

BIOGEOCHEMIA URANU

UKD 550.42:546.791]:550.72

Wyczerpywanie się tradycyjnych źródeł energii, a jednocześnie intensywny rozwój przemysłu i szybki przyrost naturalnej ludności – są to główne problemy nurtujące współczesną cywilizację. Wykorzystanie uranu jako paliwa w elektrowniach atomowych daje nadzieję na zmniejszenie deficytu energii w przyszłości. Warto tu zaznaczyć, że 1 tona uranu może dostarczyć taką ilość energii jak 2 500 000 t węgla (23). Szybki rozwój energetyki atomowej wymaga zwiększenia intensyfikacji poszukiwań nowych złóż uranu, a przy nikłych nadziejach na odkrycie nowych, zmusza nas do wykorzystania zasobów już odkrytych, często niskoprocenowych, nieopłacalnych do eksploatacji.

Zasoby uranu na świecie ocenia się na ok. 1 mln t. Znajdują się one głównie w St. Zj. (240 tys. t), Kanadzie (180 tys. t), RPA (200 tys. t), Australii (220 tys. t). Pozostała część przypada na kilkanaście dalszych krajów, w tym wiele afrykańskich. Perspektywiczne zasoby uranu, zawarte przeważnie w rudach niskiej jakości, określane są na ok. 720 tys. t. Większość z nich znajduje się w Szwecji (270 tys. t). Dalsze znaczące miejsca zajmują Australia, Kanada, St. Zj., RPA. Pokażne zasoby rozpoznane posiada również ZSRR (14).

W Polsce złoża uranu występują na Dolnym Śląsku w obrębie bloku karkonoskiego, niecki śródsudeckiej, Gór Sowich i Sudetów Wschodnich, w Górach Świętokrzyskich, w utworach karbońskich na obszarze Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, na Niżu Polskim w osadach środkowego piaskowca pstręgo oraz w Karpatach wśród serii łupków menilitowych.

Przeciętna zawartość uranu w skorupie ziemskiej jest bardzo zróżnicowana. Podwyższoną koncentrację uranu i powstanie złóż uranonośnych stwierdzono przede wszystkim w złożach hydrotermalnych. W złożach tych głównymi minerałami uranu są najczęściej blenda smolista o strukturze koloidalnej oraz krystaliczny uraninit – główne źródło przemysłowego otrzymywania uranu, aczkolwiek znanych jest poza tymi ok. 200 minerałów uranu.

GEOCHEMIA URANU

W przyrodzie w znaczących ilościach występują trzy izotopy uranu: ^{238}U , ^{235}U , ^{234}U . ^{238}U otwiera szereg uranowo-radowy, którego członem jest ^{234}U i ^{226}Ra . ^{235}U stanowi izotop wyjściowy szeregu uranowo-aktywnego. Stosunek procentowy izotopów uranu w przyrodzie, w warunkach równowagi, wynosi $^{238}\text{U}:^{235}\text{U}:^{234}\text{U}$ jak 99,2737:0,7205:0,056%. Obecnie stosunek $^{238}\text{U}:^{235}\text{U}$ w uranie występującym w skorupie ziemskiej jest stały i wynosi 137,8. Ilość ^{235}U stanowi mniej niż 1% w stosunku do zawartości ^{238}U . Z każdego pierwotnego źródła uran dostaje się do wody i ulega migracji, woda jest więc jego głównym przenośnikiem. W wodach występujących w przyrodzie spotkano uran o stężeniu od 0,01 do 100 $\mu\text{g/l}$.

Uran jako pierwiastek chemiczny występuje w przyrodzie najczęściej w dwóch stopniach utlenienia +4 i +6. Pospolita formą migracji w wodzie jest uran sześciowartościowy.

W odróżnieniu od jonu U^{+4} , który występuje w stanie wolnym, U^{+6} wszędzie tworzy kompleksowy kation UO_2^{+2} – kation uranylu. Jon uranowy U^{+4} jest trwały w środowisku redukcyjnym, natomiast jon uranylu UO_2^{+2} – w środowisku utleniającym. W roztworze słabo kwaśnym kation uranylu ulega hydrolizie i w wyniku tego tworzy się jon $\text{UO}_2(\text{OH})^+$.

Duża rozpuszczalność soli jonu uranylowego zarówno w środowisku kwaśnym, jak i alkalicznym zwiększa jego zdolność do migracji. Uran ze skał najłatwiej przechodzi do wód o specjalnym składzie mineralnym. Rozpuszczaniu sprzyjają wody kwaśne i alkaliczne ze znaczną zawartością tlenu, w obecności dwutlenku węgla lub przy utlenieniu siarczków w złożach, w efekcie czego tworzą się kwaśne roztwory siarczanowe. W przeważającej masie wód hydrosfery główna część uranu występuje w postaci łatwo rozpuszczalnego kompleksu typu $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (19).

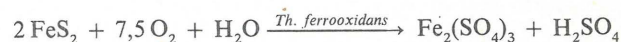
Do odzyskiwania uranu z wysokoprocenowej rudy konieczne jest: wydobycie rudy, rozkruszenie i zmielenie jej, następnie ługowanie chemiczne i ostatecznie ekstrakcja uranu rozpuszczalnikiem lub przy zastosowaniu wymiennicy jonowych. Ta technologia, ze względów ekonomicznych, nie znajduje zastosowania do rud niebilansowych. Z tego wynika konieczność zastosowania nowych, niekonwencjonalnych technologii do odzyskiwania tego cennego pierwiastka. Jedną z nich jest biotechnologia z wykorzystaniem drobnoustrojów do ługowania uranu z rud niskoprocenowych.

MECHANIZMY
BAKTERYJNEGO ŁUGOWANIA URANU

Najczęściej wykorzystywane w procesach ługowania uranu są drobnoustroje *Thiobacillus ferrooxidans*. Są to gram-ujemne, tlenowe, kwasolubne, chemolitoautotroficzne pałeczki o wymiarach $0,5-0,8 \mu \times 1,0-1,5 \mu$. Występują w środowiskach kwaśnych o pH 1,1-3,5. Korzystają one z energii uwalnianej w wyniku utleniania jonu żelazowego:



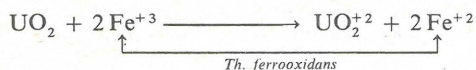
oraz nieorganicznych związków siarki. Węgiel potrzebny do biosyntezy materiału komórkowego uzyskują one z asymilacji dwutlenku węgla z powietrza. *Th. ferrooxidans* uczestniczy w procesie rozpuszczania uranu zarówno w sposób pośredni, jak i bezpośredni. Pośredni udział *Th. ferrooxidans* w procesie ługowania uranu polega na wytworzeniu przez mikroorganizmy czynnika utleniającego – $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ oraz rozpuszczalnika – H_2SO_4 (11). Związki te mogą być wytwarzane w wyniku utlenienia pirytu przez *Th. ferrooxidans*, który może towarzyszyć rudzie uranowej. Proces ten przebiega wg równania:



Bakterie te mogą również utleniać często spotykany w przyrodzie siarczan żelazawy:

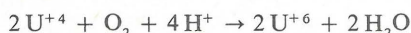


Żelazo trójwartościowe wytworzone w wyniku aktywności bakteryjnej uczestniczy w procesie rozpuszczania uranu (U^{+4} do U^{+6}). Można to przedstawić schematycznie:



Podczas utlenienia uranu żelazo trójwartościowe jest redukowane do żelaza dwuwartościowego Fe^{+2} , które jest następnie ponownie utleniane do Fe^{+3} przez *Th. ferrooxidans* i może uczestniczyć w kolejnym procesie ługowania uranu.

Do niedawna tylko nieliczni badacze (36) uważali, że *Th. ferrooxidans* może bezpośrednio utleniać U^{+4} do U^{+6} . Jednakże, w 1982 r. A.A. Di Spirito i O.H. Tuovinen (10) wykazali u *Th. ferrooxidans* obecność biologicznego systemu utleniającego U^{+4} do U^{+6} podobnego typu, jak przy utlenieniu Fe^{+2} . Jon uranawy jest utleniany przez *Th. ferrooxidans* w stosunku $2U^{+4}:1O_2$, jak przedstawiono poniżej:



Uran sześciowartościowy w środowisku o pH 2,5 występuje jako jon uranylowy:



Reakcja utlenienia przebiega wg schematu:



$$(G_{30^\circ C} = -130 \text{ KJ mol}^{-1})$$

Reakcja ta ma charakter egzotermiczny. Ilość wytworzonej energii jest niewielka, wystarcza jednak w zupełności do autotroficznego wzrostu drobnoustrojów.

Badając inhibitory transportu elektronów, działające przy utlenieniu uranu i żelaza stwierdzono, że działa tam odwrotny transport elektronów (9,30). Odwrotny transport elektronów wiąże się z redukcją dwunukleotydu nikotynamido-adeninowego (NAD^+). W procesie tym uczestniczą następujące enzymy: cytochrom b, ubichinon-8, białko Fe-S oraz flawoproteid. Natomiast przenośnikami elektronów na tlen są: białko zawierające miedź, dwa cytochromy typu c oraz cytochrom a_1 . Obecnie wiadomo, że początkowym akceptorem elektronów w procesie utleniania Fe^{+2} i U^{+4} jest rustycjanina. W

złączeniu przedstawiano schemat transportu elektronów zachodzący w procesie utleniania U^{+4} i Fe^{+2} (ryc.).

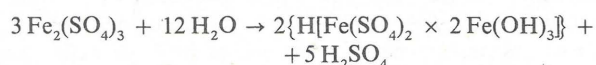
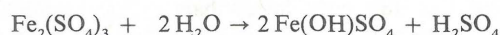
Z badań nad kinetyką utlenienia uranu i żelaza wynika, że w nieobecności żelaza ($0,5 \mu M Fe^{+2}$) uran – zarówno U^{+4} , jak i UO_2 – jest utleniany bezpośrednio przez *Th. ferrooxidans*, natomiast w obecności żelaza ($0,5 \mu M Fe^{+2}$) uran jest utleniany pośrednio dzięki wytworzeniu przez *Th. ferrooxidans* utleniaczowi; jest nim jon żelazowy Fe^{+3} (9,33).

Dość powszechnie uważano, że szczepy bakterii *Th. ferrooxidans* odporne na uran utleniają jon uranawy szybciej niż szczepy wrażliwe. Jednakże badając szybkość utlenienia uranu przez te bakterie okazało się, że proces ten jest niezależny od odporności szczepu bakteryjnego na toksyczność uranu (9).

CZYNNIKI WPLYWAJĄCE NA EFEKTYWNOŚĆ ŁUGOWANIA URANU

Wśród ważniejszych czynników wpływających na efektywność procesu bakteryjnego ługowania uranu należy wymienić: odpowiednie stężenie jonu żelazowego, stopień rozdrobnienia rudy i odpowiedni stosunek ilości rudy do objętości płynu ługującego (4). Mikrobiologiczna ekstrakcja uranu z niskoprocentowych rud przebiega bardziej intensywnie w obecności rozpuszczonego żelaza, lecz wystarczą minimalne ilości żelaza dwuwartościowego do wywołania maksymalnego efektu ługowania.

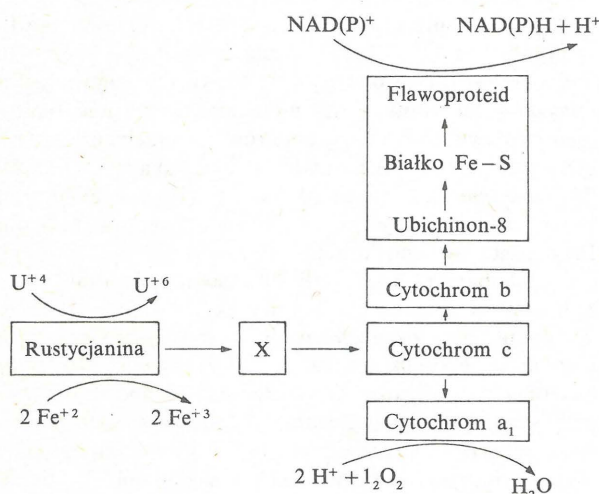
Stwierdzono, że stosunkowo niska zawartość żelaza w rudach uranowych wydaje się być wystarczająca dla zapewnienia efektywnego procesu ługowania. Sakaguchi i in. (26) stwierdzili, że optymalne stężenie jonu żelazowego podczas utlenienia kowelitu i chalkozytu przez *Th. ferrooxidans* wynosi od 0,004 do 0,01 M. Uważa się, że wyższe stężenie jonu żelazowego może wywołać precipitację zasadowych siarczanów żelazowych (18). Przedstawiają to poniższe równania hydrolizy:



Precypitaty osadzają się na powierzchni rudy uranowej i w ten sposób hamują rozpuszczanie uranu.

Duży wpływ na zwiększenie wydajności i szybkości ekstrakcji metalu ma stan rozdrobnienia rudy. Rozdrobnienie rudy powoduje zwiększenie powierzchni sorpcyjnej materiału wystawionego na atak bakterii, jak również zwiększa przenikanie powietrza i wody niezbędnych dla procesu ługowania. Jednakże zbyt duże rozdrobnienie rud niskoprocentowych, poniżej pewnej wartości krytycznej, może wpłynąć ujemnie na efektywność ługowania bakteryjnego (13), ponieważ znaczne rozdrobnienie materiału może spowodować zbyt duże rozcieńczenie substratu. Przy rozkruszeniu rudy uranowej o zawartości 0,11% uranu, do rozmiarów 0,039 mm (15) uzyskano ok. 96% wydajności odzyskiwania uranu, przy szybkości ekstrakcji 12,36 mg/1/dzień.

Duży wpływ na efektywność ługowania ma zastosowanie odpowiedniej proporcji między masą substancji stałej a objętością płynu ługującego; jest to tzw. pulp density (masa rudy w g \times 100/całkowita objętość płynu w ml). Wzrost pulp density od 5% do 40% powoduje zmniejszenie ekstrakcji uranu od 100 do 38% (15). Każdorazowo konieczne jest wypróbowanie optymalnej gęstości.



Schemat transportu elektronów przy procesie utlenienia U^{+4} i Fe^{+2} (9, 10)

Scheme of electron transport during oxidation of U^{+4} and Fe^{+2} (9, 10)

TOLERANCJA *Th. FERROOXIDANS* NA KWAŚNY ODCZYN pH I METALE TOKSYCZNE

Thiobacillus ferrooxidans jest stosunkowo niewrażliwy na zmiany w stężeniu jonów wodorowych. Toleruje on zmiany wartości pH w zakresie od 1,8 do 3,5, co odpowiada zmianie w stężeniu H_2SO_4 o 0,76 g/l. Natomiast większość znanych bakterii wykazuje tolerancję na zmiany odczynu pH w zakresie od 5 do 8, co odpowiada zmianie stężenia H_2SO_4 tylko o $4,9 \times 10^4$ g/l (15). *Th. ferrooxidans* może utleniać żelazo w przedziale wartości pH od 1,1 do 3,5, z optymalną wartością poniżej 2,4 (6). N. Tomizuka i in. (29) podają jako najniższą wartość pH limitującą aktywność bakteryjną – 1,3.

Wiele metali ciężkich działa toksycznie na komórki drobnoustrojów, jednakże bakterie *Th. ferrooxidans* wykazują wyjątkową tolerancję na wiele z nich. Przeżywiają i rosną w obecności stężenia $1 M Zn^{+2}$, Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} i in. Tolerancja tych bakterii na wymienione kationy jest od 100 do 1000 razy większa niż bakterii heterotroficznych (31).

Uran w postaci rozpuszczalnych jonów uranylowych jest wyjątkowo toksyczny dla mikroorganizmów. *Th. ferrooxidans* jest w stanie przeżyć i nadal aktywnie przeprowadzać swoje procesy metaboliczne jeszcze przy stężeniu powyżej 5 mM UO_2^{+2} na litr (32). A. Bruynesteyn i C.C. Walden (7) izolowali aktywnie rosnące bakterie z podziemnych wód kopalnianych jeziora Elliot. Wody te zawierały kilka gramów uranu na litr. W warunkach naturalnych, bakterie zdolne więc są do adaptacji do wysokich stężeń rozpuszczalnego uranu. Udało się wyizolować szczepy ługujące uran, które przeżywały przy stężeniu uranu 12 g U_3O_8 na litr (44 mM UO_2^{+2}) (12).

O.H. Tuovinen i D.P. Kelly (31) uważają, że toksyczne działanie uranu na komórki bakteryjne jest wynikiem specyficznego hamowania utlenienia Fe^{+2} do Fe^{+3} , zwłaszcza przy wysokich stężeniach uranu, jak również wynika z bezpośredniego lub pośredniego hamowania asymilacji dwutlenku węgla. Siarczan uranylu dodany do kultury bakteryjnej *Th. ferrooxidans* w czasie eksplotencjalnej fazy wzrostu wywołuje natychmiastowe przerwanie asymilacji CO_2 . Organizmy zatrute uranem, obserwowane w mikroskopie elektronowym, wydawały się być bardziej ruchliwe niż komórki normalne (34).

Wyniki prac nad komórkami drożdży (24) sugerują, że toksyczne działanie UO_2^{+2} , Ni^{+2} czy Co^{+2} polega na wiązaniu się tych kationów do pewnych miejsc na powierzchni komórkowej drożdży i tworzeniu się kompleksów polifosforanowych.

Utlenianie jonu żelazawego zależy od systemu enzymów związanych z powierzchnią komórkową *Th. ferrooxidans*. Hamujący wpływ uranu na proces utlenienia żelaza jest wynikiem kompetycji zachodzącej między jonami UO_2^{+2} i Fe^{+2} , które wiązane są na powierzchni komórki, w miejscu gdzie funkcjonuje oksydaza żelaza. Utlenienie żelaza dwuwartościowego przez rosnącą kulturę *Th. ferrooxidans* było hamowane przez jon UO_2^{+2} w stężeniu 0,2 do 0,9 mM, a przy stężeniu jonu uranylowego w granicach od 1,0 do 1,5 mM proces utlenienia żelaza ulegał całkowitemu zahamowaniu (32). Dodatek kationów dwuwartościowych, takich jak: Zn^{+2} , Ni^{+2} , Mg^{+2} czy Mn^{+2} do kultury bakteryjnej *Th. ferrooxidans* w stężeniu 100–200 mM częściowo łagodził toksyczność 2 mM roztworu UO_2^{+2} . Stwierdzono, że kultury bakteryjne we wczesnych fazach swego wzrostu są szczególnie wrażliwe na dodawany uran. Wtedy nawet ochronne działanie ka-

tionów dwuwartościowych nie miało wpływu na toksyczność uranu w porównaniu do hodowli, które otrzymywały uran np. w fazie logarytmicznego wzrostu.

Również kationy jednowartościowe, jak: K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ przy stężeniu 100–400 mM mogą częściowo zmniejszać toksyczne działanie jonów UO_2^{+2} na proces utlenienia żelaza. Wśród czynników kompleksujących, jedynie EDTA – przy stężeniu 20 mM w obecności uranu przy stężeniu 1,5 mM – chroni utlenienie żelaza.

Cytowane wyniki świadczą o tym, że kationy nietoksyczne lokalizują się w tych samych miejscach w ścianie komórkowej lub błonie cytoplazmatycznej komórki co i jony UO_2^{+2} i przez kompetycję redukują toksyczność uranu. Tworzenie się kompleksu EDTA z uranem obniża zapewne dostępność jonów UO_2^{+2} do miejsc wrażliwych komórki. Zwiększona tolerancja na jony UO_2^{+2} wydaje się być raczej wynikiem selekcji mutantów tolerancyjnych niż skutkiem adaptacji całej populacji bakteryjnej (32). Tolerancję na siarczan uranylu można spowodować przez kolejne przesiewy bakterii do podłoża płynnego zawierające wzrastające stężenia UO_2^{+2} . Obserwacje prowadzone w mikroskopie elektronowym wykazały, że w komórkach bakteryjnych zaadaptowanych do 5 mM stężenia uranu nie są widoczne żadne zmiany cytologiczne, natomiast w komórkach bakteryjnych poddanych działaniu uranu w stężeniu 10–100 mM obserwuje się całkowitą plazmolizę komórek (32).

Odporność na uran jest prawdopodobnie związana z istnieniem plazmidu o ciężarze 13 megadaltonów (35). Badania prowadzone na kilku szczepach wyizolowanych z naturalnych złóż uranu odpornych na uran wykazały obecność tego plazmidu. Obserwowano go również w komórkach bakterii wrażliwych na uran hodowanych w obecności niskich stężeń UO_2^{+2} . Natomiast w komórkach bakteryjnych hodowanych w nieobecności UO_2^{+2} nie stwierdzono obecności tego plazmidu.

MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA *Th. FERROOXIDANS* W PROCESACH ŁUGOWANIA URANU

Możliwości zastosowania *Th. ferrooxidans* do produkcji Fe^{+3} i H_2SO_4 w celu rozpuszczania uranu badano w rudach pochodzących z Elliot Lake (Ontario). Po raz pierwszy, z sukcesem, zastosowano proces bakteryjny do odzyskiwania uranu w kopalniach z rejonu Agnew Lake Ltd w północnym Ontario (3). Wielu naukowców prowadziło badania nad zastosowaniem bakteryjnego ługowania do odzyskiwania uranu z rud niebilansowych i nad określeniem wpływu różnych parametrów na przebieg tego procesu. A. Audsley i G.R. Daborn (1) uzyskali, w obecności *Th. ferrooxidans*, w ciągu 20 tygodni 85% ekstrakcji uranu z rud rozdrobnionych o wielkości cząsteczek do 3 mm. Przy zastosowaniu kolumn do sączenia N. Tomizuka i Y. Takahara (29) uzyskali 90% ekstrakcji uranu z rudy ziemistej o rozmiarach cząsteczek 12,5 mm, w czasie 5 tygodni. Aby zwiększyć wydajność odzyskiwania uranu i szybkość jego rozpuszczania, należy przeprowadzać kilkakrotne rozkruszanie stałych resztek pochodzących z poprzedniego procesu ługowania i ponownie zastosować je jako materiał do ługowania (15). Po odzyskaniu uranu roztwór ługujący uwalnia się od substancji organicznej i uzupełnia składnikami odżywczymi przed kolejnym cyklem ługowania.

Przeprowadzono serię eksperymentów przy zastosowaniu 30% pulp density i o rozmiarach cząsteczek rudy 0,030 mm (pH 2,3, temp. 32°C). W ciągu pierwszego

cyklu ługowania, trwającego 10 dni, w roztworze uzyskano 64% rozpuszczonego uranu. Po filtracji i ponownym rozkruszeniu stałych pozostałości i zastosowaniu ich powtórnie jako materiału poddawanego ługowaniu, odzyskano 89% rozpuszczenia uranu. Po 10 dniach ługowania roztwór ponownie przefiltrowano, a cząstki stałe rozkruszone i poddano następnemu 10-dniowemu cyklowi ługowania. Po III cyklu wyekstrahowano 98% uranu.

UDZIAŁ INNYCH MIKROORGANIZMÓW W PROCESACH ŁUGOWANIA URANU

W procesach ługowania uranu, obok *Th. ferrooxidans*, mogą uczestniczyć również inne drobnoustroje. J. Berthelin i in. (2) badali udział bakterii heterotroficznych w procesach rozpuszczania uranu. Bakterie te, wyhodowane na rozdrobnionej skale granitowej, zawierającej niskoprocetową rudę uranową w ilości 300–700 ppm U, zapoczątkowały proces rozpuszczania uranu w obecności różnych źródeł węgla i energii. Były to węglowodany – glukoza czy aminokwasy – tyrozyna lub arginina. Wyizolowano i zidentyfikowano kilka szczepów bakteryjnych biorących udział w tym procesie. Były to *Pseudomonas fluorescens*, *Ps. putida*, *Achromobacter*, *Bacterium*, *Gaffkya* i *Peptococcus*.

W procesie rozpuszczania uranu biorą udział produkty metaboliczne wytwarzane przez mikroflorę. Intensywność rozpuszczania zależała od rodzaju tych związków. Tworzone przez bakterie czynniki kompleksujące, takie jak kwas szczawiowy lub podobne niezidentyfikowane związki o dużej masie cząsteczkowej (3000) zapoczątkowały proces rozpuszczania uranu. W obecności mikroflory bakteryjnej otrzymano do 110 mg rozpuszczonego uranu na litr, w porównaniu z kontrolą sterylną, w której uzyskano poniżej 35 mg U/l.

Spośród mikroflory heterotroficznej najbardziej aktywne w procesach ługowania uranu okazały się bakterie z rodzaju *Pseudomonas*. Obecność jednakże bakterii beztlenowych i fakultatywnych beztlenowych w kompleksie mikroflory heterotroficznej powoduje powstawanie lotnych i półlotnych kwasów – znanych jako czynniki niekompleksujące, które znacznie obniżają proces rozpuszczania uranu. Przy obecnym stanie badań, ze względu na to, że ilości rozpuszczanego uranu przez mikroflorę heterotroficzną są dość niewielkie, nie rokuje się większych efektów przy zastosowaniu tych bakterii do przemysłowego odzyskiwania uranu.

Ponieważ uran występuje często ze skałą alkaliczną, zastosowanie w takiej sytuacji bakterii z rodzaju *Th. ferrooxidans* jest nieopłacalne, gdyż wymaga dostarczenia dużych ilości kwasu siarkowego w celu zredukowania pH środowiska. Wtedy M.G. Lorenz i W.E. Krumbein (20) proponują zastosować cyanobakterie. Wiele ich właściwości fizjologicznych przemawia za tym, aby uznać tę grupę drobnoustrojów za odpowiednią dla biologicznego procesu ługowania uranu. Cyanobakterie są to organizmy fotolitoautotroficzne. Rosną przy obojętnym i alkalicznym odczynie środowiska i zdolne są do akumulacji uranu i innych metali z wody morskiej. Pewne gatunki cyanobakterii występują wspólnie z innymi mikroorganizmami i wspólnie uczestniczą w przenoszeniu żelaza i manganu. Badając ługowanie uranu przez cyanobakterie z rodzaju *Anabaena* i *Nostoc* stwierdzono, że po 80 dniach były one zdolne wyekstrahować 270 µg U z węgla. Stanowiło to 18% ilości uranu występującego w węglu. Uzyskano również 243 µg U z rudy węglanowej, co stanowiło tu 55%

całkowitej ilości tego pierwiastka zawartego w tym materiale.

BIOSORPCJA URANU PRZEZ MIKROORGANIZMY

Ze względu na udział *Th. ferrooxidans* w wytwarzaniu roztworu ługującego uran, jak i jego zdolność do wykorzystywania zredukowanych form uranu jako substratu energetycznego, na uwagę zasługuje zjawisko akumulacji uranu przez te drobnoustroje. Znana była zdolność *Th. ferrooxidans* do akumulacji srebra w ilości do 4 µg Ag na mg suchej masy bakteryjnej (20). T. Sugio i in. (28) stwierdzili, że 85% zakumulowanego srebra związana jest z frakcją ściany komórkowej i błony cytoplazmatycznej komórki *Th. ferrooxidans*.

A.A. Di Spirito i in. (8) badali zdolność akumulacji uranu przez komórki *Th. ferrooxidans* i jego rozmieszczenie w materiale komórkowym. *Th. ferrooxidans* inkubowany w obecności 10 mM UO_2^{+2} po 12 dniach pobrał 86,43 µg uranu na mg białka. Stwierdzono, że komórki tych bakterii poddane inaktywacji przez promieniowanie UV lub cyjanek potasu akumulują o ok. 40% więcej uranu niż komórki żywe, zwłaszcza przy wyższych, toksycznych stężeniach UO_2^{+2} .

Rozdział uranu w materiale komórkowym wskazuje na to, iż większe ilości uranu są wiązane ze ścianą komórkową i błoną cytoplazmatyczną, natomiast stosunkowo niewielkie ilości uranu stwierdza się w cytoplazmie, lipopolisacharydach i w przestrzeni periplazmatycznej. Komórki poddane inaktywacji cyjankiem potasu lub promieniowaniem UV wykazywały 8-krotnie większą ilość uranu zakumulowaną we frakcji cytoplazmatycznej niż komórki nie poddane tym zabiegom. Wynikało to zapewne ze wzrostu przepuszczalności błon komórkowych w tych organizmach lub z powodu zahamowania wypływu uranu z wnętrza komórki.

Występujący w ostatnich latach dotkliwy niedobór uranu zwrócił uwagę badaczy na możliwości odzyskiwania uranu z wody morskiej. Wiele szczepów bakteryjnych z rodzaju *Bacillus* i *Escherichia*, promieniowców z rodzaju *Actinomyces* i *Streptomyces*, drożdży: *Candida*, *Hansenula*, *Rhodotomula* i *Saccharomyces* oraz grzybów: *Aspergillus*, *Chaetium*, *Gibberella*, *Neurospora*, *Penicillium*, *Rhizopus* i *Trichoderma* ma duże zdolności do akumulacji uranu (16). Zdolność ta u mikroorganizmów układa się w następującej kolejności: *Actinomyces* > bakterie > drożdże > grzyby. Wyjątkowo duże zdolności do akumulacji uranu mają dwa szczepy promieniowców: *Actinomyces levoris* i *Streptomyces viridochromogenes*.

Na biosorpcję uranu wpływają czynniki środowiskowe takie jak pH czy stężenie jonów węglanowych. Najlepsza adsorpcja uranu zachodzi przy odczynie pH ok. 6. Pobieranie uranu przez *Actinomyces* jest hamowane w obecności wysokich stężeń węglanów (3 mM roztwór $NaHCO_3$ całkowicie hamuje adsorpcję uranu). Jest to prawdopodobnie związane z tworzeniem się stabilnych jonów kompleksowych, takich jak: $UO_2(CO_3)_2^{-2}$ i $UO_2(CO_3)_3^{-4}$, kompleksów tych nie mogą sorbować komórki promieniowców. Uważa się, że akumulacja uranu przez przedstawicieli *Actinomyces* zależy od fizykochemicznej zdolności do adsorpcji powierzchni komórki, a nie od aktywności biologicznej komórek. W komórkach uran jest wiązany z ligandami, które są łatwo zastępowane przez EDTA.

Poza bakteriami, mikroskopijne glony są także dobrymi adsorbentami uranu z wody morskiej (17, 25). Zarówno glony śródładowe z rodzajów *Chlorella* i *Scene-*

desmus czy *Chlamydomonas*, jak i glony morskie akumulują duże ilości uranu. Wśród glonów morskich intensywność pobierania uranu zachodzi w następującej malejącej kolejności: *Synechococcus* > *Chlamydomonas* > *Chlorella* > *Dunaliella* > *Platynomonas* > *Calothrix* > *Porphyridium*. Podobnie jak i u poprzednio omawianych drobnoustrojów, tak i u glonów pobieranie uranu jest hamowane w obecności jonów węglanowych. W dużym stopniu zależy od pH środowiska. Optimum adsorpcji uranu zachodzi przy wartości pH 5,0.

Ogólnie uważa się, że akumulacja uranu i innych dodatnio naładowanych jonów metali przez mikroorganizmy następuje przez ich wiązanie się z ujemnie naładowanymi miejscami reaktywnymi, którymi mogą być grupy karboksylowe peptydoglikanu występującego w ścianie komórkowej (R-COO-) lub grupy fosforanowe (PO₄⁻²), czy też polimery występujące na powierzchni komórkowej (27).

Akumulacja uranu przez wolne komórki mikroorganizmów napotyka trudności przy zastosowaniu tej metody do celów przemysłowych, ze względu na niestabilność mechaniczną komórek i wrażliwość ich na degradację mikrobiologiczną. Stwierdzono, że można zimmobilizować komórki bakteryjne na pewnych materiałach stałych. Takie komórki wykazują lepszą stabilność mechaniczną i są obojętne na degradację mikrobiologiczną (21). Najlepszymi adsorbentami dla komórek bakteryjnych są: disocyan toluenu, aldehyd glutarowy, poliakrylamid, agar, octan celulozy i inne.

Uran zaadsorbowany przez komórki mikroorganizmów unieruchomionych w adsorbencie jest łatwo usuwany z nich przez wymycie komórek 0,1 M roztworem węglanu sodu. Komórki takie mogą być ponownie używane w testach adsorpcji uranu. Po immobilizacji komórek, adsorpcja uranu jest niezależna od odczynu pH. Przy stosowaniu wolnych komórek, po przeprowadzeniu 5 cykli adsorpcji-desorpcji traci się ok. 50% suchej masy komórek, natomiast sucha masa zimmobilizowanych komórek zmniejsza się w czasie tych cykli tylko o 2%. Najlepsze zdolności adsorpcyjne uranu po zimmobilizowaniu komórek wykazują następujące mikroorganizmy: *Chlorella*, które mogą odzyskać do 100% uranu z wody morskiej po 1 cyklu adsorpcji, i *Streptomyces* osiągający 80% adsorpcji uranu po 4 cyklach adsorpcji-desorpcji.

ZAKOŃCZENIE

Na podstawie przedstawionych faktów widać, że procesy mikrobiologiczne zastosowane do biotechnologicznego odzyskiwania uranu dają dość duże możliwości. Dokładne poznanie warunków ługowania i właściwości fizjologicznych i metabolicznych mikroorganizmów, jak również odpowiednie dobranie szczepu o dużej aktywności do wybranego rodzaju materiału poddawanego ługowaniu, może przyczynić się do dostarczenia gospodarce dodatkowych ilości uranu ze źródeł, w których tradycyjne metody okazałyby się nieskuteczne. Wymaga to jednakże szczegółowych badań.

LITERATURA

1. Audsley A., Daborn G.R. – Natural leaching of uranium ores. II. A study of experimental variables. *Trans. Inst. Mining Metallurg* 1963 no. 72.
2. Berthelin J., Belguy G., Magne R. – Some aspects of the mechanisms of solubilization and insolubilization of uranium from granites by heterotrophic microorganisms. *Conference Bacterial Leaching*. Ed. W. Schwartz 1977.
3. Brierley C.L. – Bacterial leaching. *Critical Reviews in Microbiology* 1978 no. 6.
4. Bruynesteyn A. – Application of microbiological methods to underground leaching of uranium ores. *Workshop on Microbiological Leaching of Ores*. Moskow June 1982.
5. Bruynesteyn A. – The biological aspects of heap in place leaching of uranium ores. *Annual AIME Uranium Symposium, Corpus Christi Texas* Sept. 13–15, 1982.
6. Bruynesteyn A., Vizsolyi A. – The effect of pH and Eh on the chemical and biological leaching of a pyritic uranium ore. *SME-AIME Fall Meeting and Exhibit*. Denver Colorado Nov. 18–20, 1981.
7. Bruynesteyn A., Walden C.C. – A multi-company sponsored research program to study the biologically assisted ferric iron leaching of uranium minerals. *ISEB Leaching Conference Canberra Australia* Sept. 3–4, 1979.
8. Di Spirito A.A., Talvagi J.W., Tuovinen O.H. – Accumulation and cellular distribution of uranium in *Thiobacillus ferrooxidans*. *Arch. Microbiol.* 1983 vol. 135.
9. Di Spirito A.A., Tuovinen O.H. – Kinetics of uranous ion and ferrous iron oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Ibidem* 1982 vol. 133 no. 1.
10. Di Spirito A.A., Tuovinen O.H. – Uranous ion oxidation and carbon dioxide fixation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Ibidem*.
11. Duncan D.W., Bruynesteyn A. – Enhancing bacterial activity in a uranium mine. *CIM Transactions* 1971 vol. 74.
12. Duncan D.W., Walden C.C., Trussell P.C., Lowe E.A. – Recent advances in the microbiological leaching of sulfides. *Transactions SME* 1967 vol. 238.
13. Ehrlich H.L., Fox S.I. – Environmental effects on bacterial copper extraction from low-grade copper sulfide ores. *Biotechnol. Bioeng.* 1967 no. 9.
14. Gruszczak H. – *Nauka o złożach*. Wyd. Geol. 1984.
15. Guay R., Silver M., Torma A.E. – Microbiological leaching of a low-grade uranium ore by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Europ. J. Appl. Microbiol.* 1976 vol. 3, no. 2.
16. Horikoshi T., Nakajima A., Sakaguchi T. – Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. XIX. Accumulation of uranium by microorganisms. *Europ. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1981 no. 12.
17. Horikoshi T., Nakajima A., Sakaguchi T. – Uptake of uranium from sea water by *Synechococcus elongatus*. *J. Ferment. Technol.* 1979 vol. 57 no. 3.
18. Ivarson K.C. – Microbiological formation of basic ferric sulfates. *Can. J. Soil Sci.* 1973 no. 53.
19. Jęczalik A. – Rola substancji organicznej w geochemicznym cyklu uranowym. *Prz. Geol.* 1959 nr 5.
20. Lorenz M.G., Krumbein W.E. – Uranium mobilization from low-grade ore by cyanobacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1985 vol. 21 no. 6.
21. Nakajima A., Horikoshi T., Sakaguchi T. – Recovery of uranium by immobilized microorganisms. *Europ. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 1982 no. 16.

22. Norris P.R., Kelly D.P. — Toxic metals in leaching systems. Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena. Ed. L.E. Murr, A.E. Torma, J.A. Brierley. Academic Press New York 1978.
23. Pauling L., Pauling P. — Chemia. PWN 1983.
24. Rothstein A., Meier R. — The relationship of the cell surface to metabolism. VI. The chemical nature of uranium complexing groups of the cell surface. J. Cell. Comp. Physiol. 1951 vol. 38 no. 2.
25. Sakaguchi T., Horikoshi T., Nakajima A. — Uptake of uranium from sea water by microalgae. J. Ferment. Technol. 1978 vol. 56 no. 6.
26. Sakaguchi T., Torna A.E., Silver M. — Microbiological oxidation of synthetic chalconite and covellite by *Thiobacillus ferrooxidans*. Appl. Envir. Microbiol. 1976 vol. 31 no. 1.
27. Stranberg G.W., Shumate S.E., Parrot J.R. — Microbial cells as biosorbents for heavy metals: accumulation of uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*. Appl. Environ. Microbiol. 1981 no. 41.
28. Sugio T., Tano T., Imai K. — Isolation and some properties of silver ion-resistant iron-oxidizing bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. Agr. Biol. Chem. 1981 vol. 45.
29. Tomizuka N., Yagisawa M., Someya J., Takahara Y. — Continuous leaching of uranium by *Thiobacillus ferrooxidans*. Ibidem 1976 vol. 40 no. 5.
30. Tuovinen O.H., Di Spirito A.A. — Biological transformation and accumulation of uranium with emphasis on *Thiobacillus ferrooxidans*. Perspectives in Microbial Ecology 1984.
31. Tuovinen O.H., Kelly D.P. — Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. III. Influence of uranium, other metal ions and 2,4-dinitrophenol on ferrous iron oxidation and carbon dioxide fixation by cell suspension. Arch. Microbiol. 1974 vol. 95 no. 2.
32. Tuovinen O.H., Kelly D.P. — Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. II. Toxicity of uranium to growing cultures and tolerance conferred by mutation, other metal cations and EDTA. Ibidem.
33. Tuovinen O.H., Kelly D.P. — Studies on the growth of *Thiobacillus ferrooxidans*. IV. Influence of monovalent metal cations on ferrous iron oxidation and uranium toxicity in growing cultures. Arch. Microbiol. 1974 vol. 98 no. 2.
34. Tuovinen O.H., Kelly D.P. — Toxicity and tolerance of uranium in *Thiobacillus ferrooxidans*. J. Gen. Microbiol. 1973 vol. 75 no. 2.
35. Tuovinen O.H., Silver M., Martin P.A.W., Dungan P.R. — The Agnew Lake Uranium Mine Leach Liquors: chemical examinations, bacterial enumeration, and composition of plasmid DNA of iron oxidizing Thiobacilli. Proceedings of the International Conference on Use Microorganisms in Hydrometallurgy. Pecs, Hungary Dec. 4–6, 1980.
36. Zajicek J.E. — Microbial biochemistry. Academic Press New York and London 1969.

SUMMARY

Uranium is an important product as an energetic material in nuclear power stations when traditional sources of energy keep running out. The paper presents the possible receipt of uranium from poor ores with application of biotechnology and use of microorganisms.

A particular attention is paid to mechanisms of bacterium leaching of uranium and to factors that influence the efficiency of this process and also, to tolerance of microorganismus to toxic metals. Processes of uranium biosorption from a sea water by algae, mushrooms and bacteria are also described.

РЕЗЮМЕ

Уран — источник энергии в атомных электростанциях играет важную роль в народном хозяйстве, в условиях сокращающегося количества традиционных источников энергии.

В статье рассмотрены возможности извлечения урана из низкосортных руд биотехнологическим способом с помощью микроорганизмов. Описывается механизм бактериального выщелачивания урана и факторы, воздействующие на эффективность этого процесса, а также выносливость микроорганизмов в отношении токсических металлов. Рассматриваются, кроме того, процессы биосорбции урана из морской воды водорослями и бактериями.