быстрый процесс биосорбции металлов (Au, Ag, Pb и др.) на клеточной стенке за счет образования координационных связей металлов с функциональными группами структурных компонентов клеточной стенки;

2. Конденсация золота на центрах кристаллизации, в результате чего формируются ажурные, сетчатые структуры золота, происходит литификация мицелиальных биоформ;

3. Трансформация золотых микрофоссилий и дальнейшая кристаллизация, в результате чего происходит освобождение новообразованных рыхлых агрегатов биогенного золота от биофильных элементов (N, P, S).

Начальные стадии кристаллизации металла на биомассе сопровождаются формированием рыхлых золотоорганических агрегатов черного цвета, имеющих высокую дисперсность кристаллитов, связанных рентгеноаморфной фазой. В дальнейшем процессе рудообразования образуются кристаллические зерна золота желтого цвета, имеющие металлический блеск.

Активный процесс биогенного осаждения, наряду с благородными металлами, происходит на границе раздела фаз ряда элементов, обладающих большим сродством к биомассе, таких как свинец, железо и т.д., что способствует образованию интерметаллидов.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод, что микроорганизмы, наряду с физико-химическими факторами воздействия, служат биокаталитическими центрами аккумуляции и кристаллизации золота и сопутствующих металлов в зоне гипергенеза золоторудных месторождений и в россыпях. В зависимости от формы нахождения золота в растворах (ионное, коллоидное) и специфических свойств, характерных для разных групп

микроорганизмов (бактерии, мицелиальные грибы и дрожжи), формируются разного типа кристаллы и структуры золота. Однако за биокаталитическим зарождением на микроорганизмах следует автоэпитаксиальный рост самородного золота на затравках-микрофоссилиях путем взаимоотношения компонентов системы с поверхностью уже существующих фаз, в результате чего биоморфные структуры могут быть утрачены.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта УрО РАН – ДВО РАН № 04-2-0-00-016.

Список литературы

- Амосов Р.А., Васин С.Л.* Золотые микрофоссилии // Руды и металлы. 1993. № 3. С. 101-107.
- Амосов Р.А., Васин С.Л.* Онтогенез самородного золота России. М.: ЦНИГРИ, 1995. 149 с.
- Амосов Р.А., Парий А.С., Васин С.Л., Щегольков А.И.* Самородное золото из техногенных россыпей Октябрьского узла // Руды и металлы. 1997. № 4. С. 56-57.
- Вознесенский С.Д., Золотова Н.Г.* Современное минералообразование в золотой россыпи // Записки ВМО. 1986. Ч. СХV. Вып. 3. С. 301-309.
- Громаковский И.Ю., Степанов В.А.* Золотое оруднение в карбонатных толщах Октябрьского района Приамурья // Тихоокеанская геология. 1999. Т. 18. № 1. С. 84-89.
- Егорова Л.Н.* Почвенные грибы Дальнего Востока. Л.: Наука, 1986. 191 с.
- Жилин О.В., Егорова Л.Н., Куимова Н.Г.* Микроскопические грибы рудных и россыпных месторождений золота Амурской области // Микология и фитопатология. 2004. Т. 38. Вып. 2. С. 34-39.
- Жмур С.И.* Источник органического вещества и биохимические особенности формирования горючих сланцев: Автореф. докт. дис. М., 1991. 45 с.
- Коробушкина Е.Д., Бирюзова В.И., Коробушкин И.М., Каравайко Г.И.* Зарождение кристаллов золота в клетках дрожжей и его аккумуляция // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 2. С. 431-433.
- Коробушкина Е.Д., Коробушкин И.М.* Взаимодействие золота с бактериями и образование «нового» золота // Докл. АН СССР. 1986. Т. 287. № 4. С. 978-980.
- Куимова Н.Г.* Аккумуляция и кристаллизация золота микроорганизмами, выделенными из рудных и россыпных месторождений. Владивосток: Дальнаука, 2004. 135 с.
- Куимова Н.Г., Ванина Е.А., Котельников В.Ю.* Исследование механизмов биосорбции золота методом ИК-спектроскопии // Вестник Амурского гос. университета. Сер. естеств. науки. 2002. № 17. С. 31-33.

БИОГЕННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ ЗОЛОТА

- Куимова Н.Г., Жилин О.В.* Извлечение благородных металлов мицелиальными грибами // Новое в экологии и безопасности жизнедеятельности. Тр. междунар. экологического конгресса. Т. 1. СПб.: Балтийский. гос. тех. университет, 2000. С. 223-225.
- Куимова Н.Г., Жилин О.В.* Биогенная кристаллизация ионного золота микромицетами // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 6. С. 809-812.
- Леин А.Ю., Масленников В.В., Масленникова С.П. и др.* Изотопы серы и углерода в пригидротермальных экосистемах «черных курильщиков» Уральского палеоокеана // Геохимия. 2004. № 7. С. 770-784.
- Маракушев С.А.* Геомикробиология и биохимия золота. М.: Наука, 1991. 109 с.
- Маракушев С.А., Ковалевская А.А., Сафронов П.П.* Бактериальная перекристаллизация золота // Докл. АН СССР. 1989. Т. 308. № 2. С. 482-485.
- Методы общей бактериологии / Под ред. Ф. Герхардта. М.: Мир, 1983. Т. 1. 536 с.; 1984. Т. 2. 472 с.; Т. 3. 264 с.
- Моисеенко В.Г., Маракушев С.А.* Бактериальное концентрирование, укрупнение и «облагораживание» золота в зоне окисления золоторудных месторождений, корах выветривания и россыпях. Благовещенск: АмурКНИИ, 1987. 45 с.
- Некрасов И.Я.* Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991. 302 с.
- Неронский Г.И.* Типоморфизм золота месторождений Приамурья. Благовещенск: АНЦ ДВО РАН, 1998. 320 с.
- Овчаренко Ф.Д., Ульберг З.Р., Гарбара С.В. и др.* Механизм биогенного формирования аутигенных включений золота в тонкодисперсных осадках // Докл. АН СССР. 1985. Т. 284, № 3. С. 711-713.
- Петровская Н.В.* Морфология и структура «нового» золота // Докл. АН СССР. 1941. Т. 32. № 6. С. 424-426.
- Петровская Н.В.* Самородное золото. М.: Наука, 1973. 345 с.
- Попенко Г.С.* Минералогия золота четвертичных россыпей Узбекистана. Ташкент: ФАН, 1982. 144 с.
- Степанов В.А.* Геологическое строение и золотоносность северной окраины Буреинского среднего массива // Особенности формирования полигенных россыпей золота и методы их оценки. Хабаровск: Магеллан, 1997. С. 9-28.
- Яблокова С.В.* Образование «нового» золота в некоторых россыпях Южной Якутии // Геология россыпей. М.: Наука, 1965. С. 152-155.
- Beveridge T.J.* Role of cellular design in bacterial metal accumulation and mineralization // An. Rev. Microbiol. 1989. V. 43. P. 147-171.
- Dexter-Dyer B.* Microbial role in Witwatersrand gold deposition // Biomineralization and Biological Metals Accumulation. Dordrecht. 1983. P. 495-498.
- Dexter-Dyer B., Kretzschmer M., Krumbein N.E.* Possible microbial pathways in the formation of Precambrian ore deposits // J. Geol. Soc. 1984. V. 141. P. 251-262.
- Freise F.* The transportaiton of gold by organic underground solution // Econom. Geol. 1931. V. 26. № 4. P. 421-431.
- Hallbauer D.K.* The plant origin of the Witwatersrand «carbon» // Minerals Sci. Eng. 1975. V. 7. № 2. P. 11-132.
- Hallbauer D.K. et al.* Morphological and anatomical observations on some precambrian plants from the Witwatersrand, South Africa // Geologische rundschau. 1977. B. 66. H. 2. S. 477-491.
- Ho S.J., Seog K.D., Won Y.J. et al.* Process of Pb²⁺ accumulation in *Saccharomyces cerevisiae* // Biotechnol. Lett. 1998. V. 20. № 2. P. 153-156.
- Kapoor A., Viraraghavan T.* Fungal biosorption – an alternative treatment option for heavy-metal bearing wastewaters. Review // Biores. Technol. 1995. V. 53. № 3. P. 195-206.
- Knight J.* Preliminary evidence for the involvement of budding bacteria in the origin of Alaskan placer gold // Geology. 1993. V. 21, № 3. P. 279-280.
- Lowentam H.A.* Minerals formed by organisms // Science. 1981. V. 211. № 3. P. 32-41.
- Moermans M., Daniels G., de Mey J.* Sensitive colloidal metal (gold or silver) staining of protein blots or nitrocellulose membranes // Analit. Biochem. 1985. V. 145. № 2. P. 315-321.
- Mossman D.J., Dexter-Dyer B.* The geochemistry of Witwatersrand – type gold deposits and the possible influence of ancient procaryotic communities on gold dissolution and precipitation // Precambrian Research. 1985. V. 30. № 4. P. 303-319.
- Pflug H.D., Jaeschke Boyer H.* Combined structural and chemical analysis of 3.800 million year old microfossils // Nature. 1979. V. 280. P. 483-486.
- Reimer T.O.* Alternative model for the derivation of gold in the Witwatersrand supergroup // J. Geol. Soc. 1984. V. 141. № 3. P. 262-271.
- Sag Y., Yalcuk A., Kutsal T.* Use of a mathematical for prediction of the performance of the simultaneous biosorption of Cr (VI) and Fe (III) on *Rhizopus arrhizus* in a semi-batch reactor // J. Hydrometallurgy. 2001. V. 59. P. 77-87.
- Southam G., Beveridge T.J.* The occurance of sulfur and phosphorus within bacterially derived crystalline and pseudocrystalline octahedral gold formed in vitro // Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. V. 60. № 22. P. 4369-4376.
- Turkevich J.* Colloidal gold // Gold Bull. 1985. V. 18. № 3. P. 86-91.
- Watterson J.R.* Preliminary evidence for the involvement of bacteria in the origin of Alaskan Placer Gold // Geology. 1992. V. 20. № 4. P. 315-318.

Рецензенты доктор геол.-мин. наук В.В. Мурзин,
кандидат геол.-мин. наук Ю.Б. Корнилов