

УДК 628.543 + 579.6

А. Г. БУЛАЕВ*, Н. В. ПИМЕНОВ

Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, Москва, 117312

e-mail: bulaev.inmi@yandex.ru

Биотехнологические методы очистки сточных вод цветной металлургии

В обзоре рассмотрены пути образования кислых сточных вод, загрязненных металлами, в хранилищах отходов металлургической промышленности; охарактеризованы сравнительные преимущества различных подходов к очистке этих сточных вод. Представлены данные по современному состоянию и перспективам развития биотехнологических методов очистки вод, загрязненных тяжелыми металлами, с помощью сульфатредуцирующих бактерий.

Ключевые слова: ацидофилы, биотехнология очистки сточных вод, кислые сточные воды, отходы металлургии, сульфатредукция, тяжелые металлы.

К началу XXI века одной из критических задач, которую необходимо решить в рамках концепции “устойчивого развития”, является вопрос снижения вредного воздействия различных отраслей индустрии на окружающую среду. Численность населения и удельное потребление различной продукции продолжают непрерывно расти, что, в свою очередь, приводит к необходимости роста промышленного производства и потребления ресурсов. Одним из последствий является увеличение объема отходов различной природы, негативно воздействующих на окружающую среду и здоровье населения.

В мире около 85 % общего производства цветных металлов (меди, никеля, цинка) обеспечивается пирометаллургическими предприятиями. На каждом этапе технологического цикла предприятий цветной металлургии образуется большое количество различных отходов. Хранение в отвалах отходов обогащения и шлаков, богатых сульфид- и оксидсодержащими соединениями, повышает нагрузку на окружающую среду из-за активации в них биогенных процессов окисления мине-

ралов, что приводит к загрязнению кислыми сточными водами с высокой концентрацией ионов тяжелых металлов (железа, никеля, цинка, меди) и сульфат-иона. Развитие новых эффективных способов защиты окружающей среды от техногенных загрязнений (в том числе методов очистки вод, загрязненных тяжелыми металлами и сульфатами) — одно из наиболее востребованных направлений современной биотехнологии, которому и посвящен настоящий обзор.

ОТХОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Образование отходов при переработке сульфидных руд

Металлургия цветных металлов является одной из важнейших отраслей промышленности, но одновременно одной из самых “грязных” [1, 2]. Производство каждой тонны металла сопровождается образованием нескольких тонн твердых отхо-

Булаев Александр Генрихович, Пименов Николай Викторович.

Список сокращений: СРБ — сульфатредуцирующие бактерии; СРП — сульфатредуцирующие прокариоты; AMD (acid mine drainage), ARD (acid rock drainage) — кислые рудничные сточные воды; Eh — окислительно-восстановительный потенциал среды; NRD (neutral rock drainage) — нейтральные рудничные сточные воды.

* Автор для переписки.

дов различной природы, а также газовыми выбросами. При хранении отходы металлургии могут воздействовать на окружающую среду в течение десятков лет, превращая места расположения горнообогатительных и металлургических предприятий в зоны экологического бедствия [2].

Для понимания механизмов негативного воздействия отходов металлургии на окружающую среду необходимо рассмотреть общие принципы промышленных процессов производства цветных металлов. Технологические схемы получения цветных металлов могут несколько различаться в зависимости от особенностей перерабатываемого сырья, но основаны на общих принципах [3]. В настоящее время главным источником производства меди, цинка, никеля и свинца, которые составляют основную массу от потребляемых промышленностью металлов, являются сульфидные руды. Цветные металлы в этих рудах вхо-

дят в состав сульфидных минералов. Основным способом переработки сульфидных руд является пирометаллургия [4—7].

В общем виде схема пирометаллургической переработки сульфидных руд включает такие этапы как обогащение, обжиг, плавку, конвертирование и рафинирование металла (рис. 1) [3, 6]. Каждый этап переработки характеризуется образованием определенного типа отходов, а также потерей с этими отходами некоторого количества металла. Потери металлов с отходами могут достигать нескольких процентов от их содержания в минеральном сырье. Химическая природа разных типов отходов различна, но все они содержат какое-то количество цветных металлов (обычно десятые доли процента) как в виде сульфидов, так и в виде других форм (оксидов, гидросидов, силикатов), а также соединения железа (сульфиды, оксиды, гидроксиды, силикаты) [2].

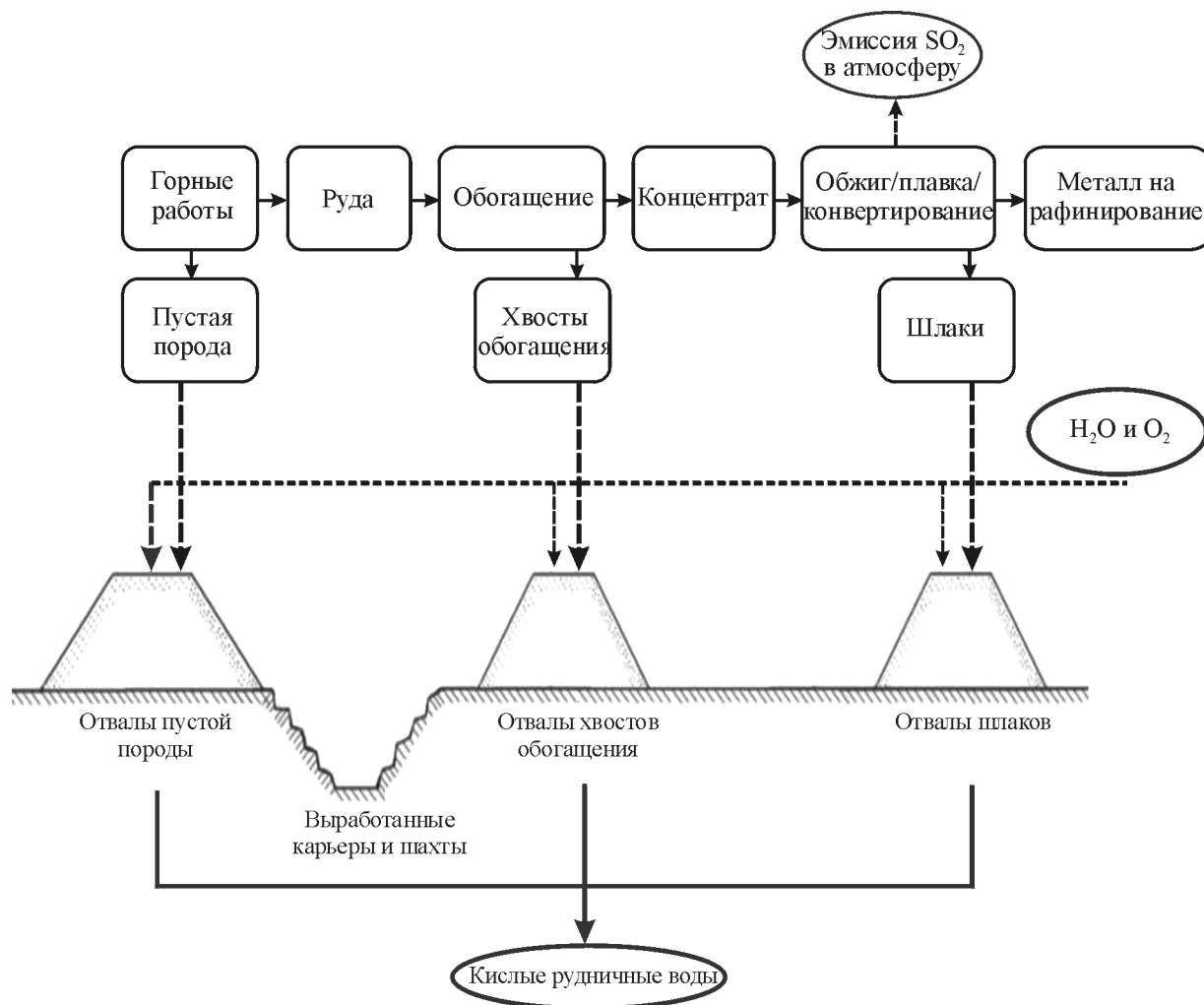


Рис. 1. Упрощенная схема пирометаллургической переработки сульфидных руд, образования отходов и рудничных сточных вод

Из-за истощения запасов богатых руд в переработку вовлекается сырье со все более и более низким содержанием металла, что приводит к увеличению массы отходов обогащения [3, 8].

Хранилища отходов металлургии и горной промышленности

Отходы обогащения и всех этапов пирометаллургических процессов складированы в специальных хранилищах. Площадь одного хранилища может достигать нескольких десятков гектаров, масса отходов в одном хранилище — нескольких миллионов тонн. Общая численность хранилищ металлургических отходов в мире превысила 3500 [9—11].

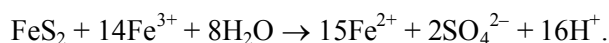
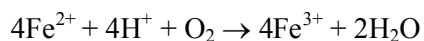
Таким образом, под хранилища отходов отведены значительные площади. Хранилища проектируются таким образом, чтобы минимизировать негативное воздействие на окружающую среду, но несмотря на это хранение отходов металлургии не может быть абсолютно безопасным. Серьезную проблему представляет существование старых хранилищ отходов, которые проектировались и создавались без учета современных природоохранных норм, а также разрушение хранилищ в результате как неправильной эксплуатации, так и природных катаклизмов [9, 12]. Хранилища отходов обогащения представляют собой естественные или искусственные резервуары, которыми зачастую становятся выработанные карьеры. Иногда для хранения тонкодисперсных полужидких отходов используют резервуары, построенные с помощью насыпей крупных фракций отходов (хвостовые насыпи, в англоязычной литературе — tailing dams).

Хранилища отходов воздействуют на окружающую среду несколькими путями. Прежде всего они занимают большие площади. Кроме того происходит загрязнение атмосферы из-за пыления, но основным путем негативного воздействия хранилищ отходов переработки сульфидных руд является образование сточных вод, содержащих высокие концентрации тяжелых металлов, металлоидов и сульфатов, а также в некоторых случаях хлорида и фосфата. Такие воды образуются в результате сложных биогеохимических процессов окисления сульфидных минералов, содержащихся в отходах; они могут образовываться не только в хранилищах отходов, но также в других местах, где имеется достаточное количество сульфидных минералов: в выработанных карьерах и шахтах, отвалах пустой породы, образующихся при добыче угля, в отвалах отходов обогащения угля, в некоторых природных системах [2]. Такие воды характеризуются обычно низким значением pH (кис-

лые рудничные воды, в англоязычной литературе acid mine drainage (AMD) или acid rock drainage (ARD)). Однако при высоком содержании карбоната в месте их образования они могут иметь нейтральный и даже щелочной pH (neutral rock drainage (NRD)) [2]. Образование подобных стоков приводит к загрязнению поверхностных и подземных вод тяжелыми металлами и миграции их ионов, распространяя негативное воздействие на обширные территории [13].

Биогеохимические механизмы образования кислых рудничных вод

Образование рудничных вод является результатом целого комплекса биогеохимических процессов. Основным фактором, который приводит к интенсификации этих процессов, является измельчение и рыхление минерального сырья в процессе добычи и производства металлов. Содержащиеся в рудах сульфидные минералы начинают более активно контактировать с водой и кислородом воздуха, что ускоряет процессы химического и биологического окисления (выветривания) сульфидов [14]. Еще в 60-х годах XX века было продемонстрировано, что в присутствии железо- и сероокисляющих микроорганизмов окисление сульфидных минералов происходит на несколько порядков быстрее по сравнению с абиогенным окислением кислородом воздуха; в связи с этим сейчас общепринятой является точка зрения, что ключевую роль в процессах выветривания играют сообщества ацидофильных микроорганизмов [15]. В результате ферментативной активности микроорганизмов происходит окисление сульфидных минералов, содержащихся в отходах переработки и рудах. Самым распространенным минералом является пирит, который подвергается микроорганизмами непрямому окислению (микроорганизмы окисляют двухвалентное железо до трехвалентного, которое является окислителем пирита):



В результате происходит образование серной кислоты и снижение pH среды. Другие сульфидные минералы также подвергаются растворению в результате окисления микроорганизмами и ионами трехвалентного железа и воздействия серной кислоты. Итогом является извлечение из минералов и переход в раствор ионов цветных металлов.

В местах окисления сульфидных минералов формируются микробные сообщества, занимаю-

щие специфическую экологическую нишу и осуществляющие аэробные и анаэробные процессы окисления и восстановления железа и соединений серы, а также окисление органических веществ. Микроорганизмы в таких сообществах устойчивы к очень низким значениям рН. Разнообразие подобных сообществ невелико: как правило, в их составе удается обнаружить не более 10—15 видов (рис. 2) [12, 16—32]. Общая схема трофических связей в подобных сообществах приведена на рис. 3. В поверхностных слоях воды, насыщенной кислородом, происходят процессы окисления железа и серных соединений. Аэробные автотрофные окислители серы и железа являются первичными продуцентами в таких сообществах. Они же осуществляют процессы, которые и приводят к образованию рудничных вод.

В донных осадках происходят восстановление трехвалентного железа и сульфата и потребление органических соединений. Некоторые микроорганизмы (*Acidithiobacillus ferrooxidans* и *Sulfobacillus* spp.) способны осуществлять и окисление железа в аэробных условиях, и его восстановление в анаэробных условиях.

В последние годы активно изучаются процессы сульфатредукции, которые происходят в местах окисления сульфидных минералов. Показано, что в анаэробных осадках в подобных экосистемах присутствуют сульфатредуцирующие микроорганизмы различных филогенетических групп, устойчивые к низким значениям рН и тяжелым металлам [33, 34]. В результате сульфатредукции происходит процесс, «обратный» выветриванию — осаждение различных металлов в виде сульфидов [33, 35—37] (см. рис. 3, часть 4).

Кроме сульфатредукции в анаэробных условиях могут осуществляться метаногенез и брожение, однако они не являются ключевыми в экосистемах, где происходит образование рудничных стоков.

Процессы биоокисления сульфидов экзотермичны, поэтому их интенсивность зачастую мало зависит от климатических условий. В результате окисления сульфидных минералов температура может значительно повышаться (так в заброшенном руднике Iron Mountain (США) температура кислых рудничных вод всегда на несколько градусов выше, чем температура воздуха) [15, 38]; иногда происходит самовозгорание сульфидов, что, в свою очередь, приводит к газовым выбросам диоксида серы [2].

Таким образом, очевидно, что переработка сульфидных руд цветных металлов создает значительные экологические проблемы, во многом обус-

ловленные образованием токсичных сточных вод в результате биогеохимических процессов окисления сульфидных металлов. Поэтому немалые усилия исследователей направлены на разработку различных технологических подходов, которые могли бы минимизировать негативное влияние металлургических стоков на окружающую среду.

ТЕХНОЛОГИИ БОРЬБЫ С РУДНИЧНЫМИ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ

Борьба с негативным воздействием отходов переработки сульфидных руд может осуществляться двумя путями: 1) предотвращение процессов выветривания; 2) очистка образующихся стоков.

Методы предотвращения образования кислых рудничных вод

Технологии по предотвращению окисления сульфидов основаны на ограничении доступа кислорода к сульфидным минералам. Основным методом, применяемым на практике, является хранение сульфидсодержащих материалов под слоем воды или грунта. Для этого производят захоронение отходов в естественных или искусственных водоемах, на дне которых при достаточной глубине создаются анаэробные условия, или под слоем малопроницаемого для воды грунта. При подземном хранении сульфидсодержащих отходов в качестве подложки часто используют известняк [2]. Подобные методы делают возможным значительное снижение образования кислых стоков, но практически никогда не позволяют полностью его исключить. Кроме того, отмечено, что при подводном хранении отходов часто происходит миграция тяжелых металлов, что приводит к негативному воздействию на водные экосистемы [39]. Было показано, что захоронение отходов обогащения на дне моря в Папуа-Новой Гвинее привело к повышению концентрации различных металлов в донных отложениях [40].

Эффективной и безопасной альтернативой захоронению отходов металлургии в водоемах могли бы стать методы микроинкапсуляции, разработка которых активно ведется в последнее десятилетие [41, 42]. Они основаны на покрытии частиц сульфидов инертным слоем так называемых геополимеров — материалов, которые образуются при химическом растворении и последующей реконденсации различных алюмосиликатных оксидов и силикатов. В настоящее время метод еще не используется на практике, находясь на стадии лабораторных исследований.

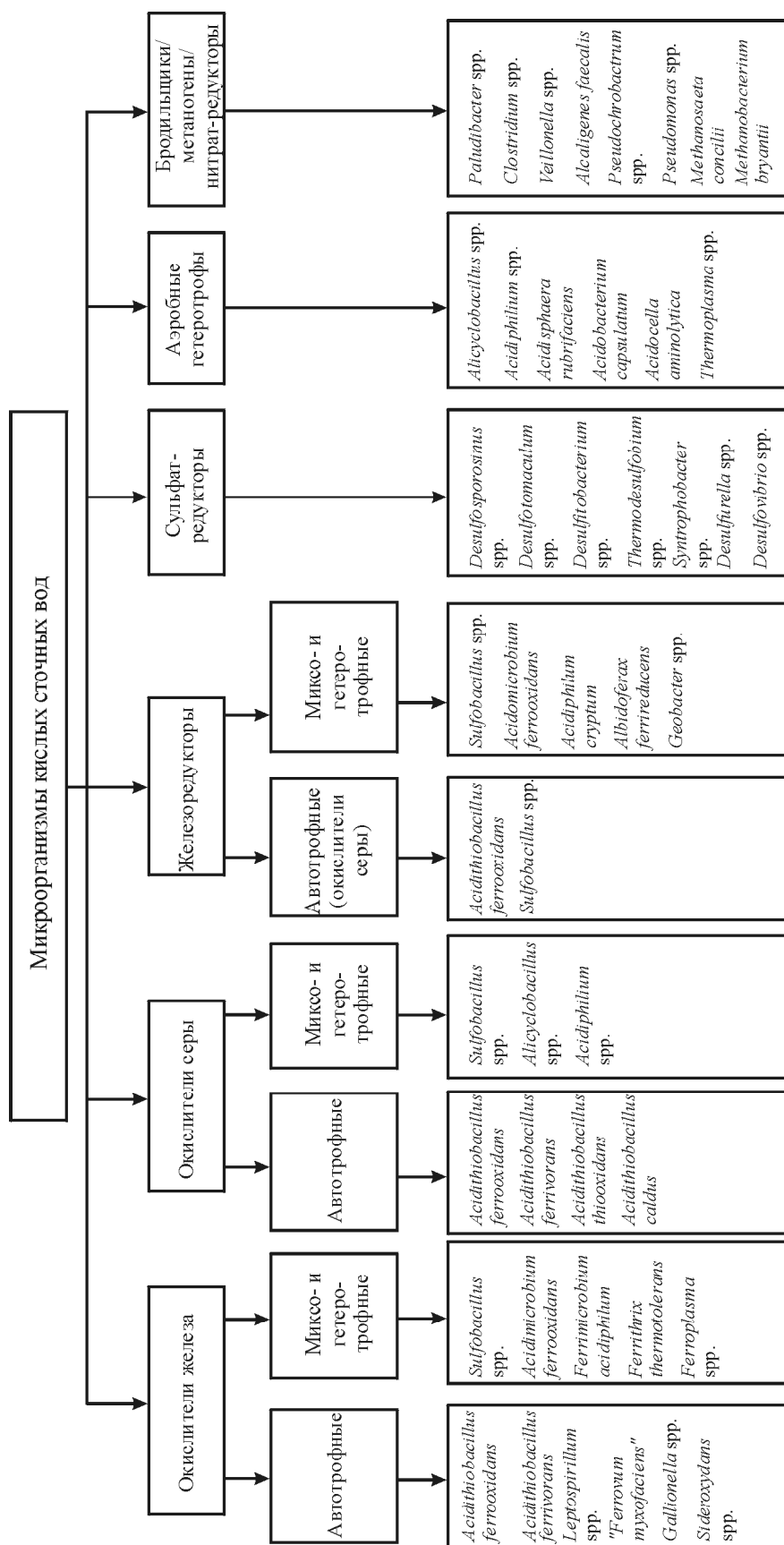


Рис. 2. Основные физиологические группы микроорганизмов сообществ кислых рудничных вод

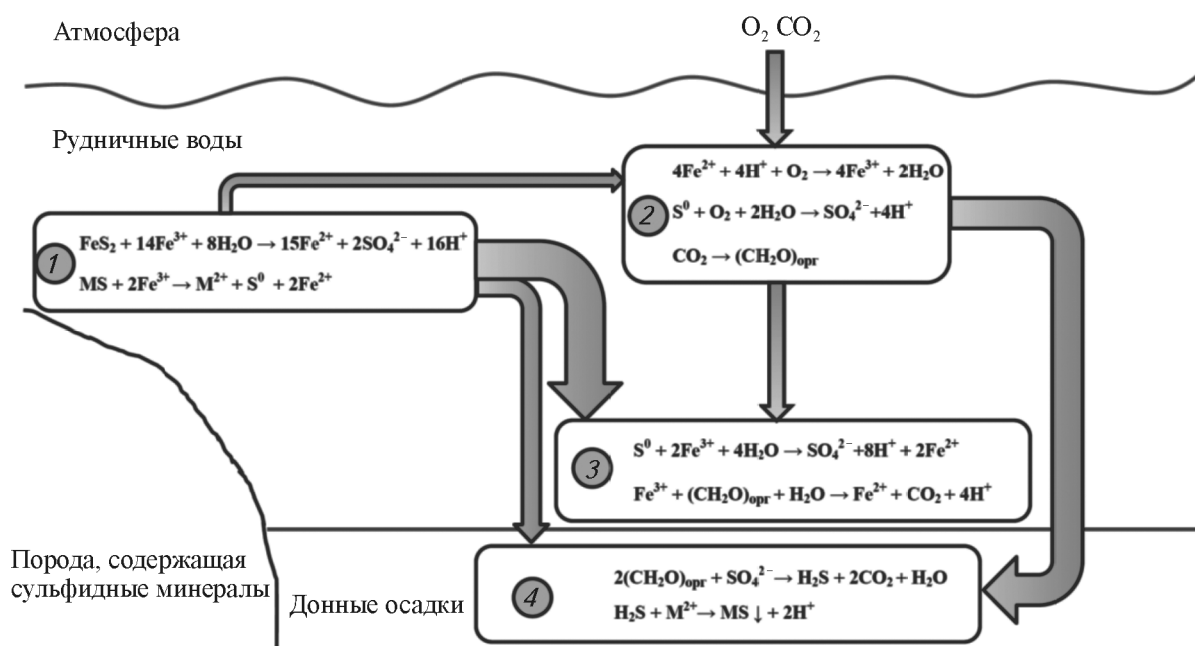


Рис. 3. Основные биогеохимические процессы в экосистемах, формирующихся при окислении сульфидных минералов: 1 — окисление сульфидных минералов ионами трехвалентного железа; 2 — окисление железа, соединений серы и фиксация CO_2 хемоавтотрофными микроорганизмами; 3 — восстановление автотрофными и гетеротрофными микроорганизмами трехвалентного железа в анаэробических условиях; 4 — сульфатредукция, сопряженная с осаждением ионов металлов в виде сульфидов

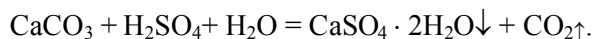
Применение различных способов предотвращения образования кислых рудничных вод, как правило, не решает проблему полностью, хотя и значительно снижает негативный эффект сточных вод на окружающую среду. Кроме того, в мире насчитывается большое количество хранилищ отходов, выработанных шахт и карьеров, которые содержат достаточное количество сульфидных минералов, чтобы генерировать загрязняющие стоки в течение десятков и сотен лет. Поэтому в настоящее время большое внимание уделяется развитию технологий очистки кислых стоков от металлов и сульфатов.

Технологии очистки рудничных вод

Технологии очистки рудничных стоков от сульфатов и тяжелых металлов можно подразделить на физико-химические и биологические, а также на активные и пассивные (рис. 4) [43, 44]. Используемые на практике технологии зачастую представляют собой комбинацию как биологических, так и физико-химических методов, поэтому разделение технологий на категории носит условный характер [44, 45]. Подходы различаются между собой по себестоимости обработки воды и по эффективности очистки. На выбор конкретного технологического решения могут влиять различ-

ные факторы: pH обрабатываемой воды, концентрация металлов, климатические условия. Одним из решающих факторов, приобретающим все большее значение при выборе технологии очистки, является возможность не просто очистить воду от ионов тяжелых металлов, но и выделить эти металлы из вод в виде товарных продуктов [46].

Основой пассивных химических путей обезвреживания и очистки рудничных вод является метод нейтрализации и осаждения металлов и сульфатов повсеместно распространенными и дешевыми карбонатными минералами кальция — известняком $CaCO_3$ и доломитом $CaMg(CO_3)_2$. Сульфат реагирует с кальцием, образуя малорастворимый гипс:



При этом концентрация сульфата в воде снижается, pH повышается, а тяжелые металлы осаждаются в виде малорастворимых гидроксидов. Преимуществом пассивных методов нейтрализации шахтных вод является их дешевизна и простота [47]. Системы пассивной химической очистки представляют собой открытые [48] или закрытые каналы, заполненные известняком, либо проницаемые геохимические барьеры из известняка [49]. Недостатком этих методов является низкая эффективность и длительное время очистки. Несмотря

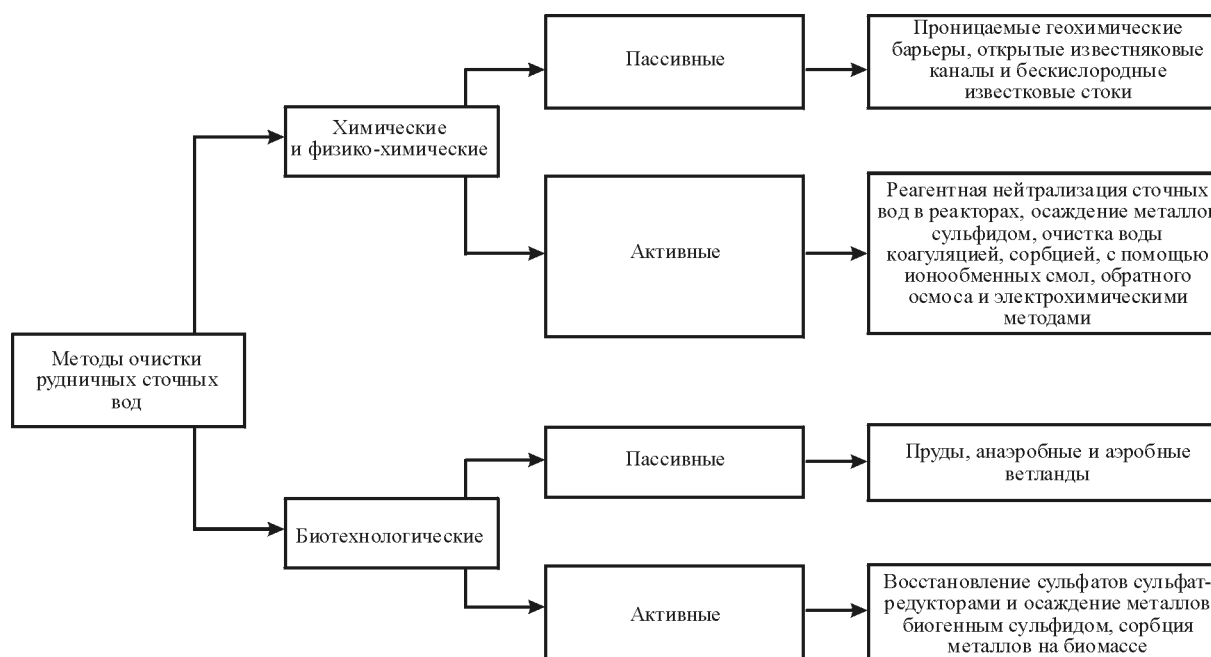


Рис. 4. Технологии очистки рудничных вод от металлов и сульфатов

на то, что часть металлов и сульфата осаждается в процессе нейтрализации, их концентрации остаются достаточно высокими. В работе [50] показано, что остаточные концентрации цинка в очищаемой воде при использовании только известняка слишком высоки для возвращения воды в хозяйственный оборот. Еще одной проблемой при эксплуатации систем пассивной химической очистки является засорение каналов и дренажей осадками гидроксидов и гипса. Время эксплуатации этих систем составляет от нескольких недель до нескольких лет; поэтому пассивные методы химической нейтрализации зачастую сами по себе непригодны для качественной очистки рудничных вод и применяются как первый этап водоподготовки для дальнейшей очистки [51].

Активные химические методы так же, как и пассивные, основаны на нейтрализации сточных вод различными реагентами. Использование известняка несмотря на его низкую стоимость не всегда в активных системах представляется выгодным из-за его низкой водорастворимости, что приводит к медленному протеканию реакции нейтрализации [44]. Кроме того, использование известняка не позволяет обеспечить pH выше нейтральных значений, тогда как для эффективного осаждения некоторых металлов в виде гидроксидов необходим pH 8,5—10,5. В связи с этим вместо или в дополнение к известняку в активных системах предлагается использовать известь, гидроксид натрия и соду, которые позволяют достичь более высокой

эффективности очистки стоков от металлов. Недостатком подобных методов является образование большого количества гипса, который засоряет трубопроводы, требует специальных операций по удалению путем отстаивания, фильтрации или обезвоживания и выделения специальных площадей для хранения. Гипсовый шлам представляет собой массивный обводненный осадок с низким содержанием цветных металлов, которые крайне трудно или зачастую невозможно из него выделить [10, 52].

Для преодоления подобных недостатков в литературе предлагаются различные модификации технологической схемы активной химической очистки [53, 54]. Так, в работе [52] предложен способ обработки гипсового шлама, который делает его пригодным для извлечения металлов; в патенте [55] метод состоит в переработке брикетов шлама в шихте плавильного агрегата с получением меди в качестве конечного продукта. Описан способ многоступенчатой нейтрализации, который позволяет осадить гипсовый шлам и цветные металлы на разных стадиях процесса и избежать потери ценных металлов с отходами. Для повышения эффективности очистки от сульфатов предлагается использовать соли бария (так как растворимость сульфата бария на несколько порядков ниже, чем сульфата кальция: 0,001 и 2 г/л, соответственно) [56]; для более полного удаления металлов предлагается использовать сульфид натрия (сульфиды металлов обладают более низкой раст-

Таблица 1

Произведение растворимости сульфидов и гидроксидов тяжелых металлов [60]

Металл	Произведение растворимости	
	Сульфид	Гидроксид
Mn	$5,6 \cdot 10^{-16}$	$22,0 \cdot 10^{-13}$
Fe	$1,0 \cdot 10^{-19}$	$21,8 \cdot 10^{-15}$
Ni	$3,0 \cdot 10^{-21}$	$21,6 \cdot 10^{-16}$
Cd	$1,4 \cdot 10^{-23}$	$22,0 \cdot 10^{-14}$
Zn	$4,5 \cdot 10^{-24}$	$24,5 \cdot 10^{-17}$
Pb	$1,0 \cdot 10^{-29}$	$24,2 \cdot 10^{-15}$
Cu	$4,0 \cdot 10^{-38}$	$21,6 \cdot 10^{-19}$

воримостью, чем гидроксиды) [57] (табл. 1). Для удешевления процесса нейтрализацию предложено осуществлять с помощью различных отходов производства: золы от сжигания углей [58], металлургического шлака [59] и др.

Общим недостатком активных химических технологий является относительно высокая цена реагентов, а также сложность технологических схем и их аппаратного оформления. Наиболее распространенными являются технологии, основанные на нейтрализации сточных вод известняком, однако их недостатком является низкая степень очистки.

К методам физико-химической очистки относят коагуляцию, флокуляцию, сорбцию (неионообменную и ионообменную), мембранные методы (фильтрация и обратный осмос), электрохимические методы (электрокоагуляция, гальванокоагуляция и электрофлотация), экстракцию, термические методы (эвапорационная очистка, выпаривание и вымораживание) [10].

Коагуляцию и флокуляцию используют для очистки рудничных вод от взвешенных частиц, например, сульфидов и гидроксидов. В качестве реагентов для этого применяют сульфат алюминия, сульфат трехвалентного железа, полиакриламид. Данные процессы имеют большое значение для очистки вод от взвешенных частиц после нейтрализации, а также для предварительной подготовки воды перед физико-химической очисткой [10, 61].

Сорбция на материалах естественного или искусственного происхождения является эффек-

тивным методом глубокой очистки. В качестве сорбентов предложено использовать активированный уголь, торф, различные минералы (цеолиты, вермикулит, глины и ракушечник), техногенные отходы (зола от сжигания угля, шлаки, опилки и кора) [62—64].

Эффективным подходом является и *применение ионообменных смол*. Общими недостатками сорбции и ионного обмена при обработке рудничных вод являются дороговизна материалов и сложность операций по их регенерации, невозможность очистки вод с высокой концентрацией металлов (выше десятков миллиграмм на литр) и чувствительность к свойствам очищаемой воды (прежде всего pH).

Методы мембранной очистки основаны на фильтрации растворов через полупроницаемые мембраны под давлением; при этом мембраны пропускают молекулы растворителя, задерживая растворенные вещества. Мембранная фильтрация способна обеспечить высокую степень очистки, но в случае обработки рудничных вод требует предварительного удаления как растворенных веществ, так и взвешенных частиц, так как в противном случае неизбежно «зарастание» мембраны [44, 65].

В технологии очистки сточных вод используются процессы *анодного окисления и катодного восстановления, электрокоагуляция, электролиз и гальванокоагуляция*. Все эти процессы протекают на электродах при прохождении через водную среду постоянного электрического тока [61]. Однако электрохимические способы обладают рядом недостатков: необходимость относительно сложного оборудования для выпрямления тока и значительного расхода электроэнергии и листового металла.

Что касается таких физико-химических методов очистки стоков, как экстракция, этот процесс редко применяется для деконтаминации рудничных стоков из-за особенностей их состава. Об использовании термических методов в практике очистки металлургических стоков почти ничего не известно.

Подводя итог рассмотрению существующих химических и физико-химических технологий очистки рудничных вод необходимо отметить ключевые моменты:

1. В силу экономических причин технологии очистки, основанные на нейтрализации дешевыми реагентами, такими как известняк или известь, на практике применяются наиболее часто. Однако эти технологии не обеспечивают глубокую очистку вод от металлов и сульфатов, а также

затрудняют выделение металлов в виде товарного продукта [10, 44, 50].

2. Химические и физико-химические технологии, обеспечивающие глубокую очистку, дороги и требуют сложного аппаратного оформления; многие технологии, эффективные с точки зрения очистки, непригодны для переработки вод с высокой концентрацией металлов и требуют предварительной обработки стоков [66].

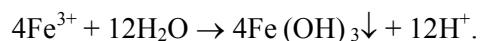
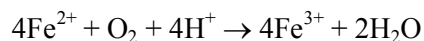
Биотехнологические способы очистки рудничных стоков

Эти методы очистки рудничных стоков являются альтернативой химическим и физико-химическим способам и обладают как преимуществами, так и недостатками, связанными прежде всего со свойствами используемых микроорганизмов. Основными процессами, которые играют ключевую роль в биотехнологии очистки стоков от сульфатов и металлов, являются: 1) сорбция металлов на биомассе растений, грибов и микроорганизмов [67]; 2) восстановление сульфатов в процессе сульфатредукции, сопряженное с осаждением металлов в виде сульфидов [43, 44, 60, 68]; 3) восстановление или окисление ионов металлов микроорганизмами, которое приводит к их переходу в нерастворимые формы [44].

Биотехнологические методы очистки рудничных стоков подразделяют на пассивные и активные.

Пассивные методы подразумевают использование прудов или ветландов — естественно или искусственно заболоченных участков. Как правило, в таких системах формируется сложное по составу сообщество, включающее в себя различные микроорганизмы и растения [69—72]. Они подразделяются на аэробные и анаэробные.

Аэробные ветланды представляют собой, как правило, неглубокие водоемы (глубина 10—50 см). Основным процессом, благодаря которому в них происходит очистка воды, является окисление железа и его осаждение в виде гидроксида:



Окисление железа осуществляется микроорганизмами и абиотически кислородом воздуха. Кроме железа осаждаются гидроксиды алюминия, марганца и других металлов. Растения играют в аэробных ветландах важную роль, поставляя кислород в толщу воды через корневую систему, сорбируя осадки, а также поддерживая структуру вет-

ландов, препятствуя эрозии и вымыванию из них грунта. Аэробные ветланды предназначены для обработки вод с нейтральным и щелочным pH и невысокой концентрацией металлов, поэтому далеко не всегда могут быть использованы для ремедиации рудничных вод [44, 73].

В отличие от аэробных ветландов, в анаэробных ключевыми процессами, которые обеспечивают очистку стоков, являются сульфатредукция и восстановление некоторых металлов [72]. Эти системы конструируются таким образом, чтобы обеспечить длительное и стабильное функционирование анаэробной микробиоты. Для этого на водоупорную подложку помещается толстый слой (30—50 см) органического субстрата (смесь грибного компоста, известняка, навоза, опилок и т.д.). Этот слой содержит необходимые для сульфатредуцирующих микроорганизмов органические вещества, а также обеспечивает низкую концентрацию кислорода, требуемую для активного протекания анаэробных процессов. Показано, что такие металлы, как цинк, медь, кадмий, свинец, никель, а также мышьяк осаждаются в анаэробных ветландах в виде сульфидов; соединения хрома, урана и селена восстанавливаются до металлов и осаждаются, цианид разлагается с образованием аммиака и диоксида углерода [73, 74].

Так как сульфатредукция обеспечивает повышение pH и осаждение металлов за счет образования биогенного сульфида, анаэробные ветланды могут использоваться для обработки кислых стоков с высокой концентрацией металлов.

Зачастую в системах очистки рудничных вод для повышения ее эффективности используют комбинацию аэробных и анаэробных ветландов. Токсичность низких значений pH для биocenозов ветландов часто преодолевают путем предварительной нейтрализации стоков, для чего используют системы пассивной химической обработки, например, с помощью проницаемых известковых геохимических барьеров.

Системы пассивной биологической очистки благодаря своей эффективности, простоте и дешевизне в эксплуатации на протяжении нескольких десятков лет широко применяют по всему миру для деконтаминации кислых стоков металлургии и угольной промышленности [69, 75]. В настоящее время в мире насчитывается более 1000 подобных объектов.

Недостатками пассивных систем биологической очистки рудничных вод являются необходимость выделения для них больших площадей и невозможность вовлечения осаждаемых металлов в хозяйственный оборот, так как металлы осаждаются в массивном слое органического субстрата и

не могут быть извлечены оттуда в промышленном масштабе с помощью существующих технологий. При этом, по различным оценкам, со стоками горнодобывающих и металлургических предприятий теряется большие количества цветных металлов (от нескольких десятков до нескольких тысяч тонн меди и цинка ежегодно) [2, 10, 11].

Активные биологические системы очистки рудничных вод. Возможным путем преодоления недостатков пассивных систем очистки кислых стоков является использование активных схем очистки (табл. 2) [43, 44, 76]. В последнем случае СРБ вырабатывают сероводород в реакторах, там же происходит и обработка содержащих металлы растворов. В результате удается добиться не только эффективного удаления металлов из раствора, но и выделять их из растворов не в виде массивного осадка, содержащего низкие концентрации металлов, а в виде сульфидного концентрата, пригодного для дальнейшей переработки на металлургических заводах. Активные системы биологической очистки несмотря на сравнительно высокие капитальные и эксплуатационные расходы наиболее эффективны при очистке рудничных стоков из-за высокой степени очистки и возможности дальнейшего вовлечения в хозяйственный оборот металлов, содержащихся в сточных водах [76].

Рентабельность и эффективность технологий активной биологической деконтаминации была доказана их использованием на практике. В Нидерландах такая технология применяется для очистки стоков металлургической фабрики от цинка, кадмия и свинца [77]. Также успешно технологии активной биоочистки применяются в США и Великобритании.

Однако несмотря на простоту принципа, используемого в технологиях активной очистки кис-

лых сточных вод от тяжелых металлов с помощью СРБ, практическое применение подобных технологий сопряжено с целым рядом трудностей, которые обусловлены прежде всего физиологическими свойствами организмов, применяемых в системах очистки, и влиянием различных факторов среды на их активность.

Влияние различных факторов на работу активных биологических систем очистки

Большое количество работ посвящено исследованию различных аспектов функционирования активных систем биологической очистки: влиянию различных факторов среды на активность сульфидогенных микроорганизмов и созданию различных технологических схем, которые позволяют снизить эффект ингибирующих факторов [78, 79].

Основные факторы, которые влияют на активность сульфидогенных микроорганизмов в реакторах систем активной очистки, следующие (рис. 5): 1) воздействие на сульфидогенные микроорганизмы веществ, содержащихся в очищаемой воде; 2) воздействие на сульфидогенные микроорганизмы продуктов их метаболизма; 3) потребность в источнике углерода и доноре электронов и конкуренция за них с другими группами микроорганизмов.

Большинство ингибирующих факторов имеют значение именно при эксплуатации активных систем биологической очистки, так как в установках пассивной очистки происходит разбавление поступающих сточных вод и их нейтрализация. Кроме того, при пассивной очистке в среде постоянно присутствуют необходимые для сульфидогенеза органические вещества и водород благодаря активности гидролитиков и бродийщиков [79].

Таблица 2

Сравнительная характеристика пассивных и активных биологических систем очистки рудничных вод от сульфатов и металлов

Показатели процесса	Пассивные системы очистки	Активные системы очистки
Необходимая площадь для размещения систем очистки	Необходимы большие территории	Большие территории не требуются
Капитальные затраты	Низкие	Высокие
Эксплуатационные расходы и трудоемкость обслуживания	Низкие	Высокие
Возможность управления процессом	Отсутствует	Существует
Возможность выделения металлов для переработки	Отсутствует	Существует

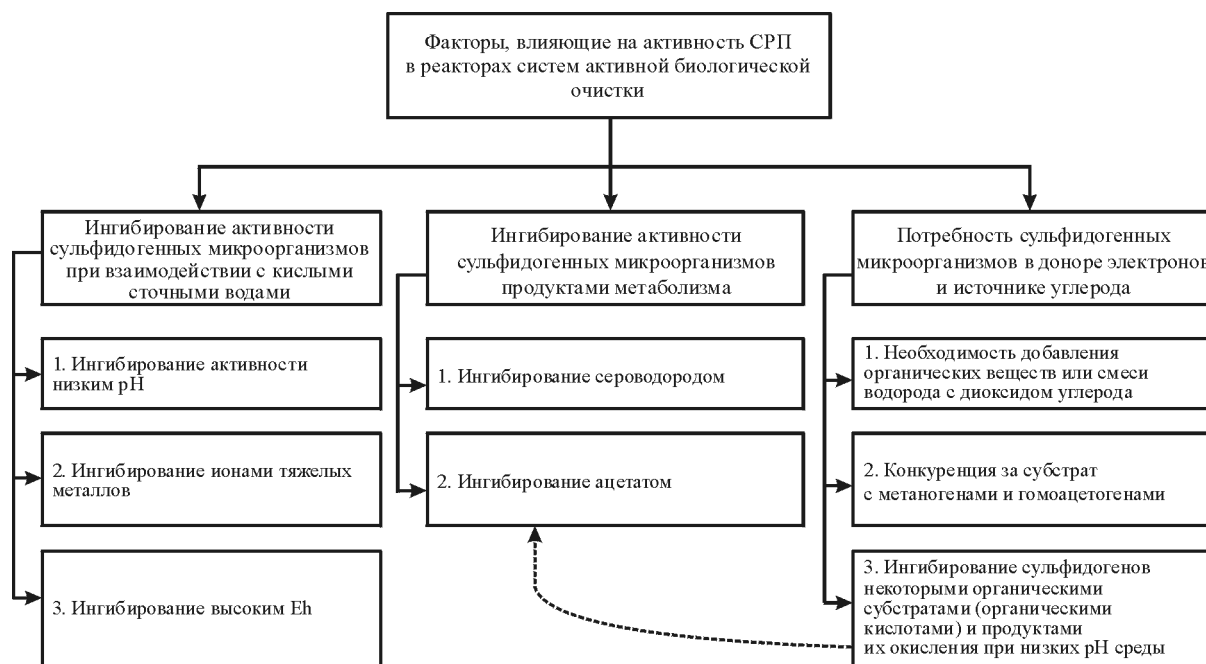


Рис. 5. Факторы, влияющие на активность сульфидогенных микроорганизмов в реакторах активной биологической очистки кислых рудничных вод

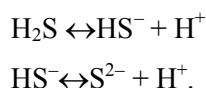
Большая часть известных сульфидогенных микроорганизмов является нейтрофилами, а большинство описанных ацидофильных сульфат-редукторов имеют оптимум pH в диапазоне значений 4—5 [80—82]. В то же время, pH кислых рудничных вод может достигать экстремально низких значений (ниже 2), что приводит к подавлению активности сульфидогенных микроорганизмов [83—86]. Кроме того, рудничные стоки обычно содержат высокие концентрации различных тяжелых металлов, которые в той или иной степени токсичны для всех живых организмов.

Микроорганизмы, обитающие в местах, где происходят процессы окисления сульфидных минералов, в том числе сульфатредукторы, как правило, устойчивы к достаточно высоким концентрациям различных металлов. Однако даже те концентрации металлов, которые не подавляют полностью активность микроорганизмов, как правило, значительно ее снижают. Кроме того, токсичное действие ионов металлов в среде может усиливаться при одновременном присутствии нескольких токсичных катионов. У СРБ описаны такие механизмы устойчивости к тяжелым металлам, как образование экзополимеров, которые связывают ионы металлов и снижают их токсичное воздействие на клетки микроорганизма [87]. При достаточной скорости сульфидогенеза в рамках проточного процесса возможно поддержание необходимого значения pH (благодаря восстановлению сульфата) и снижение

концентрации металлов до безопасного для микроорганизмов уровня. Однако параметры процесса в этом случае требуют постоянного контроля.

Другим немаловажным фактором среды, влияющим на активность сульфидогенных микроорганизмов, является окислительно-восстановительный потенциал среды (Eh). Для анаэробных сульфидогенных бактерий необходима восстановительная среда с отрицательным значением Eh. В то же время, известно, что Eh сточных вод может достигать высоких значений из-за присутствия кислорода и трехвалентного железа [88—90].

Наряду с экзогенными веществами, содержащимися в очищаемых водах, активность сульфидогенных микроорганизмов подавляется продуктами их собственного метаболизма. Отмечено, что образующийся сульфид токсичен для бактерий, причем его токсичность зависит не только от концентрации, но и от формы, в которой сульфид преимущественно находится в среде [91]. Наиболее токсичной формой считается сульфид водорода, так как его неполярная молекула может относительно легко проникать через клеточную мембрану в цитоплазму [92]. Сульфид водорода в растворе может находиться в ионной форме или в виде недиссоциированного сероводорода. Разные формы находятся в равновесии между собой:



При pH ниже 4 равновесие сдвигается в сторону образования сероводорода, поэтому низкие значения pH рудничных стоков обуславливают более высокую его токсичность для микроорганизмов. С другой стороны, при контакте с водами, содержащими большую концентрацию катионов металлов, сульфид осаждается, переходя в нерастворимую и практически нетоксичную форму. Несмотря на внимание, уделяемое вопросу токсичности сульфида при создании систем активной очистки сульфатных стоков, данные об устойчивости к нему сульфидогенных микроорганизмов и о технологических приемах, которые могли бы снизить токсичный эффект сульфида на микробиоту, практически отсутствуют. Проблемой является и эмиссия избыточного H_2S , непрореагировавшего с металлами, в реакторах активной очистки [92].

Предлагается ряд подходов с целью избежать ингибирования активности сульфидогенных микроорганизмов низким значением pH и ионами тяжелых металлов. Разные технические решения, как правило, направлены на то, чтобы избежать контакта кислых стоков, содержащих ионы металлов, с сульфидогенной микробиотой. Это достигается либо с помощью особой конструкции реактора [93], либо путем различных модификаций технологической схемы (рис. 6).

Предложены два основных пути модификации конструкции реакторов: использование реакторов с иммобилизованной биомассой и применение мембранных реакторов. Известно, что в реакторах с иммобилизованной биомассой, применяемых в различных биотехнологических процессах, микроорганизмы образуют биопленки на твердых

носителях. Это позволяет избежать вымывания биомассы из реакторов, а также повышает устойчивость микроорганизмов к различным неблагоприятным воздействиям. Показано, что в качестве носителей для сульфатредуцирующих микроорганизмов можно использовать различные субстраты: песок, опилки, щепу, керамические, стеклянные и пластиковые носители [94—98].

В ряде работ показано, что реакторы с иммобилизованной биомассой можно использовать для очистки вод с высокой концентрацией сульфата и металлов. Недостатком реакторов с иммобилизованной биомассой является трудность их использования для производства сульфидных концентратов: большая масса носителя может затруднить или даже сделать невозможным выделение сульфидов металлов для дальнейшей переработки. Еще одним препятствием к эффективной работе такого типа реакторов при очистке рудничных вод является засорение пористых носителей осадком сульфидов, что приводит к нарушению тока жидкости. В мембранных реакторах предполагается использование полупроницаемых мембран для разделения потока очищаемой жидкости и сульфидогенных микроорганизмов. Такие мембраны должны обеспечить проникновение в культуру сероводорода для осаждения металлов, но не допускать контакта клеток микроорганизмов с ионами металлов. Основным техническим недостатком мембранных реакторов является «зарастание» мембран осадком сульфидов металлов.

Таким образом, применение модифицированной конструкции реакторов сопряжено с рядом сложностей, не позволяющих использовать их

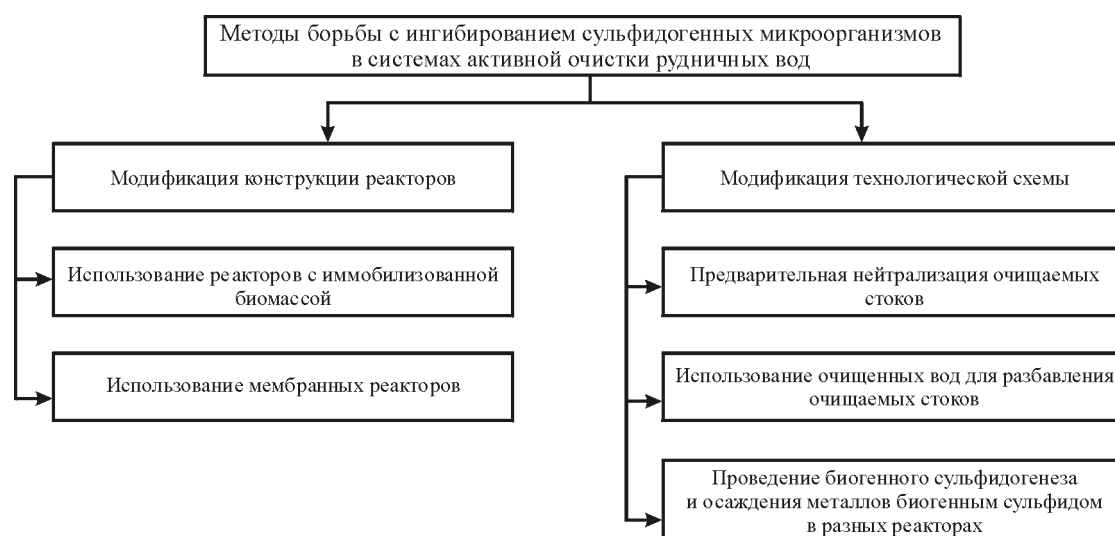


Рис. 6. Методы борьбы с ингибированием сульфидогенных микроорганизмов при активной биологической очистке кислых рудничных вод в присутствии факторов, перечисленных на рис. 5

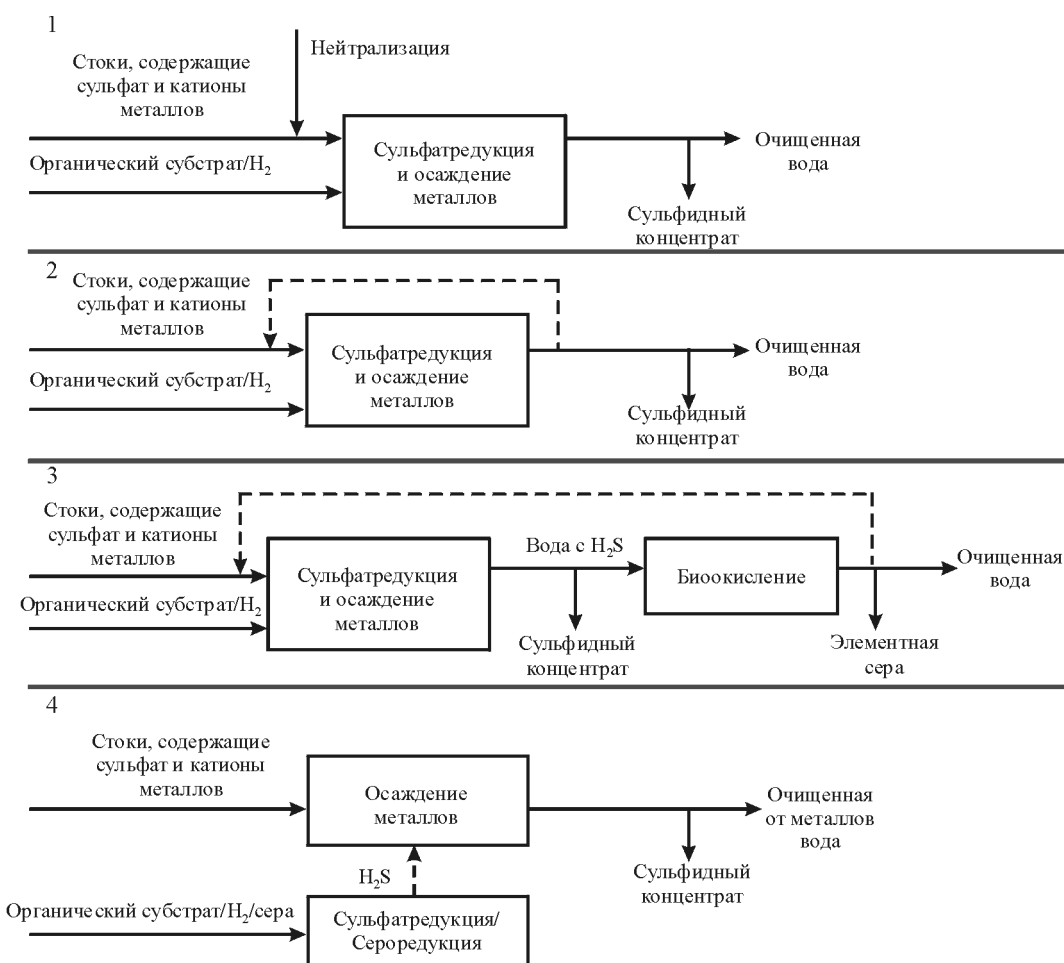


Рис. 7. Различные варианты (1—4) модификации технологической схемы активной биологической очистки кислых рудничных вод

преимущества на практике. С технологической точки зрения предпочтительным представляется применение различных модификаций технологических схем активной очистки (рис. 7.):

— предварительная нейтрализация сточных вод с осаждением части металлов; затем сток с более высоким рН направляется в реактор с СРБ [99, 100] (см. рис. 7,1);

— использование воды, очищенной от тяжелых металлов и сульфата, для разбавления поступающих на очистку стоков, что позволяет контролировать рН и содержание металлов в очищаемой воде в необходимых пределах (см. рис. 7, 2, 3) [43];

— использование двухстадийной технологической схемы: в отдельном реакторе выращиваются СРБ и образуется сероводород, который направляется в реактор для обработки сточных вод [44, 100] (см. рис. 7, 4).

В ряде исследований показано, что осаждение металлов сероводородом происходит активнее при контакте с клетками микроорганизмов,

чем при обработке раствора металлов сероводородом, так как клетки являются сайтами нуклеации при осаждении сульфидов металлов. В патенте [101] предложено использование двухстадийной схемы, где СРБ выращиваются в отдельном реакторе, а затем часть биомассы СРБ и среды, обогащенной сероводородом, направляется в реактор для обработки сточных вод.

Для решения проблемы эмиссии избыточного сероводорода из реакторов предлагается направлять его в отдельный аэрируемый реактор, где он подвергается биоокислению до элементарной серы [70, 93, 102] (см. рис. 7, 3).

Выбор конкретной технологической схемы зависит от характеристик обрабатываемой воды. Интересным примером практического применения являются технологии SULFATEQ™ и THIOTEQ™Metal компании Raques BV (см. рис. 7, 3 и 4) [103].

Данные технологии, основанные на схожих принципах, значительно различаются по своим характеристикам (табл. 3). THIOTEQ™Metal

позволяет очищать воды с намного более высокими концентрациями металла, чем SULFATEQ™ благодаря разделению процессов генерации сульфида и осаждения металлов. Особенностью процесса THIOTEQ™Metal является использование восстановления серы для генерации сульфида (см. рис. 7, 4).

Такая технология не позволяет одновременно очищать воду и от металлов, и от сульфатов, а также требует использования элементарной серы в качестве питательного вещества. Возможным путем совершенствования подобной технологической схемы могла бы быть комбинация двух описанных подходов (см. рис. 7, 3 и 4).

Таким образом, различные модификации технологической схемы активной биологической очистки рудничных вод от сульфатов и металлов позволяют применить эту технологию для обработки вод с очень низким рН и крайне высокими концентрациями токсичных металлов. Однако вве-

дение в технологическую схему различных дополнительных стадий несомненно приводит к усложнению и удорожанию технологии.

Для поддержания активности сульфидогенных микроорганизмов в реакторах систем активной очистки необходимо снабжать микробиоту источником электронов и углерода [104]. Большинство описанных сульфидогенов являются гетеротрофами, а рудничные стоки, как правило, не содержат высокие концентрации органических веществ. Поэтому для функционирования систем активной очистки необходимо постоянное внесение в очищаемые стоки органических субстратов. Наиболее выгодным с экономической точки зрения могло бы быть использование для этой цели органических отходов [105—107], но сульфидогены практически не способны метаболизировать высокомолекулярные соединения [44, 108]. В природе и в пассивных системах очистки (где субстратом являются органические отходы) сульфатредукто-

Таблица 3

Сравнительная характеристика технологий SULFATEQ™ и THIOTEQ™Metal [103] (варианты 3 и 4 на рис. 7, соответственно)

Стадия процесса, показатели	Технология SULFATEQ™	Технология THIOTEQ™Metal
рН обрабатываемых вод	2—8	0—10
Удаление тяжелых металлов	+	+
Допустимые концентрации тяжелых металлов в стоках	Менее 50 мг/л	От 50 до 5000 мг/л
Выделение металлов в виде товарного продукта	+	+
Очистка от сульфатов	+	—
Предварительная подготовка сточных вод	Разбавление стоков очищенной водой	—
Разделение стадий образования сероводорода и осаждения сульфидов металлов	—	+
Непосредственный контакт раствора, содержащего ионы металла, с клетками сульфидогенных микроорганизмов	+	—
Процесс генерации сульфида	Сульфатредукция	Восстановление серы
Стадия окисления избыточного сероводорода	Биоокисление в отдельном реакторе с получением элементарной серы	—
Потребность в питательных веществах	Необходимы органические питательные вещества, либо газовая смесь H ₂ с CO ₂	Необходимы органические питательные вещества, либо газовая смесь H ₂ с CO ₂ и элементарная сера

ры обычно используют различные продукты метаболизма других групп микроорганизмов (гидролитиков, бродильщиков). В активных системах очистки осуществление таких схем непосредственно в реакторах очистки невозможно из-за относительно короткого времени проведения процесса, поэтому в качестве питательных веществ приходится вносить различные низкомолекулярные соединения. В работах, касающихся функционирования реакторов активной биоочистки кислых сточных вод, предлагается использовать большое количество субстратов, подходящих для утилизации сульфидогенами: спирты (этанол, метанол, глицерин), сахара (сахароза, глюкоза), органические кислоты (формиат, ацетат, лактат) [109—115].

При выборе органического питательного вещества для сульфидогенных микроорганизмов необходимо руководствоваться также сведениями об углеродном метаболизме этих микроорганизмов, который обладает рядом особенностей, важных при их использовании в биотехнологических операциях [113, 116].

Органические кислоты могут быть токсичны для микроорганизмов при низких значениях pH. Так как молекулы карбоновых кислот при этих значениях pH диссоциируют слабо, они представляют собой неполярные структуры, способные проникать внутрь клеток через клеточные мембраны. При нейтральных значениях pH в цитоплазме молекулы карбоновых кислот диссоциируют, что приводит к снижению pH цитоплазмы. Поэтому использование в качестве субстрата органических кислот при очистке кислых стоков нежелательно. Многие сульфатредуцирующие бактерии не способны к полному окислению органических веществ, а превращают их в ацетат, являющийся продуктом их метаболизма. Однако не все сульфатредукторы способны активно утилизировать ацетат. При росте на некоторых субстратах (лактат, этанол) так же может происходить накопление ацетата в среде, что негативно влияет на активность сульфидогенеза [115, 117].

Некоторые компоненты могут служить субстратом не только для сульфидогенов, но и для метаногенов, всегда присутствующих в анаэробных реакторах; поэтому использование таких субстратов также нежелательно [118—121].

При попадании в воду избытка органики, которая не окисляется в процессе сульфидогенеза, происходит загрязнение воды уже органическими веществами. Поэтому при добавлении в воду органических субстратов необходимо их точное дозирование, что на практике не всегда возможно [43].

Альтернативой использованию органических питательных веществ является применение газовых смесей водорода и оксидов углерода (синтез-газ) [44]. Они могут быть получены из природного газа путем паровой конверсии метана. Газовые смеси в качестве питательного субстрата для сульфидогенных микроорганизмов обладают рядом преимуществ перед органическими веществами:

- их стоимость сравнительно невысока;
- водород является термодинамически наиболее выгодным субстратом и может использоваться большим числом сульфидогенов;
- окисление водорода не приводит к накоплению в среде токсичных продуктов метаболизма (ацетата);
- сульфатредукторы, как правило, активнее используют водород, чем метаногены, поэтому его применение в реакторах создает благоприятные условия именно для сульфидогенов.

Применение в системах очистки газовых смесей требует более сложного оборудования и соблюдения строгих мер безопасности, но благодаря своим преимуществам перед органическими субстратами синтез-газ уже активно используется в промышленных установках.

Возможные пути совершенствования активных биотехнологий

Технологии активной биологической очистки кислых сточных вод, основанные на использовании СРБ, являются наиболее продвинутыми (по сравнению с технологиями химической и пассивной биологической обработки) благодаря высокой эффективности очистки и возможности выделения металлов, содержащихся в сточных водах, в виде товарного продукта (обогащенного концентрата сульфидов металлов). Трудности применения таких технологий связаны прежде всего с физиологическими свойствами используемых микроорганизмов. Ингибирование СРБ в реакторах биологической очистки, как было показано в предыдущем разделе обзора, приводит к необходимости применения различных модификаций схемы очистки, что удорожает и усложняет технологию.

В связи с этим изучение разнообразия СРБ и поиск их представителей, устойчивых к неблагоприятным факторам, могло бы послужить основой для совершенствования существующих биотехнологических подходов.

До недавнего времени ацидофильные СРБ не были выделены в виде чистых культур несмотря на то, что было известно, что процесс сульфатре-

дукции активно протекает в анаэробных осадках на дне водоемов с кислой водной средой, в том числе загрязненных кислыми металлургическими стоками (рН от 2 до 5) [122—124]. Первое достоверное описание вида ацидофильной СРБ *Desulfosporosinus acidiphilus* относится к 2010 г. [125]. Его типовой штамм способен расти в диапазоне рН от 3,6 до 5,5. В настоящее время благодаря микробиологическим и молекулярно-экологическим исследованиям сведения о разнообразии ацидофильных СРБ и их физиологических свойствах значительно расширились [25, 33, 126, 127]. Показано, что микроорганизмы, филогенетически близкие к *D. acidiphilus*, повсеместно распространены в водоемах с низким рН и высокой концентрацией металлов. Выделены штаммы, физиологически активные при рН=1. Молекуляр-

но-биологическими методами продемонстрировано присутствие в донных осадках кислых сточных вод микроорганизмов, филогенетически близких к *Desulfosporosinus* sp., *Desulfotomaculum* sp., *Desulfitobacterium* sp., *Thermodesulfobium* sp., *Syntrophobacter* sp., *Desulfurella* sp. и *Desulfovibrio* sp. [33, 128, 129]. Кроме того, имеются данные об обнаружении ацидофильных представителей рода *Desulfovibrio* с оптимальным для роста рН около 3,5, активных при рН 2 [128]. Большое внимание уделяется исследованию устойчивости СРБ к ионам тяжелых металлов [129]. Показано, что эта устойчивость штаммов сульфатредукторов, выделенных из осадков кислых сточных вод, на несколько порядков превышает устойчивость штаммов, выделенных из других источников (табл. 4).

Таблица 4

Устойчивость сульфидогенных микроорганизмов к тяжелым металлам

Штамм	Источник выделения	Металл, мг/л						Ссылка
		Cu	Zn	Ni	Pb	Cd	Cr	
Смешанная культура	Городская канализация	6	25	13	25	6	25	[44]
Смешанная культура	Городская канализация	4	40	10	80	4	60	[44]
<i>Desulfovibrio vulgaris</i> (ATCC 29579)	Почва	4	20	8,5	–	–	45	[130]
Смешанная культура	Инокулят для реактора очистки сточных вод	64	65	59	–	112	–	[44]
<i>Desulfotomaculum</i> sp. (DF-1)	Ветланд	–	–	100	–	–	–	[44]
<i>Desulfovibrio desulfuricans</i> G20	Нефтяная шахта	0,8	0,8	–	1	–	–	[131]
<i>Desulfomicrobium</i> sp. KN	Сточные воды обогатительной фабрики	400	–	–	–	–	–	[36]
<i>Desulfovibrio</i> sp. R2	Сточные воды предприятия по производству подшипников	800	–	–	–	–	–	[36]
<i>Desulfovibrio</i> sp. A2	Сточные воды металлургического предприятия	450	–	–	–	–	–	[36]
<i>Desulfovibrio</i> sp. A4	Сточные воды металлургического предприятия	325	–	–	–	–	–	[36]
<i>Desulfosporosinus</i> sp. DB	Осадки хвостохранилищ	5000	–	–	–	–	–	[36]
<i>Desulfosporosinus</i> sp. OT	Сточные воды обогатительной фабрики	15000	–	–	–	–	–	[36]

Примечание: (–) означает, что действие данного металла не исследовали.

Таким образом, имеющиеся в научной литературе данные указывают на распространенность и большое разнообразие ацидофильных СРБ со свойствами, необходимыми для создания биотехнологических процессов на их основе.

Исследования новых ацидофильных СРБ, устойчивых к высоким концентрациям металлов, могут быть полезны для разработки технологий очистки кислых сточных вод, так как обнаруженные новые штаммы могут обладать более ценными для биотехнологии свойствами. Все штаммы СРБ, устойчивые к низким значениям pH и высоким концентрациям металлов, выделены из осадков, загрязненных тяжелыми металлами и из отходов металлургических производств. Поэтому исследование микробных сообществ кислых сточных вод хранилищ отходов металлургии, в том числе с помощью современных геномных и метагеномных подходов, может привести к обнаружению штаммов СРБ с требуемыми свойствами. Применение таких штаммов в биотехнологических процессах очистки позволит разработать более простую и дешевую по сравнению с известными технологическую схему активной биологической очистки сточных вод. Рентабельность такой технологической схемы должна возрасти благодаря возможности исключить этапы предварительной водоподготовки и/или разделения процессов сульфидогенеза и осаждения металлов.

Работа по подготовке обзора выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014—2020 годы» (ГК №14.604.21.0108 (RFMEFI60414X0108)).

Получено 14.05.15

ЛИТЕРАТУРА

1. *Брондер Л.* Горно-металлургическая компания «Норильский никель» (влияние на окружающую среду и здоровье людей) / Л. Брондер, А. Никитин, К.В. Йоргенсен, И. Кудрик, А. Солохина, Е. Веревкина, В. Никифоров. — Осло: Bellona Foundation, 2010. — 74 с.
2. *Lottermoser, B.G.* Mine Wastes: second edition. — Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. — 304 p. — ISBN-10 3-540-48629-1.
3. *Марченко Н.В.* Металлургия тяжелых цветных металлов / Н.В. Марченко, Е.П. Вершинина, Э.М. Гильдебрандт. — Красноярск: ИПК СФУ, 2009. ISBN 978-5-7638-1776-8.
4. The World Copper Fact Book. — Lisbon: International Copper Study Group, 2013. <http://copperalliance.org/wordpress/wp-content/uploads/2012/01/2013-World-Copper-Fact-book.pdf>
5. Copper: Technology and Competitiveness / U.S. Congress, Office of Technology Assessment. — Washington, DC: U.S. Government Printing Office, 1988. — 273 p.
6. Review and outlook for Copper, Nickel, Lead and Zinc: Don Smale. — Geneva: UNCTAD, 2013. http://unctad.org/meetings/en/Presentation/SUC_MYEM2013_20032013_Don%20SMALE.pdf
7. *Riekkola-Vanhanen, M.* Finnish expert report on best available techniques in copper production and by-production of precious metals. — Helsinki: Finnish Environment Institute, 1999. — 72 p. ISBN-952-11-0506-2.
8. *Wei, X.* Minerals and Mine Drainage / X. Wei, F. A. Wolfe // Water Environ. Res. — 2013. — V. 33. — P. 1515—1547.
9. *Dudeny, A.W.L.* Management of waste and wastewater from mineral industry processes, especially leaching of sulphide resources: state of the art / A. W. L. Dudeny, B. K. C. Chan, S. Bouzalakos, J. L. Huisman // Int. J. Mining, Reclam. Environ. — 2013. — V. 27. — Is. 1. — P. 2—37.
10. *Орехова Н.Н.* Эколого-экономические аспекты комплексной переработки гидроминерального сырья / Н.Н. Орехова, И.В. Шадрюнова // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2014. — № 1. — С. 116—179.
11. *Бурдзиева О.Г.* Эколого-экономические аспекты хранения отходов горного производства / О. Г. Бурдзиева, Е. В. Шевченко // ГИАБ. — 2010. — №8. — С. 37—42.
12. *Arranz-Gonzalez, J.C.* Geochemistry and mineralogy of surface pyritic tailings impoundments at two mining sites of the Iberian Pyrite Belt (SW Spain) / J.C. Arranz Gonzalez, V.C. Rivero, I.I. Campana // Environ. Earth Sci. — 2012. — V. 65. — P. 669—680.
13. *Котельникова А.Л.* Петрология, геохимия о подвижных формах тяжелых металлов медеплавильных шлаков // Ежегодник Тр. ИГУУрОРАН. — 2012. — В. 159. — С. 96—98.
14. *Nordstrom, D. K.* Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California / D.K. Nordstrom., C.N. Alpers // PNAS. — 1999. — V. 96. — P. 3455—3462.
15. *Edwards, K.J.* Geochemical and biological aspects of sulfide mineral dissolution: lessons from Iron Mountain, California / K. J. Edwards, P. L. Bond, G. K. Druschel, M. M. McGuire, R. J. Hamers, J. F. Banfield // Chem. Geol. — 2000. — V. 169. — P. 383—397.
16. *Heinzel, E.* Bacterial diversity in a mine water treatment plant / E. Heinzel, S. Hedrich, E. Janneck, F. Glombitza, J. Seifert, M. Schlomann // Appl. Environ. Microbiol. — 2009. — V. 75. — N 3. — P. 858—861.
17. *Gonzalez-Toril, E.* Geomicrobiology of La Zarza-Perrunal Acid Mine Effluent (Iberian Pyritic Belt, Spain) / E. Gonzalez-Toril, A. Aguilera, V. Souza-Egipsy, E. L. Pamo, J. S. Espania, R. Amils // Appl. Environ. Microbiol. — 2011. — V. 77. — N 8. — P. 2685—2694.
18. *Johnson, D.B.* Isolation and phylogenetic characterization of acidophilic microorganisms indigenous to acidic drainage

- waters at an abandoned Norwegian copper mine / D. B. Johnson, S. Rolfe, K. B. Hallberg, E. Iversen // *Environ. Microbiol.* — 2011. — V. 3. — N 10. — P. 630—637.
19. *Hallberg, K.B.* Macroscopic Streamer Growths in Acidic, Metal-Rich Mine Waters in North Wales Consist of Novel and Remarkably Simple Bacterial Communities / K. B. Hallberg, K. Coupland, S. Kimura, D. B. Johnson // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2006. — V. 72. — N 3. — P. 2022—2030.
 20. *Baker, B.J.* Microbial communities in acid mine drainage / B. J. Baker, J. F. Banfield // *FEMS Microbiol. Ecol.* — 2003. — V. 44. — P. 139—152.
 21. *Gonzalez-Toril, E.* Microbial Ecology of an Extreme Acidic Environment, the Tinto River / E. Gonzalez-Toril, E. Llobet-Brossa, E. O. Casamayor, R. Amann, R. Amils // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2003. — V. 69. — N 8. — P. 4853—4865.
 22. *Xie, X.* Microbial populations in acid mineral bioleaching systems of Tong Shankou Copper Mine, China / X. Xie, S. Xiao, Z. He, J. Liu, G. Qiu // *J. Appl. Microbiol.* — 2007. — V. 103. — P. 1227—1238.
 23. *Kock, D.* Quantitative Microbial Community Analysis of Three Different Sulfidic Mine Tailing Dumps Generating Acid Mine Drainage / D. Kock, A. Schippers // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2008. — V. 74. — N 16. — P. 5211—5219.
 24. *Mohapatra, B.R.* Tracking the prokaryotic diversity in acid mine drainage-contaminated environments: A review of molecular methods / B. R. Mohapatra, W. D. Gould, O. Dinardo, D. W. Koren // *Minerals Eng.* — 2011. — V. 24. — P. 709—718.
 25. *Sánchez-Andrea, I.* Quantification of Tinto River Sediment Microbial Communities: Importance of Sulfate-Reducing Bacteria and Their Role in Attenuating Acid Mine Drainage / I. Sánchez-Andrea, K. Knittel, R. Amann, R. Amils, J. L. Sanza // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2012. — V. 78. — N 13. — P. 4638—4645.
 26. *Elliott, P.* Growth of sulfate-reducing bacteria under acidic conditions in an upflow anaerobic bioreactor as a treatment system for acid mine drainage / P. Elliott, S. Ragusa, D. Catchside // *Water Res.* — 1998. — V. 32. — N 12. — P. 3724—3730.
 27. *Brantner, J.S.* Depth-dependent geochemical and microbiological gradients in Fe(III) deposits resulting from coal mine-derived acid mine drainage [Electronic resource] / J. S. Brantner, Z. J. Haake, J. E. Burwick, C. M. Menge, S. T. Hotchkiss, J. M. Senko // *Front. Microbiol.* — 2014 — V. 5. Article 215. doi: 10.3389/fmicb.2014.00215
 28. *Lu, S.* Ecophysiology of Fe-Cycling Bacteria in Acidic Sediments / S. Lu, S. Gischkat, M. Reiche, D. M. Akob, K. B. Hallberg, K. Kusel // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2010. — V. 76. — N 24. — P. 8174—8183.
 29. *Johnson, D.B.* Uncovering a Microbial Enigma: Isolation and Characterization of the Streamer-Generating, Iron-Oxidizing, Acidophilic Bacterium “*Ferrovum myxofaciens*” / D. B. Johnson, K. B. Hallberg, S. Hedrich // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2014. — V. 80. — N 2. — P. 672—680.
 30. *Fabisch, M.* Surprising abundance of Gallionella-related iron oxidizers in creek sediments at pH 4.4 or at high heavy metal concentrations / M. Fabisch, F. Beulig, D. M. Akob, K. Kusel // *Front. Microbiol.* — 2013. — V. 4. Article 390. doi: 10.3389/fmicb.2013.00390
 31. *Winch, S.* Identification of sulfate-reducing bacteria in methylmercury contaminated mine tailings by analysis of SSURma genes / S. Winch, H. J. Mills, J. E. Kostka, D. Fortin, D. R. S. Lean // *FEMS Microbiol. Ecol.* — 2009. — V. 68. — P. 94—107.
 32. *Bond, P.L.* Phylogeny of microorganisms populating a thick, subaerial, predominantly lithotrophic biofilm at an extreme acid mine drainage site / P. L. Bond, S. P. Smriga, J. F. Banfield // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2000. — V. 66. — N 9. — P. 3842—3849.
 33. *Sánchez-Andrea, I.* Microbial Diversity in Anaerobic Sediments at Rio Tinto, a Naturally Acidic Environment with a High Heavy Metal Content / I. Sánchez-Andrea, N. Rodriguez, R. Amils, J. L. Sanz // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2011. — V. 77. — Is. 17. — P. 6085—6060.
 34. *Буторова О.П.* Образование сульфидов меди *Desulfovibrio* sp. R2 в оптимальных температурных условиях / О. П. Буторова, А. В. Козлова, А. Л. Герасимчук // *Вест. Томского гос. уни-та. Биология.* — 2010. — № 2 (10). — С. 19—28.
 35. *Labrenz, M.* Formation of sphalerite (ZnS) deposits in natural biofilms of sulfate-reducing bacteria / M. Labrenz, G.K. Druschel, T. Thomsen-Ebert, B. Gilbert, S. A. Welch, K.M. Kemner, G.A. Logan, R.E. Summons, G. DeStasio, P.L. Bond, B. Lai, S. D. Kelly, J. F. Banfield // *Science.* — 2000. — V. 290. — Is. 5497. — P. 1744—1747.
 36. *Иккерт О.П.* Осаждение меди сульфидогенной бактерией *Desulfosporosinus* sp. DB, выделенной из отходов добычи золота в Кузбассе / О. П. Иккерт, А. Л. Герасимчук, Ю. А. Франк // *Проб. регион. экол.* 2012. — № 5. — С. 152—156.
 37. *Grampa, J.P.* Formation of Covellite (CuS) Under Biological Sulfate-Reducing Conditions / J. P. Grampa, K. Sasaki, J. M. Bigham, O. V. Karnachuk, O. H. Tuovinen // *Geomicrobiol. J.* — 2006. — V. 23. — Is. 8. — P. 613—619.
 38. *Druschel, G.K.* Acid mine drainage biogeochemistry at Iron Mountain, California / G. K. Druschel, B. J. Baker, T. H. Gihring, J. F. Banfield // *Geochem. Trans.* — 2004. — V. 5. — N 2. — P. 13—32.
 39. *Lynch, S.F.L.* Environmental Risk of Metal Mining Contaminated River Bank Sediment at Redox-Transitional Zones / S. F. L. Lynch, L. C. Batty, P. Byrne // *Minerals.* — 2014. — V. 4. — P. 52—73.
 40. *Shimmield, T., Samar, P.* Deepsea tailings placement, environmental impact assessment and regulation, Papua New Guinea: XXVII International Mineral Processing Congress (IMPC 2014). — Santiago: Gecamin, 2014. — P. 72—82.
 41. *Miki, H., Hirajima, T., Yuniati, M.D., Saaki, K.* Suppression of pyrite and arsenopyrite oxidation by silica coating. Electrochemical aspects and the mechanism: XXVII International Mineral Processing Congress (IMPC 2014). — Santiago: Gecamin, 2014. — P. 102—110.

42. Zhang, H., Feng, Q., An, D.: A study of geopolymerization of mine tailings as construction materials: XXVII International Mineral Processing Congress (IMPC 2014). — Santiago: Gecamin, 2014. — P. 102—110.
43. Johnson, D.B. Acid mine drainage remediation options: a review / D. B. Johnson, K. B. Hallberg // *Sci. Total Environ.* — 2005. — V. 338. — Is. 1—2. — P. 3—14.
44. Kaksonen, A.H. Sulfate Reduction Based Bioprocesses for the Treatment of Acid Mine Drainage and the Recovery of Metals / A. H. Kaksonen, J. A. Puhakka // *Eng. Life Sci.* — 2007. — V. 7. — P. 541—556.
45. Luptakova, A. Application of physical-chemical and biological-chemical methods for heavy metals removal from acid mine drainage / A. Luptakova, S. Ubaldini, E. Macingova, P. Fornari, V. Giuliano // *Proc. Biochem.* — 2012. — V. 47. — Is. 11. — P. 1633—1639.
46. Chen, T. Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage / T. Chen, B. Yan, C. Lei, X. Xiao // *Hydrometallurgy.* — 2014. — V. 147—148. — P. 112—119.
47. Silva, A.M. Mine water treatment with limestone for sulfate removal / A. M. Silva, R. M. F. Lima, V. A. Leao // *J. Hazardous Mater.* 2012. — V. 221—222. — P. 45—55.
48. Alcolea, A. Heavy metal removal of intermittent acid mine drainage with an open limestone channel / A. Alcolea, M. Va'zquez, A. Caparro's, I. Ibarra, C. Garcia, R. Linares, R. Rodriguez // *Minerals Eng.* — 2012. — V. 26. — P. 86—98.
49. Баюрова Ю.Л. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач / Ю.Л. Баюрова, Д. П. Нестеров, Е. А. Корнева, А. В. Светлов, Д. В. Макаров, В. А. Маслобоев // *Вестник МГТУ.* — 2013. — Т. 16. — № 3. — С. 536—541.
50. Решетников Ю.В. Исследование и обоснование технологии очистки стоков производств цинка от ионов тяжелых цветных металлов / Ю.В. Решетников, П.А. Козлов, А.В. Затонский, В.Л. Кубасов, А.М. Панышин // *Цветные металлы.* — 2010. — № 5. — С. 54—58.
51. Gazea, B. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage / B. Gazea, K. Adam, A. Kontopoulos // *Minerals Eng.* — 1996. — V. 9. — Is. 1—3. — P. 23—42.
52. Петровская Н.И. Брикетирование шламов станций нейтрализации с целью использования их в качестве флюсов / Н.И. Петровская, А.В. Колтунов, А.В. Горбунов // *Изв. высших учебных заведений. Горный журнал.* — 2000. — № 4. — С. 132—136.
53. Taita, S. Removal of sulfate from high-strength wastewater by crystallisation / S. Taita, W. P. Clarke, J. Kellera, D. J. Batstone // *Water Res.* — 2014. — V. 43. — Is. 3. — P. 762—772.
54. Benatta, C.T. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation / C. T. Benatta, C. R. G. Tavarea, E. Lenzi // *J. Environ. Managem.* — 2009. — V. 91. — Is. 1. — P. 504—511.
55. Ким М.П., Молодчик Г.В., Агапов А.Е., Азимов Б.В., Навитный А.М. Способ очистки сточных вод от сульфат-ионов // Патент РФ 2323164, C02F 1/66 1/62, 103/16. 2008.
56. Swanepoel, H. Sulphate removal from industrial effluents through barium sulphate precipitation // *Dissertation of Master of Engineering in Chemical Engineering.* — Mahikeng. — 2011. — 208 p.
57. Lewis, A.E. Review of metal sulphide precipitation // *Hydrometallurgy.* — 2010. — V. 104. — P. 222—234.
58. Madzivire, G. Fate of sulphate removed during the treatment of circumneutral mine water and acid mine drainage with coal fly ash: Modelling and experimental approach / G. Madzivire, W.M. Gitari, V.R.K. Vadapalli, T.V. Ojumu, L.F. Petrik // *Minerals Eng.* — 2011. — V. 25. — Is. 13. — P. 1467—1477.
59. Name, T. Remediation of acid mine drainage using metallurgical slags / T. Name, C. Sheridan // *Minerals Eng.* — 2014. — V. 64. — P. 15—22.
60. Sheoran, A.S. Bioremediation of acid-rock drainage by sulphate-reducing prokaryotes: A review / A.S. Sheoran, V. Sheoran, R.P. Choudhary // *Minerals Eng.* — 2010. — V. 23. — N 14. — P. 1073—1100.
61. Чантурия В.А. Гальванохимическая обработка воды: теория процесса, оборудование и практика использования для удаления примесей / В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин // *Электрон. обработка мат.* — 2004. — № 2. — С. 67—81.
62. Mohana, D. Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite — A low cost sorbent / D. Mohana, S. Chandra // *J. Hazardous Mat.* — 2006. — V. 137. — Is. 3. — P. 1545—1553.
63. Barakat, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // *Arab. J. Chem.* — 2014. — V. 4. — P. 361—377.
64. Riosa C.A. Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites / C. A. Riosa, C. D. Williams C. L. Roberts // *J. Hazardous Mat.* — 2008. — V. 156. — Is. 1—3. — P. 23—35.
65. Mack, C. Membrane bioreactors for metal recovery from wastewater: A review / C. Mack, J. E. Burgess, J. R. Duncan // *Water SA.* — 2004. — V. 30. — P. 521—532.
66. Cohen, R.R.H. Use of microbes for cost reduction of metal removal from metals and mining industry waste streams // *J. Cleaner Prod.* — 2006. — V. 14. — Is. 12—13. — P. 1146—1157.
67. Das, B.K. Occurrence and role of algae and fungi in acid mine drainage environment with special reference to metals and sulfate immobilization / B. K. Das, A. Roy, M. Koschorreck, S. M. Mandal, K. Wendt-Potthoff, J. Bhattacharya // *Water Research.* — 2009. — V. 44. — Is. 4. — P. 883—894.
68. Hao, T. A review of biological sulfate conversions in wastewater treatment / T. Hao, P. Xiang, H.R. Mackey, K. Chi, H. Luc, H. Chuia, M.C.M. van Loosdrecht, G.-H. Chen // *Water Res.* — 2009. — V. 65. — P. 1—21.
69. Nicomrata, D. Bacterial phylogenetic diversity in a constructed wetland system treating acid coal mine drainage / D. Nicomrata, W. A. Dick, M. Dopson, O. H. Tuovinen // *Soil Biol. Biochem.* — 2008. — V. 40. — Is. 2. — P. 312—321.
70. Danna, A.L. Investigation and optimization of a passively operated compost-based system for remediation of acidic, highly iron- and sulfate-rich industrial waste water / A. L.

- Danna, R. S. Cooper, J. P. Bowman // *Water Res.* — 2009. — V. 43. — Is. 8. — P. 2302—2316.
71. Porter, C.M. Ecosystem functions within a mine drainage passive treatment system / C. M. Porter, R. W. Nairn // *Ecol. Eng.* — 2008. — V. 32. — Is. 4. — P. 337—346.
72. Guy, R. Role of sulfur-reducing bacteria in a wetland system treating acid mine drainage / R. Guy, J. Krohn, B. Stuart, C. Socotch // *Sci. Total Environ.* — 2008. — V. 394. — Is. 2—3. — P. 222—229.
73. Sheoran, A.S. Heavy metal removal mechanism of acid mine drainage in wetlands: A critical review / A.S. Sheoran, V. Sheoran // *Miner. Eng.* — 2006. — V. 19. — Is. 2. — P. 105—116.
74. Singh, R. Removal of sulphate, COD and Cr(VI) in simulated and real wastewater by sulphate reducing bacteria enrichment in small bioreactor and FTIR study / R. Singh, A. Kumara, A. Kirroli, R. Kumar, N. Yadava, N. R. Bishnoi, R. K. Lohchab // *Biores. Technol.* — 2011. — V. 102. — Is. 2. — P. 677—682.
75. Rose, A.W. *Advances in Passive Treatment of Coal Mine Drainage 1998—2009*. 2009. <http://acidrainage.com/>
76. *Biotechnology for Metal bearing materials in Europe-Publishable Activity Report*. Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), 2008. <http://biomine.brgm.fr>
77. Buisman, C.J.N., Vellinga, S.H.J., Janssen, G.H.R., Dijkman, H. *Biological sulfide production for metal recovery: TMS CONGRESS*. — San Diego, California U.S.A, 1999.
78. Zhao, F. Factors affecting the performance of microbial fuel cells for sulfur pollutants removal / F. Zhao, N. Rahunen, J. R. Varcoe, A. J. Roberts, C. Avignone-Rossa, A. E. Thumser, R. C. T. Slade // *Biosens. Bioelectron.* — 2009. — V. 24. — N 7. — P. 1931—1936.
79. Chen, Y. Inhibition of anaerobic digestion process: A review / Y. Chen, J. J. Cheng, K. S. Creamer // *Biores. Technol.* — 2008. — V. 99. — N 10. — P. 4044—4064.
80. Barton, L.L. *Biochemistry Physiology and Biotechnology of Sulfate-Reducing Bacteria* / L. L. Barton, G. D. Fauque // *Adv. Appl. Microbiol.* — 2009. — V. 68. — P. 41—98.
81. Gibson, G.R. Physiology and ecology of the sulphate-reducing bacteria // *J. Appl. Bacteriol.* — 1990. — V. 69. — P. 769—797.
82. Muyzer, G. The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria / G. Muyzer, A. J. M. Stams // *Nature Rev. Microbiol.* — 2008. — V. 6. — P. 441—454.
83. Kieu, H.T.Q. Heavy metal removal in anaerobic semi-continuous stirred tank reactors by a consortium of sulfate-reducing bacteria / H.T.Q. Kieu, E. Müller, H. Horn // *Water Res.* — 2011. — V. 45. — Is. 13. — P. 3863—3870.
84. Kikot, P. Study of the effect of pH and dissolved heavy metals on the growth of sulfate-reducing bacteria by a fractional factorial design / P. Kikot, M. Viera, C. Mignone, E. Donati // *Hydrometallurgy*. — 2010. — V. 104. — Is. 3—4. — P. 494—500.
85. Bai, H. Bioremediation of copper-containing wastewater by sulfate reducing bacteria coupled with iron / H. Bai, Y. Kang, H. Quana, Y. Ha, J. Sun, Y. Feng // *J. Environ. Managem.* — 2013. — V. 129. — P. 350—356.
86. Nancucheo, I. Selective removal of transition metals from acidic mine waters by novel consortia of acidophilic sulfidogenic bacteria / I. Nancucheo, D. B. Johnson // *Microb. Biotechnol.* — 2012. — V. 5. — N 1. — P. 34—44.
87. Bridge, A.M.T. Extracellular metal-binding activity of the sulphate-reducing bacterium *Desulfococcus multivorans* / A.M.T. Bridge, C. White, G. M. Gadd // *Microbiology*. — 1999. — V. 145. — P. 2987—2995.
88. Dolla, A. Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria / A. Dolla, M. Fournier, Z. Dermoun // *J. Biotechnol.* — 2006. — V. 126. — N 1. — P. 87—100.
89. Zhang, J. Biological sulfate reduction in the acidogenic phase of anaerobic digestion under dissimilatory Fe (III) — Reducing conditions / J. Zhang, Y. Zhang, J. Chang, X. Quan, Q. Li // *Water Res.* — 2013. — V. 47. — P. 2033—2040.
90. Cao, J. Effect of Fe(III) on the biotreatment of bioleaching solutions using sulfate-reducing bacteria / J. Cao, Y. Li, G. Zhang, C. Yang, X. Cao // *Int. J. Mineral Proc.* — 2013. — V. 125. — P. 27—33.
91. McCartney, D.M. Sulfide inhibition of anaerobic degradation of lactate and acetate / D.M. McCartney, J.A. Oleszkiewicz // *Water Res.* — 1991. — V. 25. — N 2. — P. 203—209.
92. Sa'nchez-Andrea, I. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage / I. Sa'nchez-Andrea, J. L. Sanza, M. F. M. Bijmans, A. J. M. Stams // *J. Hazardous Mat.* — 2014. — V. 269. — P. 98—109.
93. Bekmezci, O.K. Sulfidogenic biotreatment of synthetic acid mine drainage and sulfide oxidation in anaerobic baffled reactor / O. K. Bekmezci, D. Ucar, A. H. Kaksonen, E. Sahinkaya // *J. Hazardous Mat.* — 2011. — V. 189. — P. 670—676.
94. Silva, J. A Evaluation of support materials for the immobilization of sulfate-reducing bacteria and methanogenic archaea / J. Silva, J.S. Hirasawa, M.B. Varesche, E. Foresti, M. Zaiat // *Anaerobe*. — 2006. — V. 12. — N 2. — P. 93—98.
95. Jong, T. Microbial sulfate reduction under sequentially acidic conditions in an upflow anaerobic packed bed bioreactor / T. Jong, D. L. Parry // *Water Res.* — 2006. — V. 40. — N 14. — P. 2561—2571.
96. Mohan, S.V. Bioaugmentation of an anaerobic sequencing batch biofilm reactor (AnSBBR) with immobilized sulphate reducing bacteria (SRB) for the treatment of sulphate bearing chemical wastewater / S. V. Mohan, N. C. Rao, K. K. Prasad, P. N. Sarma // *Proc. Biochem.* — 2005. — V. 40. — Is. 2. — P. 2849—2857.
97. Kuo, W.-C. Biological pre-treatment of wastewater containing sulfate using anaerobic immobilized cells / W.-C. Kuo, T.-Y. Shu // *J. Hazardous Mat.* — 2004. — V. 113. — Is. 1—3. — P. 147—155.
98. Viggì, C.C. Biotreatment and bioassessment of heavy metal removal by sulphate reducing bacteria in fixed bed reactors / C. C. Viggì, F. Pagnanelli, A. Cibati, D. Uccelletti, C. Palleschi, L. Toro // *Water Res.* — 2010. — V. 44. — Is. 1. — P. 151—158.

99. *Saritpongteeraka, K.* Effects of pH adjustment by parawood ash and effluent recycle ratio on the performance of anaerobic baffled reactors treating high sulfate wastewater / K. Saritpongteeraka, S. Chairapat // *Biores. Technol.* — 2008. — V. 99. — Is. 18. — P. 8987—8994.
100. *Uca, D.* Sequential precipitation of Cu and Fe using a three-stage sulfidogenic fluidized-bed reactor system / D. Uca, O. K. Bekmezci, A. H. Kaksonen, E. Sahinka // *Minerals Eng.* — 2011. — V. 24. — Is. 11. — P. 1100—1105.
101. *Шугина Г.А.* Методы очистки кислых сточных вод от сульфатов и металлов // Патент РФ 97100483/25, C02F3/00. 1998.
102. *Brahmacharimayum, B.* Sulfate bioreduction and elemental sulfur formation in a packed bed reactor / B. Brahmacharimayum, P. K. Ghosh // *J. Environ. Chem. Eng.* — 2014. — V. 2. — Is. 3. — P. 1287—1293.
103. <http://en.paques.nl/products/other/sulfateq>
104. *Choudhary, R.P.* Performance of single substrate in sulphate reducing bioreactor for the treatment of acid mine drainage / R. P. Choudhary, A. S. Sheoran // *Minerals Eng.* — 2012. — V. 39. — P. 29—35.
105. *Das, B.K.* Sweetmeat waste fractions as suitable organic carbon source for biological sulfate reduction / B. K. Das, S. S. Gauri, J. Bhattachary // *Int. Biodeteriorat. Biodegrad.* — 2013. — V. 82. — P. 215—223.
106. *Sahinkaya, E.* Use of landfill leachate as a carbon source in a sulfidogenic fluidized-bed reactor for the treatment of synthetic acid mine drainage / E. Sahinkaya, N. Dursun, B. Ozkaya, A. H. Kaksonen // *Minerals Eng.* — 2013. — V. 48. — P. 56—60.
107. *Neculita, C.M.* Biological treatment of highly contaminated acid mine drainage in batch reactors: Long-term treatment and reactive mixture characterization / C. M. Neculita, G. J. Zagury // *J. Hazardous Mat.* — 2008. — V. 157. — Is. 2—3. — P. 358—366.
108. *Wakeman, K.D.* Silage supports sulfate reduction in the treatment of metals- and sulfate-containing waste waters / K. D. Wakeman, L. Ervinga, M. L. Riekkola-Vanhane, J. A. Puhakka // *Water Res.* — 2010. — V. 44. — Is. 17. — P. 4932—4939.
109. *Pant, D.* A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production / D. Pant, G. Van Bogaert, L. Diels, K. Vanbroekhoven // *Biores. Technol.* — 2010. — V. 101. — N 6. — P. 1533—1543.
110. *Oyekola, O.O.* Kinetic analysis of biological sulphate reduction using lactate as carbon source and electron donor: Effect of sulphate concentration / O. O. Oyekola, R. P. van Hille, S. T. L. Harrison // *Chem. Eng. Sci.* — 2010. — V. 65. — N 16. — P. 4771—4781.
111. *Zagury, G.J.* Characterization and reactivity assessment of organic substrates for sulphate-reducing bacteria in acid mine drainage treatment / G. J. Zagury, V. I. Kulnieks, C. M. Neculita // *Chemosphere.* — 2006. — V. 64. — N 6. — P. 944—954.
112. *Kijjanapanich, P.* Use of organic substrates as electron donors for biological sulfate reduction in gypsiferous mine soils from Nakhon Si Thammarat (Thailand) / P. Kijjanapanich, A. P. Annachhatre, G. Esposito, P. N. L. Lens // *Chemosphere.* — 2014. — V. 101. — P. 1—7.
113. *Liamleam, W.* Electron donors for biological sulfate reduction / W. Liamleam, A. P. Annachhatre // *Biotechnol. Adv.* — 2007. — V. 25. — Is. 5. — P. 452—463.
114. *Nancucheo, I.* Removal of sulfate from extremely acidic mine waters using low pH sulfidogenic bioreactors / I. Nancucheo, D. B. Johnson // *Hydrometallurgy.* — 2014. — V. 150. — P. 222—226.
115. *Celis, L.B.* Rapid start-up of a sulfidogenic biofilm reactor: overcoming low acetate consumption / L. B. Celis, M. Gallegos-Garcia, G. Vidriale, E. Razo-Flores // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* — 2013. — V. 88. — P. 1672—1679.
116. *Cao, J.* Influence of electron donors on the growth and activity of sulfate-reducing bacteria / J. Cao, G. Zhang, Z.-S. Mao, Y. Li, Z. Fang, C. Yang // *Int. J. Mineral Proc.* — 2012. — V. 106—109. — P. 58—64.
117. *Barbosa, L.P.* Nickel, manganese and copper removal by a mixed consortium of sulfate reducing bacteria at a high COD/sulfate ratio / L. P. Barbosa, P. F. Costa, S. M. Bertolino, J. C. C. Silva, R. Guerra-Sa', V. A. Leão, M. C. Teixeira // *World J. Microbiol. Biotechnol.* — 2014. — V. 30. — Is. 6. — P. 2171—2180.
118. *Bhattacharya, S.K.* Interaction between acetate fed sulfate reducers and methanogens / S. K. Bhattacharya, V. Uberoi, M. M. Dronamraju // *Water Res.* — 1996. — V. 30. — N 10. — P. 2239—2246.
119. *O'Flaherty, V.* Long-term competition between sulphate-reducing and methane-producing bacteria during full-scale anaerobic treatment of citric acid production wastewater / V. O'Flaherty, P. Lensa, B. Leahy, E. Colleran // *Water Res.* — 1998. — V. 32. — N 3. — P. 815—825.
120. *O'Flaherty, V.* Effect of pH on growth kinetics and sulphide toxicity thresholds of a range of methanogenic, syntrophic and sulphate-reducing bacteria / V. O'Flaherty, T. Mahony, R. O'Kennedy, E. Colleran // *Proc. Biochem.* — 1998. — V. 33. — N 15. — P. 555—569.
121. *Hirasawa, J.S.* Application of molecular techniques to evaluate the methanogenic archaea and anaerobic bacteria in the presence of oxygen with different COD:Sulfate ratios in a UASB reactor / J. S. Hirasawa, A. Sarti, N. K. Saavedra Del Aguila, M. B. A. Varesche // *Anaerobe.* — 2008. — V. 14. — № 4. — P. 209—218.
122. *Benedetto, J.S.* Monitoring of sulfate-reducing bacteria in acid water from uranium mines / J. S. Benedetto, S. K. de Almeida, H. A. Gomes, R. F. Vazoller, A. C. Q. Ladeira // *Minerals Eng.* — 2005. — V. 18. — Is. 13—14. — P. 1341—1343.
123. *Koschorreck, M.* Microbial sulphate reduction at a low pH // *FEMS Microbiol. Ecol.* — 2008. — V. 64. — Is. 3. — P. 329—342.
124. *Герасимчук А.Л.* Изучение физико-химических характеристик кислых отходов добычи сульфидов металлов и поиск сульфидогенных бактерий, перспективных для осаждения металлов / А. Л. Герасимчук, И. А. Курган-

- ская, Ю. А. Франк, О. П. Иккерт, П. А. Бухтиярова, Ю. М. Лопушняк, Э. В. Данилова // Пробл. регион. экол. — 2013. — № 6. — С. 85—94.
125. *Alazard, D. Desulfosporosinus acidiphilus* sp. nov.: a moderately acidophilic sulfate-reducing bacterium isolated from acid mining drainage sediments / D. Alazard, M. Joseph, F. Battaglia-Brunet, J. Cayol, B. Ollivier // *Extremophiles*. — 2010. — V. 14. — N 3. — P. 305—312.
126. *Sa'nchez-Andrea, I.* Enrichment and isolation of acidophilic sulfate-reducing bacteria from Tinto River sediments / I. Sa'nchez-Andrea, A. J. M. Stams, R. Amils, J. L. Sanz // *Environ. Microbiol. Rep.* — 2013. — V. 5. — Is. 5. — P. 672—678.
127. *Карначук О.В.* Бактерии цикла серы в осадках хвостохранилища добычи золота в Кузбассе / О.В. Карначук, А.Л. Герасимчук, Д. Бэнкс, Б. Френгстад, Г.А. Стыкон, З.Л. Тихонова, А.Х. Каксонен, Я.А. Пухакка, А.С. Яненко, Н.В. Пименов // *Микробиология*. — 2009. — Т. 78. — №4. — С. 535—554.
128. *Gerasimchuk, A., Vlasova, M.A., Solioz, M., Karnachuk, O.V.* Isolation of a novel sulfate-reducing acidophile belonging to *Desulfovibrio* genus: Book of Abstracts 10th international congress of Extremophiles 2014. — Saint Petersburg, 2014. — P. 72.
129. *Martins, M.* Characterization and activity studies of highly heavy metal resistant sulphate-reducing bacteria to be used in acid mine drainage decontamination / M. Martins, M. L. Faleiro, R. J. Barros, A. R. Verissimo, M. A. Barreirosd, M. C. Costa // *J. Hazardous Mat.* — 2011. — V. 166. — Is. 2—3. — P. 706—713.
130. *Cabrera, G.* Toxic effects of dissolved heavy metals on *Desulfovibrio vulgaris* and *Desulfovibrio* sp. strains / G. Cabrera, R. Perez, J.M. Gomez, A. Abalos, D. Cantero // *J. Hazardous Mat.* — 2006. — V. 135. — N 1—3. — P. 40—46.
131. *Sani, R.K.* Copper-Induced Inhibition of Growth of *Desulfovibrio desulfuricans* G20: Assessment of Its Toxicity and Correlation with Those of Zinc and Lead / R. K. Sani, B. M. Peyton, L. T. Brown // *Appl. Environ. Microbiol.* — 2001. — V. 67. — N 10. — P. 4765—4772.

A.G. BULAEV*, N.V. PIMENOV

The Vinogradsky Institute of Microbiology, Russ. Acad. Sci, 117312, Moscow Russia

e-mail: bulaev.inmi@yandex.ru

Biotechnology for Decontamination of Metallurgical Sewages

The article reviews the ways of acid mine drainage formation of metal-contaminated mining and metallurgical wastes, and compares the advantages of various techniques for the treatment of metallurgical sewages. The data on the state of art and prospects of the development of biotechnological techniques for the treatment of metal-contaminated sewages using sulfate reducing bacteria are also represented.

Key words: acid mine drainage, acidophils, biotechnology for the treatment of sewages, heavy metals, metallurgical wastes, sulfate reduction.

* Author for correspondence.