

EDN: SJHSOJ

УДК 544.72, 66.098

## The Study of Bacterial Leaching of Synthetic Valleriite-Containing Materials

Anton A. Karacharov<sup>\*a</sup>, Roman V. Borisov<sup>a</sup>,  
Yuri L. Mikhlin<sup>a</sup>, Maxim N. Likhatski<sup>a</sup>,  
Margarita I. Teremova<sup>b</sup> and Yuri L. Gurevich<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Chemistry and Chemical Technology,  
Krasnoyarsk Science Center of the SB RAS  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Krasnoyarsk Science Center of the SB RAS  
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 28.02.2023, received in revised form 25.04.2023, accepted 04.05.2023

**Abstract.** Under aerobic and anaerobic conditions, a series of preliminary experiments on bacterial leaching of synthetic valleriites were performed. Under aerobic conditions, an oxidative leaching of iron (+3) and copper (+2) species was found. Under anaerobic conditions, surface of valleriite was revealed by XPS analysis to oxidize, at least, partially, especially, due to sulfide sulfur. However, copper has kept its oxidative state (+1) in both initial material and, to some extent, in newly formed copper (+1) sulfide. The characteristics established in the present work are necessary to take into account when developing beneficiation technologies and hydrometallurgical processing of valleriite-bearing ores.

**Keywords:** two-dimensional materials, synthetic valleriites, bacterial leaching, X-ray photoelectron spectroscopy, bioleaching under aerobic and anaerobic conditions.

**Acknowledgments.** This research was funded by the Russian Foundation for Basic Research, Krasnoyarsk Territory Science Foundation and Krasnoyarsk Territory Administration, grant number 20–43–242903. Also, a part of current research was accomplished within the frame of project # FWES-2021–0014. Facilities of the Krasnoyarsk Regional Center of Research Equipment of Federal Research Center «Krasnoyarsk Science Center SB RAS».

Citation: Karacharov A. A., Borisov R. V., Mikhlin Y. L., Likhatski M. N., Teremova M. I., Gurevich Y. L. The study of bacterial leaching of synthetic valleriite-containing materials. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(2), 300–311. EDN: SJHSOJ



© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

\* Corresponding author E-mail address: karacharov@icct.ru; antonkaracharov@ya.ru

## Исследование возможности бактериального вскрытия синтетических валлериитсодержащих материалов

А. А. Карачаров<sup>а</sup>, Р. В. Борисов<sup>а</sup>, Ю. Л. Михлин<sup>а</sup>,  
М. Н. Лихацкий<sup>а</sup>, М. И. Теремова<sup>б</sup>, Ю. Л. Гуревич<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН  
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

<sup>б</sup>ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

Российская Федерация, Красноярск

**Аннотация.** Проведены поисковые эксперименты по бактериальному кондиционированию синтетического валлериита в аэробных и анаэробных условиях. В ходе аэробного процесса происходит окислительное выщелачивание валлериита с образованием соединений железа (+3) и меди (+2). В анаэробных условиях поверхность валлериита, по данным рентгенофотозлектронной спектроскопии, частично окисляется, особенно за счет сульфидной серы, связанной с железом (+3), но медь остается в степени окисления +1 в составе валлериита и частично сульфидов меди. Установленные закономерности окисления валлериита необходимо учитывать при разработке технологий обогащения и химико-металлургической переработке валлериитсодержащих руд.

**Ключевые слова:** двумерные материалы, синтетический валлериит, бактериальное выщелачивание, рентгенофотозлектронная спектроскопия, анаэробное и аэробное выщелачивание.

**Благодарности.** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Красноярского края в рамках научного проекта № 20–43–242903, а также проекта базового финансирования FWES-2021–0014. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Карачаров А. А., Борисов Р. В., Михлин Ю. Л., Лихацкий М. Н., Теремова М. И., Гуревич Ю. Л. Исследование возможности бактериального вскрытия синтетических валлериитсодержащих материалов. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(2). С. 300–311. EDN: SJHSOJ

### Введение

Валлериит относится к семейству слоистых минералов, структура которых представлена чередующимися сульфидными (Cu-Fe-S) и гидроксидными (брусситоподобными) слоями, и по составу соответствует формуле  $2,0(\text{Fe}_{0,57}, \text{Cu}_{0,38}, \text{Ni}_{0,025}) \text{S} \cdot 1,31\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 0,37\text{Al}(\text{OH})_3$ . В нашей стране валлериитсодержащие медистые руды широко представлены на крупных месторождениях Норильской рудной зоны [1, 2]. Помимо промышленно значимых запасов меди и никеля для данного типа руд характерны высокие содержания металлов платиновой группы [3]. Однако низкие показатели флотационного обогащения по извлечению в сульфидный концентрат

меди и никеля (40–60 %) затрудняют вовлечение валлериитовых руд в промышленную переработку [3, 4]. Считается, что причиной низкой обогатимости валлериитовых руд является присутствие серпентинов (предполагается, что валлериит формируется в результате реакции халькопирита, серпентина и кубанита по сложному до сих пор достоверно не установленному механизму) и взаимное прорастание минеральных компонентов [4]. В связи с особыми поверхностными свойствами валлериитсодержащего сырья [5] попытки химической обработки (прежде всего, сульфидирования), а также прямого (гидро-) металлургического извлечения металлов [6] нельзя считать успешными. Известно, что применение бактериального выщелачивания в ряде случаев может существенно повысить (увеличить) технологико-экономические показатели обогащения [7, 8].

В последние годы нами опубликован ряд работ [9–11], в которых комплексом современных физических методов (РФЭС, XANES, EXAFS, Мессбауэровская спектроскопия и пр.) охарактеризованы образцы природного валлериита; успешно освоен автоклавный метод синтеза валлериита и родственных сульфидно-гидроксидных двумерных соединений в сравнительно мягких условиях, позволяющий получать практически монофазные соединения [11].

Целью настоящей работы было оценить возможность бактериального выщелачивания в аэробных и анаэробных условиях на ряде синтетических образцов валлериита с применением аборигенной накопительной культуры, подготовленной на отходах переработки валлериитсодержащих руд одного из месторождений Красноярского края.

### Экспериментальная часть

**Реактивы и материалы. Получение синтетического валлериита.** В работе использовались коммерческие реактивы квалификации не ниже «х.ч.»: сульфат железа (II)  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , сульфат меди  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , сульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , сульфат магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , сульфат алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , гидроксид лития  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и 25 % водный раствор аммиака. Для приготовления растворов и промывки образцов использовали деионизованную воду с сопротивлением не выше 18 МОм·м.

В предыдущей работе [11] была предложена и детально описана гидротермальная методика получения синтетических слоистых материалов группы валлериита. Синтез включал смешение свежеприготовленных растворов сульфатов Fe и Cu с 20 % раствором сульфида натрия при перемешивании с получением осадков сульфидов металлов. К раствору сульфатов добавляли предварительно полученный желеподобный осадок гидроксида магния или его смеси с гидроксидом Al и/или Li, осажденный 25 % раствором гидроксида аммония из растворов соответствующих металлов. Полученную смесь переносили в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем объемом 33 см<sup>3</sup> [12], продували аргоном, герметизировали и термостатировали при 160 °С в течение 50 часов. Затем автоклав охлаждали, осадок промывали 5 раз путём редеспергирования в деионизованной воде с последующим центрифугированием (CR 4000, Centurion Scientific, UK) при 4000 об./мин в течение 15 мин. Полученный осадок сушили на воздухе при комнатной температуре. Материал черного цвета перетирали и исследовали методом рентгенофазового анализа в диапазоне углов  $2\theta$  от 5° до 90° с шагом 0,02°. на дифрактометре X'Pert Pro (Panalytical, Нидерланды) с использованием медного излучения ( $\lambda = 0,15418$  нм). Полученный материал представлен фазой валлериита (JCPDS 00–016–0359) [9–11].

### Методика РФЭС исследований

Сухие твердые образцы для РФЭС исследований наносили на углеродную ленту; в случае гидрозолей каплю раствора высушивали на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). Фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре SPECS (SPECS GmbH, Германия), оснащённом полусферическим энергоанализатором PNOIBOS 150 MCD 9 при возбуждении монохроматизированным излучением рентгеновской трубки с алюминиевым анодом (Al K $\alpha$  1486,7 эВ), мощность составляла 180 Вт, напряжение на трубке 12,5 кВ. Давление в аналитической камере было около  $10^{-9}$  мБар. Обзорные спектры записывали с шагом 0,5 эВ при полосе пропускания энергоанализатора 20 эВ; линии отдельных элементов (узкие сканы) снимали с шагом 0,05 эВ при полосе пропускания 8 эВ. Атомные концентрации элементов определяли по обзорным спектрам с учетом эмпирических коэффициентов чувствительности [13], которые собраны в базе данных программного пакета CasaXPS.

Разложение линий элементов на узких сканах выполняли с помощью программы CasaXPS, используя Гаусс-Лоренцовскую форму линии после вычитания фона по Ширли. Спектры Fe 2p аппроксимировали тремя наборами мультиплетных линий (четыре узких линии и один более широкий сателлит) [10] для катионов Fe<sup>3+</sup>, связанных с гидроксид-, оксид-анионами и с сульфид-ионами; учитывались также возможные вклады Fe<sup>2+</sup>.

### Получение аборигенной микрофлоры и бактериальное выщелачивание синтетических валлериитов.

Тестирование взаимодействия бактерий и синтетического валлериита (CuFeS<sub>2</sub>)(Mg, Fe)(OH)<sub>2</sub> проводили с использованием бактерий, способных к росту на минеральных средах с включением сульфидов металлов. Бактерии для экспериментов получали в два этапа методом накопительного культивирования аборигенной микрофлоры твердых субстратов.

На первом этапе культура аборигенной микрофлоры сульфидных руд была получена на отходах валлериитсодержащих руд одного из месторождений Красноярского края. С этой целью 5 г сульфидсодержащего материала помещали в 250 мл колбу с 50 мл водопроводной воды и сульфатом аммония (10 мг) в качестве источника азота. Предполагается, что остальные питательные элементы, необходимые для размножения бактерий (P, Mg, S, K), и микроэлементы доступны им в условиях инкубирования на минеральном субстрате. Культивирование вели в аэробных условиях при постоянном перемешивании на шейкере при комнатной температуре и нейтральном pH. Продолжительность процесса – 30 суток. Для поддержания активности накопительного процесса часть твердой фазы периодически (через 5 суток) заменяли свежей порцией минерального субстрата. Далее бактерии (в виде жидкой фазы накопительной культуры) рассеивали на твердую среду, содержащую 2 % агар и исходный твердый субстрат (отходы валлериитсодержащих руд).

Этап второй. Полученные на твердой среде бактерии были перенесены в жидкую среду с валлериитовой рудой Талнахского месторождения. Руда измельчалась до крупности – 0,5 мм. Культивирование вели в анаэробном режиме. Продолжительность накопительной культуры – 12 суток. Жидкую фазу также рассеивали на твердую среду с валлериитовой рудой. Выделенные таким образом бактерии отмывали на центрифуге от среды и переносили в стерильную

водопроводную воду для последующего использования в эксперименте с синтетическим валлериитом.

Эксперименты по оценке взаимодействия бактерий с синтетическим валлериитом проводили с двумя образцами: образец № 1 – валлериит синтезированный при исходном мольном соотношении прекурсоров Fe: Cu: Mg=2:2:2; образец № 2 – валлериит легированный литием с исходным мольным соотношением прекурсоров Fe: Cu: Mg: Li=2:2:1:2. Бактерии культивировали в двух режимах – аэробном (в колбах при перемешивании на шейкере) и анаэробном. Анаэробный процесс проводили в закрытых ампулах (микроцентрифужные пробирки типа Эппендорф объемом 2 мл с защелкивающейся крышкой). Состав питательной среды (мг/л): азот аммонийный  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ –10,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ –3, вода водопроводная стерильная, pH нейтральный, температура комнатная. Продолжительность процессов – 18 суток. Таким образом, на синтетическом валлериите было получено 4 накопительных культуры аборигенных бактерий.

Микроскопирование образцов жидкой фазы аэробных культур проводили в фазово-контрастном режиме на микроскопе Olympus B 43 (Япония). Отметим, что при фазово-контрастной микроскопии живых неокрашенных бактерий они выглядят темными на светлом фоне.

## Результаты

### *Микроскопические исследования*

Микроскопирование образцов жидкой фазы (фазовый контраст) аэробных культур показал наличие клеток бактерий палочковидной и кокковидной форм (рис. 1). Увеличение численности бактерий в полях зрения, в том числе делящихся, свидетельствовало о размножении их на минеральной среде с синтетическим валлериитом. Поскольку в среду культивирования не вносили органические соединения, наблюдаемый рост бактерий дает основание предположить, что он обусловлен взаимодействием их с синтетическим валлериитом.

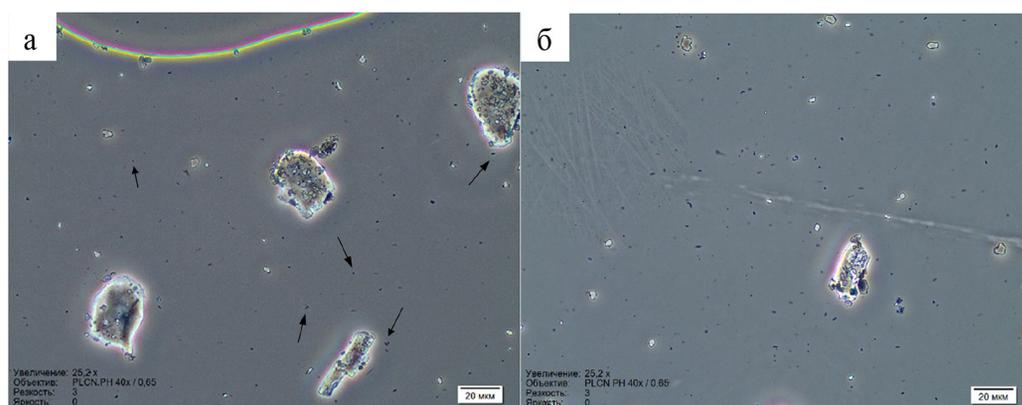


Рис. 1. Микрофотографии жидкой фазы анаэробной (а) и аэробной (б) культуры бактерий на среде с синтетическим валлериитом, полученные в фазово-контрастном режиме

Fig. 1. Micrographs of the liquid phase of anaerobic (a) and aerobic (б) bacterial cultures on a medium with synthetic valleriite obtained in phase-contrast mode

## Исследования методом РФЭС

На рис. 2 представлены обзорные РФЭС спектры и рассчитанные по ним атомные концентрации элементов для образцов (№ 1 и № 2) нелегированного и допированного литием синтетического валлериита до и после бактериального выщелачивания.

Из данных рис. 2 следует, что в процессе выщелачивания в поверхностном слое образца незначительно растёт концентрация меди и железа. Содержание серы в поверхностном слое также увеличивается при бактериальном выщелачивании, особенно в аэробном режиме. Схожим образом меняется поверхностная концентрация магния, хотя для легированного литием валлериита при аэробном выщелачивании его содержание немного снижается.

Из разложения линии  $\text{Cu } 2p_{3/2}$  (рис. 3) видно, что основной вклад (более 80 % интенсивности) вносит компонента с энергией связи  $932,5 \text{ эВ} \pm 0,1 \text{ эВ}$ .

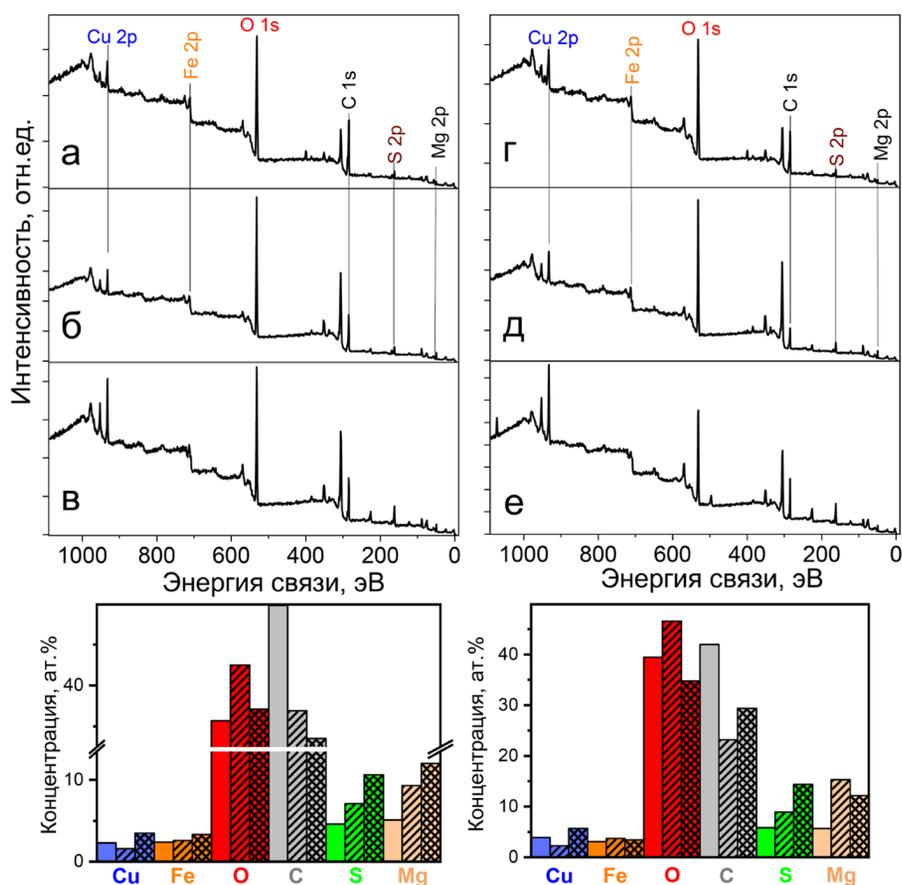


Рис. 2. Обзорные РФЭС спектры образцов чистого (а, б, в) и допированного литием (г, д, е) синтетического валлериита до (в, е) и после бактериального выщелачивания в аэробных (а, г) и анаэробных условиях (б, д). На гистограммах приведены атомные концентрации элементов до (незаштрихованные столбцы) и после анаэробного (одинарная штриховка) и аэробного (двойная штриховка) бактериального выщелачивания образца № 1 (слева) и № 2 (справа)

Fig. 2. Overview RFES spectra of samples of pure (a, б, в) and lithium-doped (г, д, е) synthetic valleriite before (в, е) and after bacterial leaching under aerobic (а, г) and anaerobic conditions (б, д). The histograms show the atomic concentrations of elements before (unshaded columns) and after anaerobic (single hatching) and aerobic (double hatching) bacterial leaching of sample No. 1 (left) and No. 2 (right)

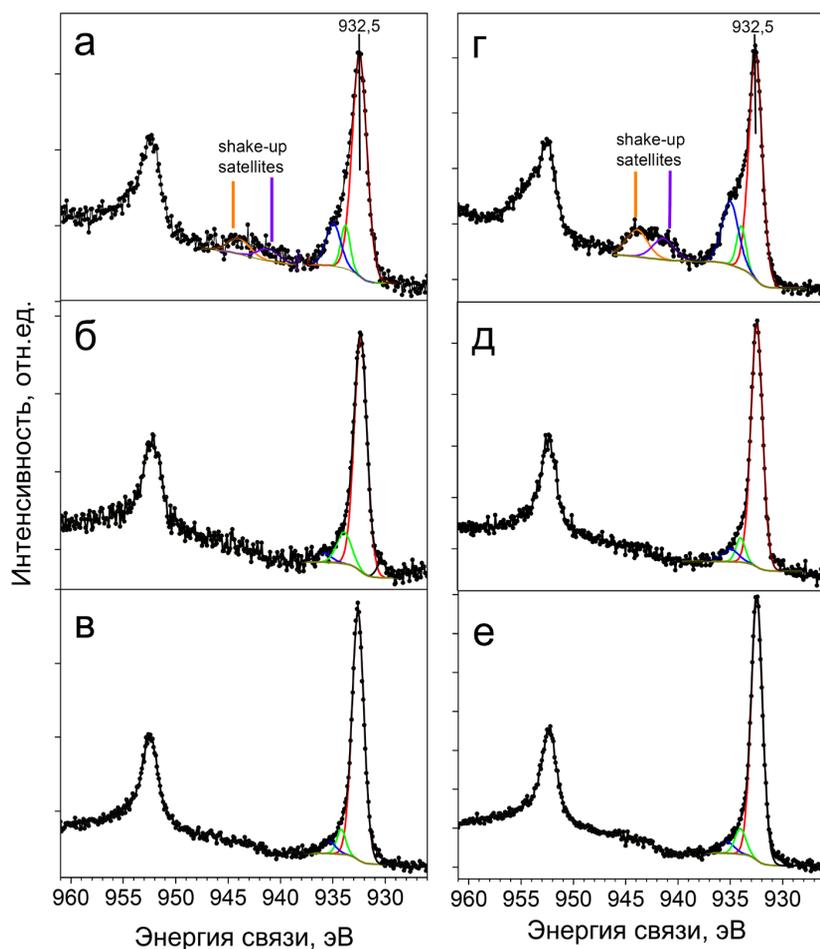


Рис. 3. РФЭС спектры линии Cu  $2p_{3/2,1/2}$  образцов чистого (а, б, в) и допированного литием (г, д, е) синтетического валлериита до (в, е) и после бактериального выщелачивания в аэробных (а, г) и анаэробных условиях (б, д)

Fig. 3. RFES spectra of the Cu  $2p_{3/2,1/2}$  line of samples of pure (a, б, в) and lithium-doped (г, д, е) synthetic valleriite before (в, е) and after bacterial leaching under aerobic (а, г) and anaerobic conditions (б, д)

В  $2p$  спектрах меди, полученных от исходных образцов валлериита, отсутствуют сателлиты встряски (shake-up satellites) при 944–948 эВ, что указывает на наличие в сульфидных слоях валлериита меди исключительно в степени окисления +1, связанной, по всей видимости, с серой (рис. 3 в, е).

Бактериальное выщелачивание в анаэробных условиях приводит к незначительному уширению линии Cu  $2p_{3/2}$ , вероятно, за счёт образования небольшого количества окисленных соединений  $\text{Cu}^+\text{-O}$  и/или сателлитов стряхивания (shake-off satellites) [14]. Бактериальное выщелачивание образцов синтетического валлериита в аэробных условиях вызывает появление линий при 944–948 эВ, относящихся к сателлитам встряски и уширению линии Cu  $2p_{3/2}$  при больших энергиях связи 933–936 эВ. Отметим, что для допированного литием валлериита наблюдаемые изменения выражены сильнее (рис. 3 а, г), чем для чистого валлериита.

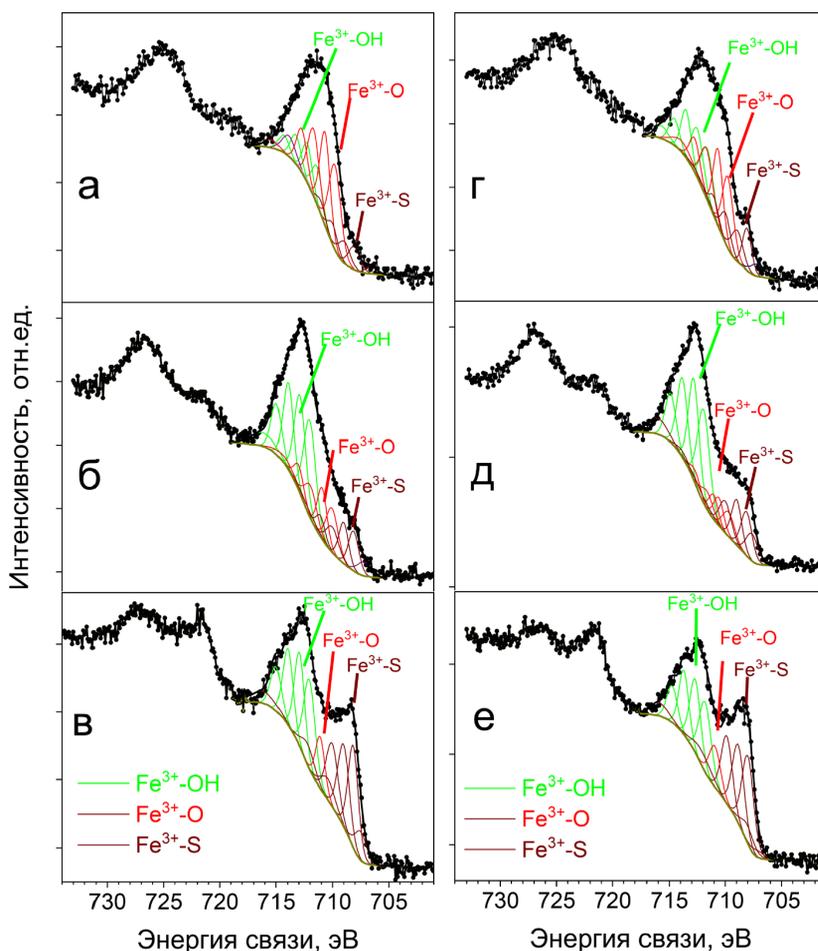


Рис. 4. РФЭС спектры линии Fe  $2p_{3/2,1/2}$  образцов чистого (а, б, в) и допированного литием (г, д, е) синтетического валлериита до (в, е) и после бактериального выщелачивания в аэробных (а, г) и анаэробных условиях (б, д)

Fig. 4. RFES spectra of the Fe  $2p_{3/2,1/2}$  line of samples of pure (a, б, в) and lithium-doped (г, д, е) synthetic valleriite before (в, е) and after bacterial leaching under aerobic (a, г) and anaerobic conditions (б, д)

Обнаруженные изменения в спектрах меди указывают на окисление  $\text{Cu}^+$  в процессе аэробного бактериального выщелачивания с образованием соединений меди  $\text{Cu}^{2+}$ , связанных с серой и/или кислородом.

РФЭС спектры Fe  $2p_{3/2,1/2}$  включают вклады нескольких фаз и соединений, каждый из которых имеет мультиплетные наборы линий [15] (рис. 4).

Спектры исходных образцов валлериита могут быть хорошо подогнаны двумя наборами из пяти узких линий для частиц  $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$  (первый пик при 707,8 эВ) и  $\text{Fe}^{3+}\text{-OH}$  (при 711 эВ), также присутствуют менее интенсивные линии, соответствующие соединениям  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  (при 709,0 эВ).

Бактериальное выщелачивание в анаэробных условиях приводит к снижению содержания соединений  $\text{Fe}^{3+}$ , связанных с серой (в меньшей степени для допированного литием валлериита), а также с гидроксидными группами. Доля поверхностных соединений  $\text{Fe}^{3+}$ , связанных с кислородом, изменяется незначительно (рис. 4 б, д).

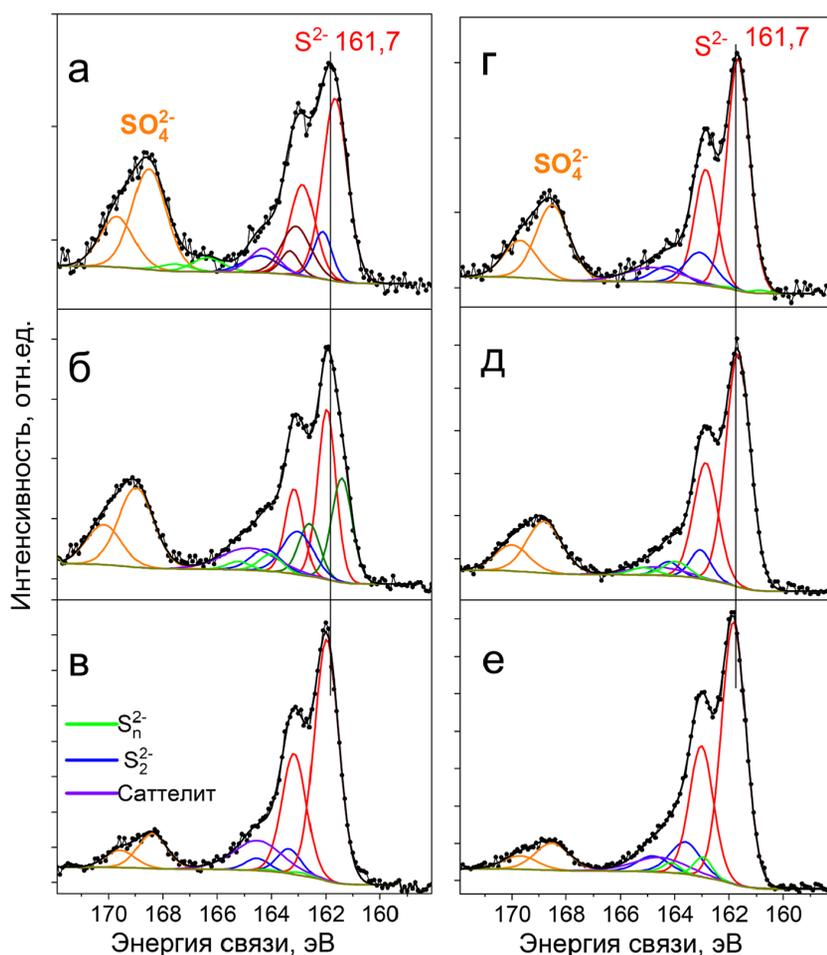


Рис. 5. РФЭС спектры линии S  $2p_{3/2,1/2}$  образцов чистого (а, б, в) и допированного литием (г, д, е) синтетического валлериита до (в, е) и после бактериального выщелачивания в аэробных (а, г) и анаэробных условиях (б, д)

Fig. 5. RFES spectra of the S  $2p_{3/2,1/2}$  line of samples of pure (a, б, в) and lithium-doped (г, д, е) synthetic valleriite before (в, е) and after bacterial leaching under aerobic (а, г) and anaerobic conditions (б, д)

В случае аэробного бактериального выщелачивания происходит ещё более сильное падение интенсивности линий соответствующих  $\text{Fe}^{3+}$ -S соединениям при значительном росте содержания окисленного железа в форме  $\text{Fe}^{3+}$ -O. Вклад связей  $\text{Fe}^{3+}$ -OH также снижается. Как и в случае анаэробного окисления, легированный литием валлериит содержит больше соединений железа (III), связанного с серой и OH-группами, что может указывать на его большую стойкость к бактериальному выщелачиванию, чем чистого синтетического валлериита.

Согласно разложению РФЭ-спектров S  $2p$  (рис. 5) при анаэробном и в большей степени при аэробном бактериальном выщелачивании происходит уменьшение интенсивности линии сульфидной серы (энергия связи 161,7 эВ), которое сопровождается значительным увеличением интенсивности компонент, отвечающих окисленной сере в составе сульфат-ионов (энергия связи 169 эВ). Дополнительно можно отметить рост интенсивности компонент ди-, полисульфидных форм серы.

## Обсуждение

В работе методом оптической микроскопии был показан рост аборигенной микрофлоры на образцах синтетических валлериитов как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Ввиду того, что в среду не вводились дополнительные органические питательные вещества, можно предположить, что наблюдаемый рост бактерий, имеющих в основном палочковидную и кокковидную формы, происходил на частицах серосодержащих минералов.

По данным РФЭС спектроскопии образцов чистого и допированного литием валлериитов бактериальное выщелачивание в анаэробных условиях не вызывает существенных изменений в спектрах  $\text{Cu } 2p_{3/2,1/2}$ . На спектрах медь представлена в основном в форме соединений  $\text{Cu}^+\text{-S}$ , как и в исходных образцах валлериитов. В отличие от соединений меди анаэробный режим бактериального выщелачивания, согласно данным разложения РФЭС линии  $\text{Fe } 2p_{3/2,1/2}$ , приводит к снижению вклада  $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$  в образцах валлериита, видимо, за счёт окисления сульфидной серы и увеличению содержания гидроксидных и в меньшей степени оксидных соединений железа (III). Разложение спектров  $\text{S } 2p$  показало, что при бактериальном выщелачивании как в анаэробном, так и в аэробном процессе происходит окисление сульфидной серы до сульфатной с небольшим ростом содержания на поверхности образцов ди- и поли-сульфидных форм серы. Также обнаружено небольшое количество элементной серы.

Наибольшие изменения в РФЭС спектрах  $\text{Cu } 2p_{3/2,1/2}$  и  $\text{Fe } 2p_{3/2,1/2}$  вызывает бактериальное выщелачивание, проводимое в присутствии кислорода воздуха. Так, в спектрах меди появляются полосы, отвечающие образованию соединений меди в степени окисления +2, в основном связанных с кислородом. Окисление  $\text{Cu}^+$  до  $\text{Cu}^{2+}$  происходит в большей степени для легированного литием образца синтетического валлериита и в меньшей – для чистого валлериита. Изменения в спектрах  $\text{Fe } 2p$ , наблюдаемые после аэробного выщелачивания, показывают на ещё более полное окисление сульфидной серы (снижение интенсивности компонент  $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$  при 707,8 эВ) с образованием соединений  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$  (мультиплетный пик при 709 эВ), чем при анаэробном режиме. Также для обоих образцов снижается содержание поверхностных гидроксидных соединений железа (III). Важно отметить, что добавка  $\text{Li}$  снижает степень окисления сульфидной серы, входящей в состав слоя  $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$  в легированном валлериите. В нелегированном валлериите происходит практически полное окисление сульфидионов при аэробном режиме бактериального выщелачивания. Таким образом, в работе было показано, что бактерии лучше всего окисляют (выщелачивают) синтетический валлериит в аэробных окислительных условиях. При этом они окисляют («питаются») в основном сульфидную серу, связанную как с  $\text{Cu}^+$ , так и с  $\text{Fe}^{3+}$ , с образованием соединений меди (II) и железа (III). Добавка  $\text{Li}$ , по всей видимости, защищает сульфидную серу от окисления в составе слоя  $\text{Fe}^{3+}\text{-S}$  валлериита в большей степени, чем в составе  $\text{Cu}^+\text{-S}$ . Выщелачивание нелегированного валлериита протекает преимущественно за счёт окисления сульфидной серы, связанной с  $\text{Fe}^{3+}$ , и в меньшей степени за счёт окисления  $\text{Cu}^+\text{-S}$ .

В анаэробных условиях бактериального выщелачивания, по данным РФЭС, поверхность обоих образцов валлериита незначительно окисляется, в основном за счёт сульфидного железа, а степень окисления меди не меняется.

## Выводы

1. Методом оптической микроскопии был показан рост и размножение бактерий на образцах синтетических валлериитов как в анаэробных, так и в аэробных условиях.
2. Методом РФЭС установлено, что при анаэробном процессе бактериального выщелачивания происходит незначительное окисление поверхности валлериита за счёт сульфидного железа; окисление меди не происходит.
3. Аэробный режим бактериального выщелачивания приводит к более сильному окислению поверхности валлериита с образованием соединений железа (+3) и меди (+2). Легирование литием валлериита повышает устойчивость к окислению сульфидной серы в составе слоя  $\text{Fe}^{3+}$ -S валлериита в большей степени, чем в составе  $\text{Cu}^{+}$ -S.

## Список литературы / References

- [1] Harris D.C., Cabry L.J., Stewart J.M. A “valleriite-type” mineral from Noril’sk, Western Siberia. *American Mineralogist*. 1970, 55, 2110–2114.
- [2] Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. и др. Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. М.: Наука, 1981. 234 [Genkin A. D., Distler V. V., Gladyshev G. D. et al. *Sulfide copper-nickel ores of the Norilsk deposits*. Moscow: Nauka, 1981. 234 (In Russ.)]
- [3] Додин Д.А. Металлогения Таймыро-Норильского региона. Санкт-Петербург: Наука, 2002. 374. [Dodin D. A. *Metallogeny of the Taimyr-Norilsk region*. St. Petersburg: Nauka, 2002. 374 (In Russ.)]
- [4] Нафтал М.Н., Шестакова Р.Д. Платиносодержащие пирротиновые концентраты Норильска – новый взгляд на проблему комплексной переработки. *Цв. металлы*. 2001. 6. 43–48. [Naftal M. N., Shestakova R. D. Platinum-containing pyrrhotite concentrates of Norilsk – a new look at the problem of complex processing. *Tsvetnye metall*. 2001. 6. 43–48. (In Russ.)]
- [5] Mikhlin Yu., Romanchenko A., Vorobyev S., Karasev S., Volochaev M., Kamenskiy E., Burdakova E. Ultrafine particles in ground sulfide ores: A comparison of four Cu-Ni ores from Siberia, Russia. *Ore Geol. Rev.* 2017. 81, 1–9.
- [6] Laptev Yu.V., Shevchenko V.S., Urakaev F. Kh. Sulphidation of valleriite in  $\text{SO}_2$  solutions. *Hydrometallurgy*. 2009. 98, 201–205.
- [7] Krebs W., Brombacher C., Bosshard Ph.P., Bachofen R., Brandl H. Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews*. 1997. 20 (3–4), 605–617.
- [8] Jadhav U.U., Hocheng H. A review of recovery of metals from industrial waste. *J. Achievements Mater. Manufacturing Eng.* 2012. 54(2), 159–167.
- [9] Mikhlin Yu.L. et al. Valleriite, a natural two-dimensional composite: x-ray absorption, photoelectron, and mossbauer spectroscopy, and magnetic characterization. *ACS Omega*. 2021. 6(11), 7533–7543.
- [10] Mikhlin Yu.L. et al. Valleriite-containing ore from Kingash deposit (Siberia, Russia): Mössbauer and X-ray photoelectron spectroscopy characterization, thermal and interfacial properties. *J. Sib. Fed. Uni. Chem.* 2022. 15(3), 303–317.
- [11] Mikhlin Yu.L. et al. Synthesis and characterization of nanoscale composite particles formed by 2D layers of Cu-Fe sulfide and Mg-based hydroxide. *J. Mater. Chem. A*. 2022. 10(17), 9621–9634.

[12]Borisov R.V., Belousov O. V., Likhatski M. N. et al. Hydrothermal synthesis of Ir and Ir – Pd nanoparticles on carbon nanotubes. *Russ. Chem. Bull.* 2022. 71, 1164–1172.

[13]Бриггс Д., Сих М. П. *Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*. М.: Мир. 1987. 600 [Briggs D., Sikh M. P. *Surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Moscow: Mir. 1987. 600 (In Russ.)]

[14]Nasluzov V., Shor A., Romanchenko A., Tomashevich Y., Mikhlin Y. DFT + U and low-temperature XPS studies of Fe-depleted chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) surfaces: A focus on polysulfide species. *J. Phys. Chem. C*. 2019. 123, 21031–21041.

[15]Mikhlin Y., Romanchenko A., Tomashevich Y. Surface and interface analysis of iron sulfides in aqueous media using X-ray photoelectron spectroscopy of fast-frozen dispersions. *Appl. Surf. Sci.* 2021. 549, 149261.