

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СВОЙСТВ БИОРЕАГЕНТА, ОКИСЛЯЮЩЕГО СУЛЬФИДЫ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2017 г. Чжэн Чжихун, Л.Н. Крылова, П.М. Соложенкин

Восточный китайский технологический университет, г. Наньчан, Китай

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»), г. Москва

Институт проблем комплексного освоения недр (ИПКОН) РАН, г. Москва

Статья поступила в редакцию 20.06.17 г., доработана 10.09.17 г., подписана в печать 20.09.17 г.

Определены структурная формула и квантово-химические характеристики наиболее энергетически вероятной, устойчивой конформации молекулы биореагента, образуемого при окислении ионов железа (II) автотрофными мезофильными железобактериями *Acidithiobacillus ferrooxidans* в растворе серной кислоты, состоящего из иона железа (III) и трех кислотных остатков глюкуроновой кислоты. Биореагент-окислитель широко применяется в промышленности для выщелачивания металлов из сульфидных руд цветных металлов и концентратов обогащения. Проведен анализ квантово-химических характеристик молекулы биореагента в сравнении с безводным сульфатом железа (III), также используемым в качестве окислителя в гидрометаллургии. Для исследования структуры и квантово-химических характеристик использовались метод молекулярного компьютерного моделирования, теория граничных молекулярных орбиталей и принцип Пирсона. Установлено, что наиболее энергетически вероятная, устойчивая конформация молекулы биореагента содержит кислотные остатки глюкуроновой кислоты нециклической структуры. Согласно результатам исследований биореагент относится к более жесткой кислоте Льюиса (акцептору электронов), чем  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Молекула биореагента менее поляризована и характеризуется меньшей абсолютной электроотрицательностью и в 2 раза большим объемом. По рассчитанным значениям граничных молекулярных орбиталей, абсолютной жесткости и электроотрицательности сульфидов железа, меди и никеля предложено теоретическое обоснование большей упорности первичных сульфидов (пирита, пентландита, халькопирита) относительно вторичных минералов (пирротина, халькозина и ковеллина). Определяющие эффективность взаимодействия характеристики (объем, теплота образования, стерическая энергия и ее составляющие, общая энергия и др.) биореагента во много раз выше, чем у  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Большая окислительная активность биореагента относительно  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  может обосновываться большим частичным зарядом атома железа и длиной связей между атомами, меньшей энергией низшей свободной молекулярной орбитали, а также повышенной степенью переноса заряда при взаимодействии биореагента с сульфидными минералами.

**Ключевые слова:** железобактерии, биоокисление, биореагент, молекулярное моделирование, квантово-химические характеристики, окислительная активность, сульфат железа (III), частичный заряд атомов, энергия граничных орбиталей, сульфиды металлов, степень переноса заряда.

**Чжэн Чжихун** – канд. техн. наук, доцент кафедры гидрогеологии и водных ресурсов Восточного китайского технологического университета (Китай, 330013, провинция Цзянси, г. Наньчан, пр-т Гуанлань, 418). E-mail: ecitzhzheng76@126.com.

**Крылова Л.Н.** – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: krulov@yandex.ru.

**Соложенкин П.М.** – докт. техн. наук, проф., гл. науч. сотрудник отдела проблем комплексного извлечения минеральных компонентов из природного и техногенного сырья ИПКОН РАН (111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4). E-mail: solozhenkin@mail.ru.

**Для цитирования:** Чжэн Чжихун, Крылова Л.Н., Соложенкин П.М. Квантово-химическое обоснование свойств биореагента, окисляющего сульфиды цветных металлов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 6. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-4-10.

Zheng Zhihong, Krylova L.N., Solozhenkin P.M.

### Quantum-chemical substantiation of the properties of the bioreagent oxidizing non-ferrous metal sulfides

The paper determines the structural formula and quantum chemical characteristics of the most energetically probable, stable conformation of the bioreagent molecule formed during the oxidation of iron (II) ions by the autotrophic mesophilic iron-oxidizing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* in a solution of sulfuric acid consisting of iron (III) ion and three acid residues of glucuronic acid.

The bioreagent oxidant is widely used in the industry for leaching metals from non-ferrous sulfide ores and enrichment concentrates. The quantum chemical characteristics of the bioreagent molecule are analyzed in comparison with the characteristics of anhydrous iron (III) sulphate, also used in hydrometallurgy as an oxidizer. The structure and quantum-chemical characteristics are studied using the method of molecular computer simulation, the theory of boundary molecular orbitals, and the Pearson principle. It has been established that the most energetically probable, stable conformation of the bioreagent molecule contains the acid residues of glucuronic acid of a non-cyclic structure. According to the research results, the bioreagent refers to the more rigid Lewis acid – electron acceptor – than iron (III) sulphate. The bioreagent molecule is less polarized, characterized by lower absolute electronegativity and 2 times larger volume. A theoretical substantiation of the greater persistence of primary sulphides – pyrite, pentlandite, chalcopyrite, relative to the secondary minerals – pyrrhotine, chalcocite and covellite is proposed based on the calculated values of the boundary molecular orbitals, absolute stiffness and electronegativity of iron, copper and nickel sulfides. The bioreagent characteristics that determine the interaction efficiency – volume, heat of formation, steric energy and its components, total energy, etc. are many times greater than for  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . The high oxidative activity of the bioreagent relative to  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  can be justified by the higher partial charge of the iron atom, the greater length of bonds between atoms, the lower energy of the lower free molecular orbitals and the greater degree of charge transfer during the interaction of the bioreagent with the sulfide minerals.

**Keywords:** iron oxidizing microorganisms, biooxidation, bioreagent, molecular modeling, quantum chemical characteristics, oxidative activity, iron (III) sulphate, partial charge of atoms, energy of boundary orbitals, metal sulfides, charge transfer degree.

**Zheng Zhihong** – Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department «Hydrogeology and Water Resources», East China University of Technology (China, 330013, Jiangxi Province, Nanchang City, Economic and Technological Development Zone, Guang Lan Road, No. 418). E-mail: ecitzzhzheng76@126.com.

**Krylova L.N.** – Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Department «Enrichment and Processing of Minerals and Technogenic Raw Materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: krulov@yandex.ru.

**Solozhenkin P.M.** – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Chief researcher, Department «Problems of complex extraction of mineral components from natural and technogenic raw materials», Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences (11020, Russia, Moscow, Kryukovsky tupik, 4). E-mail: solozhenkin@mail.ru.

**Citation:** Zheng Zhihong, Krylova L.N., Solozhenkin P.M. Kvantovo-khimicheskoe obosnovanie svoystv bioreagenta, okislyayushchego sulfidy tsvetnykh metallov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 6. P. 4–10.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-6-4-10.

## Введение

Бактериальное выщелачивание признается одной из экономичных технологий извлечения металлов из упорных, труднообогащаемых сульфидных руд, концентратов обогащения и техногенного минерального сырья [1–3]. Процесс реализуется в промышленности более 30 лет подземным, кучным и чановым способами на десятках предприятий для выщелачивания меди, никеля, цинка, кобальта, а также вскрытия тонко вкрапленных в сульфиды золота и серебра для последующего растворения [4–6].

Биовыщелачивание металлов основано на окислении сульфидов соединением, образуемым микроорганизмами, которые катализируют окисление ионов железа (II) с целью получения для своей жизнедеятельности энергии освобождающегося электрона [7, 8]. В настоящее время доказано, что действие микроорганизмов непосредственно на минералы по так называемому прямому механизму незначительно, выщелачивание металлов осуществляется формируемыми при биоокислении соединениями ионов железа (III) [9, 10]. Установлено, что в растворе окисления железа (II) микроорганизмами свободные ионы железа (III)

или связанные с сульфат-ионом отсутствуют в отличие от окисления химическими реагентами без участия клеток [11–13]. Для выщелачивания металлов наиболее часто применяются автотрофные мезофильные бактерии *Acidithiobacillus ferrooxidans*, вызывающие образование внеклеточного экзополисахарида, содержащего ион железа (III), связанного с тремя кислотными остатками глюконовой кислоты  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$  [14–16]. Экспериментально выявлены значительные отличия свойств биореагента и  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  в растворе кислоты: повышенная окислительная активность, различные сорбция на ионитах и условия осаждения и др. [17–19].

Для получения новых знаний о биореагенте и теоретического обоснования его свойств в настоящей работе определены и проанализированы квантово-химические характеристики молекулы биореагента, сульфата железа (III) и сульфидных минералов. Более глубокие знания о составе и свойствах биореагента-окислителя сульфидов могут использоваться для разработки новых эффективных и совершенствования действующих технологий [20].

## Методы исследований

Для определения конформаций структуры и квантово-химических характеристик соединений применялся метод молекулярного компьютерного моделирования — полуэмпирический пакет программ ChemBio3D специализированного комплекса ChemOffice корпорации «Cambridge Soft» (Великобритания) и программный модуль MOPAC 2012 (США), включающий метод PM7. Анализ квантово-химических характеристик основывался на теории граничных молекулярных орбиталей [21] и принципе Пирсона «жестких и мягких кислот и оснований» (HSAB theory) [22].

Компьютерное молекулярное моделирование является современным методом, результативно применяющимся для объяснения и прогнозирования свойств веществ и взаимодействий, а также конструирования новых соединений с заданными характеристиками [23–25].

## Результаты и их обсуждение

Минимизацией потенциальной энергии возможных структур молекулы установлено, что наиболее энергетически вероятная, устойчивая конформация молекулы биореагента содержит кислотные остатки глюкоурановой кислоты нециклической структуры (рис. 1), стерическая энергия которой почти в 4 раза меньше циклической (табл. 1).

Квантово-химические характеристики конформаций молекулы биореагента оптимальной структуры (рис. 2), определяющие эффективность взаимодействия, — теплота образования, стерическая энергия и ее составляющие (взаимодействия диполь-диполь, ван-дер-ваальсовы (ВДВ) и неВДВ, общая энергия) — во много раз больше,

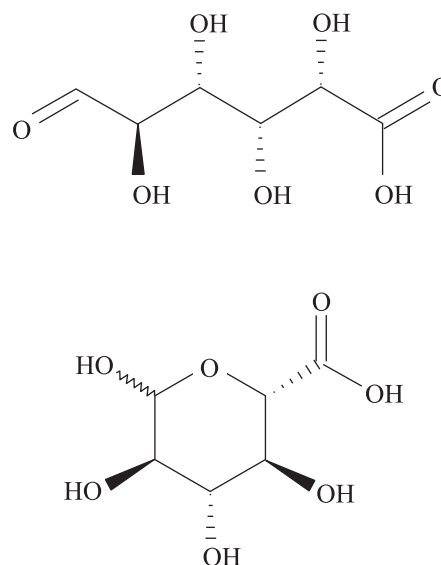


Рис. 1. Структурные формулы вероятных конформаций молекулы глюкоурановой кислоты  $C_6H_{10}O_7$

чем у  $Fe_2(SO_4)_3$  (см. табл. 1). Объем молекулы биореагента ациклической конформации ( $642,52 \text{ \AA}^3$ ) в 2,4 раза больше, чем у сульфата железа ( $267,76 \text{ \AA}^3$ ), что, по некоторым данным, влияет на эффективность взаимодействия.

Результаты расчетов показали, что молекула биореагента может иметь промежуточную граничную орбиталь и две возможные структуры, отличающиеся одним электроном и характеристиками ALPHA, содержащей 117 электронов, и BETA со 116 электронами.

Рассчитаны длины связей между атомами, частичные заряды атомов, заселенность орбиталей электронами и дипольные моменты реагентов. Установлено, что частичные заряды атомов в соединениях реагентов не соответствуют принятым валентностям: заряд атомов серы положителен и в сульфате железа составляет 2,6 и 1,9. Частичный

Таблица 1

### Квантово-химические характеристики устойчивых конформаций соединений, ккал/моль

Соединение	Теплота образования	Стерическая энергия	Взаимодействие диполь-диполь	1/4-ВДВ-взаимодействия	Не 1/4-ВДВ-взаимодействия	Общ. энергия, эВ
$Fe_2(SO_4)_3$	-230,97	1,30	2,63	-3,49	-0,0523	-4861,1
Биореагент ациклической конформации	-813,21	231,52	28,54	41,51	72,539	-9173,1
Биореагент циклической конформации	-810,59	923,14	34,76	45,03	34,76	-92354,6

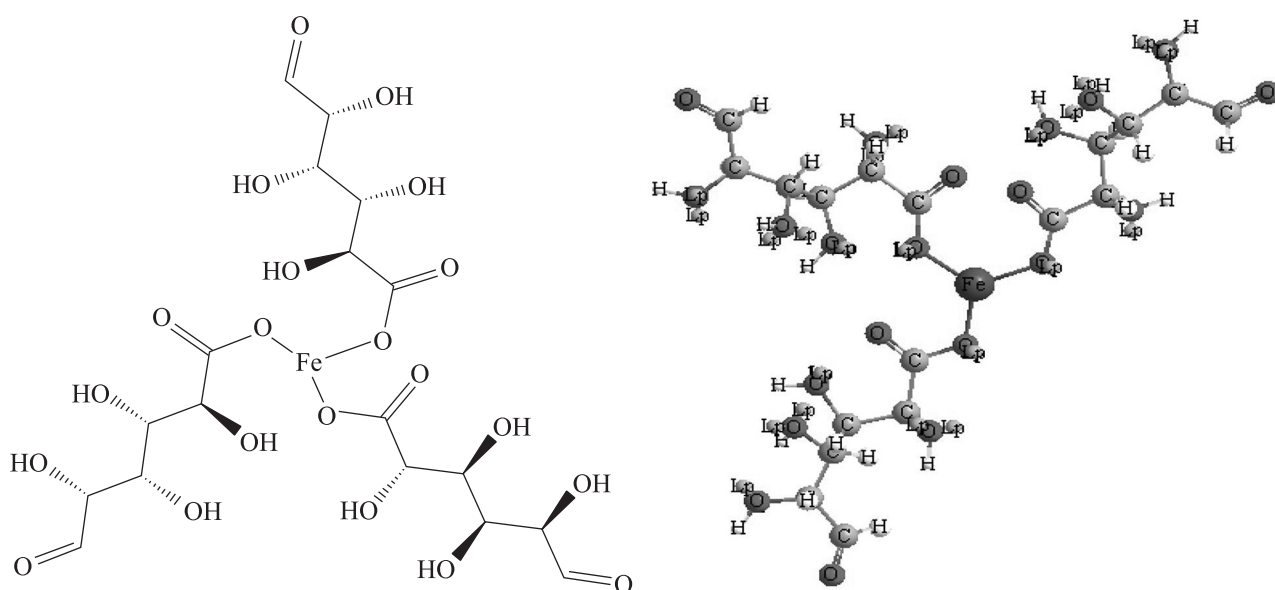


Рис. 2. Структурная формула и 3D-модель наиболее энергетически вероятной конформации молекулы биореагента  $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_7)_3$

заряд атома железа в молекуле биореагента нециклической структуры равен 1,15, что превышает значения 0,54 и 0,91, соответствующие  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , и объясняет большую окислительную активность биореагента.

Учитывая, что прочность связи между атомами в соединении снижается с увеличением ее длины, можно заключить, что в  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  наименее прочная связь наблюдается между атомами железа, так как ее длина наибольшая — 2,8 Å, чуть лучше связь между атомами кислорода и железа (длина ~2,0 Å), остальные связи почти одинаковой прочности (их длина находится в диапазоне 1,4—1,78 Å). В молекуле биореагента связь атомов железа и кислорода менее прочная (длина 1,85 Å), чем у одного из атомов железа с атомами кислорода в  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (длины 1,75 и 1,76 Å), но более прочная, чем у другого атома железа с атомами кислорода (1,99 и 2,025 Å).

Биореагент в соответствии с принципом Пирсона относится к более жесткой кислоте Льюиса, акцептору электронов, чем сульфат железа (III). Молекула биореагента менее поляризована, ха-

рактеризуется меньшей абсолютной электроотрицательностью и имеет в 2 раза больший объем. Дипольный момент сульфата железа, составляющий 6,523 Д, в 2 раза выше, соединение более полярно и менее симметрично, чем молекула биореагента — 3,240 Д.

По рассчитанным потенциалам ионизации и сродству к электрону определены уровни энергий граничных молекулярных орбиталей реагентов — высшей занятой ( $E_{\text{HOMO}}$ ) и низшей свободной ( $E_{\text{LUMO}}$ ). Также в соответствии с теоремой Купманса рассчитаны абсолютные величины жесткости ( $\eta$ ) и электроотрицательности ( $\chi$ ) соединений по известным формулам

$$\eta = -(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}),$$

$$\chi = -\frac{E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}}}{2}.$$

Из данных табл. 2 видно, что энергия граничных молекулярных орбиталей и потенциал ионизации молекулы биореагента ниже, как и сродство к электрону, чем у  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . Биореагент характе-

Таблица 2

**Энергетические характеристики соединений, эВ**

Соединение	Потенциал ионизации	Сродство к электрону	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\eta$	$\chi$
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	10,511	-2,535	-10,511	-2,535	7,976	6,523
Биореагент ALPHA	10,125	-0,504	-10,125	-0,504	-9,621	-5,315
Биореагент BETA	-9,918	-0,503	-9,918	-0,503	-9,415	-5,211

Таблица 3

**Квантово-химические характеристики сульфидов металлов, эВ**

Минерал	$E_{НОМО}$	$E_{ЛУМО}$	$\eta$	$\chi$
Халькопирит	-7,369	-6,865	0,504	7,117
Пентландит	-5,964	-2,769	3,195	4,367
Пирит	-7,664	-7,175	0,489	7,420
Халькозин	-14,165	-6,035	8,13	10,10
Ковеллин	-13,914	-3,237	10,677	8,576
Пирротин	-8,900	-3,358	5,542	6,129

ризуется большей абсолютной жесткостью и меньшей абсолютной отрицательностью, чем сульфат железа.

Для изучения свойств сульфидных минералов использовались теория граничных молекулярных орбиталей и квантово-химические характеристики наиболее энергетически вероятных конформаций сульфидов меди, никеля и железа, определенные в работе [24].

По результатам анализа квантово-химических характеристик минералов повышенная упорность при выщелачивании первичных сульфидов (пентландита, халькопирита и пирита) по сравнению с пирротинном и вторичными сульфидами меди (халькозином и ковеллином) может обосновываться почти в 2 раза меньшей энергией высшей занятой орбитали  $E_{НОМО}$ , а также значительно меньшими значениями абсолютной жесткости и электроотрицательности (табл. 3). Следовательно, вторичные сульфиды меди и пирротин взаимодействуют с реагентами более активно, чем первичные сульфиды, что согласуется с экспериментальными данными.

При взаимодействии сульфидных минералов с биореагентом разница  $E_{НОМО}$  и  $E_{ЛУМО}$  больше, чем

с сульфатом железа (III), что может служить объяснением его повышенной окислительной активности (табл. 4).

При взаимодействии сульфидных минералов с биореагентом степень переноса заряда, характеризующая реакционную способность соединений и рассчитываемая по формуле

$$\Delta N = \frac{\chi_A - \chi_B}{\eta_A + \eta_B},$$

существенно выше, чем при взаимодействии с сульфатом железа (см. табл. 4), что объясняет большую скорость растворения минералов биореагентом.

**Заключение**

Установлено, что наиболее энергетически вероятная, устойчивая конформация молекулы биореагента содержит кислотные остатки глюкуроновой кислоты нециклической структуры, стерическая энергия которой в почти 4 раза меньше, чем циклическая.

Повышенная окислительная активность биореагента относительно сульфата железа (III) обусловлена большими значениями квантово-химических характеристик, определяющих эффективность взаимодействия, частичного заряда атома железа и длины связи между атомами, а также меньшей энергией низшей свободной молекулярной орбитали молекулы биореагента и большей степенью переноса заряда при взаимодействии с сульфидными минералами.

Упорность окисления первичных сульфидов — пентландита, халькопирита и пирита — по сравнению с пирротинном и вторичными сульфидами меди может обосновываться меньшими значениями энергии высшей занятой молекулярной орбитали, абсолютной жесткости и электроотрицательности.

Таблица 4

**Оценка эффективности взаимодействия реагентов с сульфидами**

Минерал	Разница $E_{НОМО}$ минерала и $E_{ЛУМО}$ реагента, эВ		Степень переноса заряда ( $\Delta N$ )	
	$Fe_2(SO_4)_3$	Биореагент ALPHA	$Fe_2(SO_4)_3$	Биореагент ALPHA
Халькопирит	4,834	6,865	0,07	0,2684
Пентландит	3,429	5,46	0,093	0,146
Пирит	5,129	7,16	0,106	0,305
Халькозин	11,63	13,66	0,222	0,327
Ковеллин	13,41	13,41	0,110	0,1997
Пирротин	6,365	8,396	0,029	0,094

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-05-06887.

## Литература

- Dew D.W., Miller D.M., Van Aswegen P.C. Genmin's commercialization of the bacterial oxidation process for the treatment of refractory gold concentrates // Proc. Int. Gold Conf. (Beaver Creek, Randol, Golden, Colorado). 1993. P. 229—237.
- Адамов Э.В., Панин В.В. Биотехнология металлов: Курс лекций. М.: Учеба, МИСиС, 2003.
- Van Aswegen P.C., Van Niekerk J., Olivier W. The BIOXTM process for the treatment of refractory gold concentrates // Biomining (Eds. Rawlings D.E., Johnson B.D.). Berlin: Springer, 2007. P. 1—34.
- Kaksonen A.H., Mudunuru B.M., Hackl R. The role of microorganisms in gold processing and recovery: A review // Hydrometallurgy. 2014. Vol. 142. P. 70—83.
- Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review. Pt. B: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2003. Vol. 63. P. 250—257
- Neale J.W., Gericke M., Ramcharan K. The application of bioleaching to base metal sulfides in Southern Africa: Prospects and opportunities // Proc. 6-th Southern African Base Metals Conf. 2011. P. 367—388.
- Cobley J.G., Cox J.C. Energy conservation in acidophilic bacteria // Microbiol. Rev. 1983. Vol. 47. No. 4. P. 579—595.
- Rohwerder T., Gehrke T., Kinzler K., Sand W. Bioleaching review. Pt. A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation // Appl. Microbiol. Biotechnol. 2003. Vol. 63. P. 239—248.
- Sand W., Gehrke T., Jozsa P.G., Schippers A. (Bio) chemistry of bacterial leaching — direct versus indirect bioleaching // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 59. P. 159—175.
- Tributsch H. Direct versus indirect bioleaching // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 59. P. 177—185.
- Каравайко Г.И., Росси Дж. Биогеотехнология металлов: Практ. рук-во. М.: Центр международных проектов ГКНТ, 1989.
- Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. М.: Metallurgia, 1989.
- Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature // Hydrometallurgy. 2003. Vol. 71. P. 37—46.
- Gehrke T., Telegdi J., Thierry D., Sand W. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching // Appl. Environ. Microbiol. 1998. Vol. 64. P. 2743—2747.
- Sand W., Gehrke T. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron (III) ions and acidophilic bacteria // Res. Microbiol. 2006. Vol. 157. P. 49—56.
- Yu R.L., Tan J.X., Yang P., Sun J., Ouyang X.J., Dai Y.J. EPS-contact-leaching mechanisms of chalcopyrite concentrates by *A. ferrooxidans* // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2008. Vol. 18. P. 1427—1432.
- Фомченко Н.В. Двухстадийное бактериально-химическое окисление сульфидных концентратов золота и цветных металлов: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012.
- Гусаков М.С. Разработка способа выщелачивания сульфидных концентратов серноокислыми растворами трехвалентного железа, полученными иммобилизированной биомассой (на примере медно-никелевого пирротинового концентрата Талнахской ОФ): Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2012.
- Крылова Л.Н., Игнаткина В.А. Состав и физико-химические свойства биореагента, применяемого для выщелачивания металлов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2016. No. 6. С. 142—148.
- Крылова Л.Н., Вигандт К.А., Адамов Э.В., Чжэн Чжихун. Достоинства и недостатки бактериального выщелачивания сульфидных концентратов // Цвет. металлы. 2013. No. 11. С. 21—26.
- Fukui K. Role of frontier orbital in chemical reactions // Science. 1982. Vol. 218. No. 4574. P. 747—754.
- Пирсон Р.Д. Жесткие и мягкие кислоты и основания // Успехи химии. 1971. Т. 40. No. 7. С. 1259—1282.
- Ramachandran K.I., Deepa G., Deepa K., Namboori P.K. Computational chemistry and molecular modeling principles and applications. GmbH: Springer-Verlag, 2008.
- Соложенкин П.М. Молекулярное моделирование тионоккарбаматов и их взаимодействия с матрицами медных минералов и пирита // Обогащение руд. 2014. No. 4. С. 38—44.

## References

- Dew D.W., Miller D.M., Van Aswegen P.C. Genmin's commercialization of the bacterial oxidation process for the treatment of refractory gold concentrates. In: Proc. Int. Gold Conf. (Beaver Creek, Randol, Golden, Colorado). 1993. P. 229—237.
- Adamov E.V., Panin V.V. Biotechnologia metallov: Kurs lectionum [Biotechnology of metals: Lecture course]. Moscow: Utseba, MISiS, 2003.

3. Van Aswegen P.C., Van Niekerk J., Olivier W. The BIOXTM process for the treatment of refractory gold concentrates. In: *Biomining* (Eds. Rawlings D.E., Johnson B.D.). Berlin: Springer, 2007. P. 1—34.
4. Kaksonen A.H., Mudunuru B.M., Hackl R. The role of microorganisms in gold processing and recovery: A review. *Hydrometallurgy*. 2014. Vol. 142. P. 70—83.
5. Olson G.J., Brierley J.A., Brierley C.L. Bioleaching review. Pt. B: Progress in bioleaching: applications of microbial processes by the minerals industries. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2003. Vol. 63. P. 250—257.
6. Neale J.W., Gericke M., Ramcharan K. The application of bioleaching to base metal sulfides in Southern Africa: Prospects and opportunities. In: *Proc. 6th Southern African Base Metals Conf.* 2011. P. 367—388.
7. Cobley J.G., Cox J.C. Energy conservation in acidophilic bacteria. *Microbiol. Rev.* 1983. Vol. 47. No. 4. P. 579—595.
8. Rohwerder T., Gehrke T., Kinzler K., Sand W. Bioleaching review. Pt. A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2003. Vol. 63. P. 239—248.
9. Sand W., Gehrke T., Jozsa P.G., Schippers A. (Bio) chemistry of bacterial leaching — direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2001. Vol. 59. P. 159—175.
10. Tributsch H. Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy*. 2001. Vol. 59. P. 177—185.
11. Karavayko G.I., Rossi J. Biogeotekhnologia metallov [Biogeotechnology of metals. Practical guidance]. Moscow: Center mezhdunarodni proectov GKNT, 1989.
12. Mineev G.G. Biometallurgia zolota [Biometallurgy of gold]. Moscow: Metallurgia, 1989.
13. Rodriguez Y., Ballester A., Blazquez M.L. New information on the pyrite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 71. P. 37—46.
14. Gehrke T., Telegdi J., Thierry D., Sand W. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching. *Appl. Environ. Microbiol.* 1998. Vol. 64. P. 2743—2747.
15. Sand W., Gehrke T. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron (III) ions and acidophilic bacteria. *Res. Microbiol.* 2006. Vol. 157. P. 49—56.
16. Yu R.L., Tan J.X., Yang P., Sun J., Ouyang X.J., Dai Y.J. EPS-contact-leaching mechanisms of chalcopyrite concentrates by *A. ferrooxidans*. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2008. Vol. 18. P. 1427—1432.
17. Fomchenko N.V. Dvuhstadialnoe bakterialno-khimicheskoe okislenie sulfidnykh koncentratov zolota i tsvetnykh metallov [Two-stage bacterial-chemical oxidation of sulphide concentrates of gold and non-ferrous metals]: Abstr. Diss. of PhD. Moscow: RHTU imeni D.I. Mendeleeva, 2012.
18. Gusakov M.S. Razrabotka sposoba wiselatsivaniya sulfidnykh koncentratov sernokislimi rastvorami trivalentnogo zeleza, polusennimi immobilizovanoi biomasso (na primere medno-nikelevogo pirrotinovogo konsentrata Talnahskoi OV) [Development of a method for leaching sulfide concentrates with ferric acid solutions of trivalent iron obtained by immobilized biomass (for example, copper-nickel pyrrhotine concentrate of Talnakh mining plants)]: Abstr. Diss. of PhD. Moscow: MISIS, 2012.
19. Krylova L.N., Ignatkina V.A. Sostav i fiziko-himitskie svoystva bioreagenta, primenyaemogo dlay wiselasiwaniya metallov [Composition and physico-chemical properties of the bioreagent used for metal leaching]. *Fiziko-technitskie problemi razrabotki poleznykh iskopaemih*. 2016. No. 6. P. 142—148.
20. Krylova L.N., Wigandt K.A., Adamov E.V., Zheng Zhihong. Dostoinstva i nedostatki bakterialnogo wichilachiwaniya sulfidnykh koncentratow [Advantages and disadvantages of bacterial leaching of sulfide concentrates]. *Tsvet. metall.* 2013. No. 11. C. 21—26.
21. Fukui K. Role of frontier orbital in chemical reactions. *Science*. 1982. Vol. 218. No. 4574. P. 747—754.
22. Pirson R.D. Zhestkie i myagkie kisloti i osnovania [Hard and soft acids and bases]. *Uspehi khimii*. 1971. Vol. 40. No. 7. P. 1259—1282.
23. Ramachandran K.I., Deepa G., Deepa K., Namboori P.K. Computational chemistry and molecular modeling principles and applications. GmbH: Springer-Verlag, 2008.
24. Solozhenkin P.M. Molecularnoe modelirovanie tionocarbamatow i ich wzaimodeistwiya s matrizami mednich mineralow i pirita [Molecular modeling of thionocarbamates and their interaction with matrices of copper minerals and pyrite]. *Obogashenie rud*. 2014. No. 4. P. 38—44.