



Синхезитийн хүдрийг хүчил ба тионы бактериар дараалан уусган баяжуулах судалгаа

Дарамжав Пүрэвжаргал^{1,2}, Баярсайхан Баярбаясгалан^{1,3}, Санжугар Туул², Батчулуун Сүхбаатар¹,
Амарсанаа Алтангэрэл^{*}, Даваасамбуу Сарангэрэл¹

¹Химийн тэнхим, Шинжлэх Ухааны Сургууль, Монгол Улсын Их Сургууль, Улаанбаатар, 14201, Монгол улс

²Эрдэс судлалын лаборатори, Ханлаб ХХК, Улаанбаатар, 17012, Монгол улс

³Нано-химийн инженерчлэлийн тэнхим, Шинэ Монгол Технологийн Дээд Сургууль, Улаанбаатар, 13372, Монгол улс

*E-mail: a.altaid@num.edu.mn

ORCID: [0000-0002-3591-0333](https://orcid.org/0000-0002-3591-0333)

Хүлээн авсан: 30.08.2023

Хяналтад: 07.09.2023

Хэвлэлтэд авсан: 03.12.2023

Хураангуй: Сүүлийн жилүүдэд газрын ховор элементийн эрэлт хэрэгцээ нэмэгдэж, үл нөхөн сэргээгдэх нөөц баялгийн хэмжээ хязгаарлагдмал болж байгаа учир нөөцийг бүрэн ашиглах асуудал чухал билээ. Энэ судалгааны ажлаар синхезит агуулсан газрын ховор элементийн хүдрийг хүчил ба бактериар дараалан уусгаж, металл авалтыг нэмэгдүүлэх боломжийг тогтоохоор зорилоо. Уусалтад Лугийн голын газрын ховор элементийн хүдрийг сонгон авч, ширхэглэлийн хэмжээг 1-5 мм байхаар нунтаглаж бэлдсэн. Лугийн голын газрын ховор элементийн хүдэр нь синхезит, пирит агуулсан карбонатитын чулуулгаас бүрдсэн болохыг рентген дифракцийн анализ, петрограф ба минерографийн шинжилгээгээр тогтоов. Хүчлийн уусалтыг 1.0 М концентрацтай хүчрийн хүчлээр 42 хоног, уусалтын дараах хатуу үлдэгдэлд тионы бактериар мөн 42 хоногийн турш биоуусалтыг явуулж, уусмалд шилжсэн La, Ce, Pr, Nd, Sm-ын агуулгыг индукцийн холбоот оптик цацаргалтын спектрометрээр тодорхойллоо. Хүчлийн уусалтаар металл авалт La, Ce, Pr, Nd, Sm-ийн хувьд 64-88%, улмаар хүчлийн уусалтын хатуу үлдэгдэлд хийсэн биоуусалтын дүнд металл авалт 10-15%-аар нэмэгдэж, нийт металл авалт 74.4-98.1%-д хүрсэн. Иймд газрын ховор элементийн хүдрийг хүчлээр уусгасны дараа биологийн аргаар дараалан уусгаснаар металл авалтыг нэмэгдүүлэн, ердийн нөхцөлд хүдрээс металлыг өндөр бүтээмжтэйгээр уусган баяжуулах боломжтой юм.

Түлхүүр үг: карбонатит, газрын ховор элемент, хүчлийн уусалт, биоуусалт, тионы бактер

ОРШИЛ

Газрын ховор элемент (ГХЭ) нь өвөрмөц шинж чанараараа орчин үеийн олон төрлийн технологид ашиглагддаг бөгөөд нийт олборлосон ГХЭ-ийн 8% металлургийн үйлдвэрлэл, 29% соронз, 7.5% батарей, 20% катализатор, 13.5% шил, 3.5% керамик, үлдсэн 18.5% нь өндөр технологийн бусад хэрэглээнд зарцуулж байна [1, 2]. Дэлхийн хэмжээнд 2023 оны эхний хагасын байдлаар 130 сая тонн ГХЭ-ийн нөөцийг илрүүлэн тогтоожээ [3]. 2022 онд дэлхийн хэмжээнд нийтдээ 250,000 тонн ГХЭ хэрэглээнд зарцуулагдсан нь 10 жилийн өмнөх үетэй харьцуулахад хоёр дахин өсжээ [3]. Ийнхүү ГХЭ-ийн эрэлт нэмэгдэж байгаа хэдий ч анхдагч, үл нөхөн сэргээгдэх эх үүсвэрийн нөөц хязгаарлагдмал учраас нэгэнт илрүүлсэн нөөцийг бүрэн ашиглах нь чухал ач холбогдолтой юм. ГХЭ-ийг хүдрээс баяжуулах, цэврээр гарган авах нь түүний химийн болон дулаанд тогтвортой шинж чанараас шалтгаалан хүндрэлтэй байдаг [4, 5, 6]. Сүүлийн жилүүдэд ГХЭ-ийг хүдрээс өндөр температурт хайлуулах [7], хүчрийн хүчил [8, 9], давсны хүчил [7], натрийн шүлт [7]-ээр боловсруулах аргыг дангаар нь болон уретанаар боловсруулах [8], хайлуулах зэрэг аргуудтай хавсран хэрэглэж байна. Гэвч ГХЭ-ийг металл авалт

өндөртэйгөөр хүдрээс бүрэн уусган баяжуулж хараахан чадахгүй байна.

Байгаль орчинд ээлтэй, эрчим хүчний зарцуулалт багатай, металлыг сонгомлоор уусгах, бага болон сарнимал агуулгатай ядуу хүдрийг уусган баяжуулахад үр ашигтай, эдийн засгийн хэмнэлттэй аргын нэг нь биоуусалтын арга юм [5, 10]. Биоуусалтыг зэс [11, 12], алт [13], молибден [14], цайр [15, 16], төмөр [17], никель [18], ГХЭ [4, 19] зэрэг металлын хүдэр, баяжмалаас металлыг уусгахад хэрэглэж байна. Эдгээр судалгаанаас ГХЭ-ийн хүдэр баяжмалыг уусган баяжуулахад *Micrococcus*, *Micromonospora*, *Streptomyces* [4], *Acidithiobacillus caldus*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, *Leptosprillum ferrooxidans* гэх мэт төмөр, хүхэр исэлдүүлэгч [12, 14, 15], *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas rhizosphaerae*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus megaterium*, *Acetobacter acetii*, *Azospirillum brasilense* [19, 20] зэрэг фосфатыг уусгагч олон төрлийн бактери, *Aspergillus niger* [5, 20], *Aspergillus terreus* [5] зэрэг мөөгөнцрийг хэрэглэсэн судалгааны ажлууд нэлээд хийгдсэн байдаг. Түүнчлэн ГХЭ-ийн монацитын эрдэс агуулсан хүдрийг бактериар [5, 19], ион-солилцлын шавар хэлбэрийн хүдрийг

мөөгөнцрөөр [21], ГХЭ агуулсан хаягдлыг бактериар [5, 6], мөөгөнцрөөр [20, 21] уусган баяжуулах судалгааны ажлууд эрчимтэй хийгдэж байна. Гэвч дээрх микроорганизмууд ихэвчлэн хүчиллэг орчинд амьдардаг учраас карбонатитын чулуулаг тэр дундаа бастназит, синхезитын төрлийн суурилаг шинж чанартай эрдэс агуулсан ГХЭ-ийн хүдрийн биоуусалтын судалгаа ховор байна. Тухайлбал, Занг нарын судлаачид дөрвөн ялгаатай орчин (GTV, GYM, HV, OM)-д *Streptomyces* ба *Micromonospora* төрлийн актинобактерийг өсгөвөрлөн, Ce, La, Y, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb зэрэг элементийг агуулсан хүдрийн биоуусалтыг 25-28°C температурт 20 хоног явуулж, микроорганизмын идэвхийг харьцуулан судалжээ. Тэд OM орчинд өсгөвөрлөсөн *Streptomyces* ба *Micromonospora* төрлийн микроорганизмыг ашиглан бастназитын эрдсийг уусган баяжуулахад ГХЭ-ийн металл авалт харгалзан 0.08%, 0.1% (массын)-тай байгааг тогтоосон [4]. Амин нарын судлаачид карбонатитын занарыг *Aspergillus niger* мөөгөнцрөөр 30°C температурт хатуу шингэний харьцаа 1:1 үед ГХЭ-ийн 86%-ыг 7 хоногт уусгах боломжтой гэжээ [22]. Хемолитоавтотроф бактериуд болох *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* сульфидын эрдсийг исэлдүүлэн металлыг уусгах чадвартай тул зэсийн хүдэр, баяжмалыг уусган баяжуулахад түгээмэл хэрэглэхийн зэрэгцээ бусад металлын биоуусалтад хэрэглэсэн байдаг. Жишээлбэл, ГХЭ-ийн гиббсит төрлийн хүдэр [19], ГХЭ-ийг агуулсан хаягдал (NiMn батарей, NdFeB соронз гэх мэт) [6]-ыг боловсруулахад хэрэглэсэн судалгааны ажлуудыг дурдаж болно. Ибрахим нар 0.49% ГХЭ агуулсан гиббсит төрлийн хүдэрт тионы төрлийн бактерийг ашиглан 48 цагийн зайтай 30 цикл баганан биоуусалтыг явуулж ГХЭ-ийн 67.58%-ийг уусган баяжуулсан байна [23]. Эндээс харахад хүдрийг хүчлээр уусгасны дараа хүчиллэг орчинтой болсон хатуу үлдэгдэлд тухайн орчинд амьдрах чадвартай микроорганизм ашиглаж уусалтын хувийг нэмэгдүүлэх боломжийг туршсан ажил хараахан хийгдээгүй байна. Түүнчлэн ГХЭ-ийг агуулсан хүдрийн шинж чанар, онцлогоос шалтгаалан ГХЭ-ийг сонгомлоор уусгах, эсвэл металл авалт өндөртэйгөөр уусган баяжуулах чадвартай микроорганизмыг илрүүлэх, өсгөвөрлөх, тэдгээрийг ГХЭ-ийн баяжуулалтад хэрэглэх нь эрдэмтдийн сонирхлыг татсан судалгааны чиглэлийн нэг болж байна. Биоуусалт удаан явагддаг, тодорхой нөхцөл шаарддаг хэдий ч сарнимал болон бага агуулгатай ядуу хүдрийг сонгомлоор уусган баяжуулахад давуу талтай учраас металлыг уусган баяжуулах хүчил/шүлтийн уусалтыг биоуусалттай хослуулан хэрэглэснээр металл авалтыг нэмэгдүүлэх боломжтой юм. Иймд энэхүү ажлаар синхезит агуулсан ГХЭ-ийн хүдрийг

хүчлээр болон бактериар дараалан уусгаж, ГХЭ-ийг металл авалт өндөртэйгөөр уусган баяжуулах боломжийг судлахаар зорилоо.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Судалгаанд хэрэглэсэн дээж: Лугийн голын орд нь Дорноговь аймгийн Хатанбулаг сумын нутагт 5472 м² талбайг хамарсан, ордын нөөцийг 360 мянган тонн гэж тогтоожээ [2, 24]. Лугийн гол ордын ГХЭ-ийн хүдрийн эрдсүүд карбонатитын судал дотор болон түүний зах хэсгээр толболог, шигтгээлэг байдлаар дунд том ширхэгтэйгээр тархсан [24]. Энэхүү судалгаанд Лугийн гол ордын синхезит агуулсан карбонатитын чулуулгийг 1-5 мм ширхэглэлтэйгээр буталж хэрэглэсэн.

Элементийн шинжилгээ: Анхдагч дээж дэх ГХЭ-ийн агуулгыг тодорхойлохдоо шүлтийн хайлуулалт болон хүчлийн холимгоор уусгах гэсэн хавсарсан аргаар химийн боловсруулалт хийж, элементийг уусмалд шилжүүлсний дараа, индукцын холбоот оптик цацаргалтын спектрометр, ICP-OES (iCAP-7400, Thermo fisher scientific)-ээр тодорхойлсон.

Хүчлийн уусалт: 300 мл-ийн шувтан колбонд ГХЭ агуулсан 1-5 мм ширхэглэгтэй хүдрийн дээжээс 40.0±0.5 г-ийг авч, дээр нь 1.0 М хүхрийн хүчлийн уусмалаас 240 мл-ийг нэмж, хутгалтгүйгээр 42 хоногийн турш тасалгааны (25±2°C) температурт хүчлийн уусалтыг явуулсан. Уусалтын явцад 7 хоногийн алхамтайгаар уусмалд шилжсэн ГХЭ-ийн агуулгыг ICP-OES-ээр тодорхойлж, металл авалтыг тэгшитгэл 1-ээр тооцоолсон.

$$\varepsilon, \% = \left(\frac{\gamma}{\alpha}\right) \times 100\% \quad (1)$$

Энд: ε – уусалтын металл авалт, γ – уусмалд шилжсэн металлын агуулга, α – анхдагч дээжийн металлын агуулга

Биоуусалт: ГХЭ-ийн хүдрийн биоуусалтад ариутгаж бэлдсэн 9 К сонгомол тэжээлийн орчинд тогтмол 25°C температурт 14 хоног өсгөвөрлөсөн тионы бактери (*Thiobacillus thiooxidans*, *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*)-ийн холимог өсгөвөр бүхий биоуусмалыг ашигласан. 9 К сонгомол тэжээлийн орчин микроорганизмын өсөлтөд шаардлагатай микроэлементүүдийг агуулсан I орчин болон Fe²⁺ ионыг агуулсан II орчиноос бүрддэг. Биоуусмал дахь бактерийн эсийн тоо ~10⁶-10⁷ КҮН/мл байлаа. ГХЭ-ийн хүдрийн дээжийг 1.0 М концентрацтай хүхрийн хүчлээр 42 хоног уусгасны дараах хатуу үлдэгдлээс 40±0.5 г-ийг жинлэн авч, 240 мл тионы бактерийн холимог өсгөвөр бүхий биоуусмал нэмж, тасалгааны температурт уусалтыг явууллаа. Биоуусалтын явцад 7 хоногийн алхамтайгаар уусмалд шилжсэн ГХЭ-ийн агуулгыг ICP-OES-ээр хэмжиж, металл авалтыг тэгшитгэл 1-ээр тооцоолсон.

Хүснэгт 1. ГХЭ-ийн хүдрийн химийн найрлага

Элемент, %				Элемент, мг/кг										
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Hf	Tm	Yb	Lu	Y
1.46	2.11	0.18	0.52	523.9	84.77	184.6	27.70	32.21	33.25	2.59	<1.0	24.84	2.47	366.0

Эрдсийн шинжилгээ: ГХЭ-ийн хүдэр, уусалтын дараах хатуу үлдэгдэлд рентген диффракцын шинжилгээг ШУА-ын ФТХ-ийн Инноваци технологийн лабораторид хийлгэсэн. Уусалтын дараах хатуу үлдэгдлийг хатаах шүүгээ (LDO-250F)-нд 60°C температурт хатааж, нэгэн төрлийн болтол сайтар нунтагласан. Дээжийг 1.7903Å долгионы урттай СоКа туяагаар 5-80°-ийн хязгаарт 0.02°-ийн алхамтайгаар үйлчилж, X-туяаны диффрактометр (Enraf Nonius Delft 583)-ээр хэмжилт хийсэн. Хэмжилтийн үр дүнд Match3! программаар тайлал хийж, эрдсийн найрлагыг тогтоосон. Лугийн голын ГХЭ-ийн хүдрийн шлиф бэлтгэн, оптикийн микроскоп (Motic, BA310MET)-оор 100 дахин өсгөлттэйгөөр нэвтэрсэн болон ойсон гэрэлд петрограф ба минерографийн шинжилгээг хийсэн.

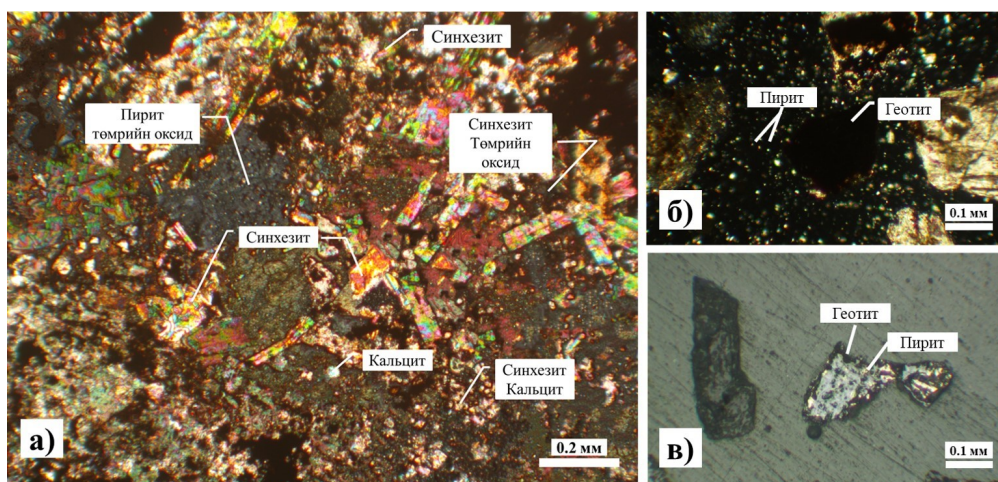
ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Анхдагч дээжийн химийн болон эрдсийн найрлага: Уусалтад хэрэглэсэн Лугийн гол ордын хүдрийн анхдагч дээжид агуулагдах ГХЭ-ийн агуулгыг тодорхойлон үр дүнг Хүснэгт 1-д нэгтгэн харууллаа.

Лугийн голын хүдрийн дээжид La 1.46%, Ce 2.11%, Pr 0.18%, Nd 0.52%, Sm 523.9 мг/кг, Y 366.0 мг/кг, Eu 84.77 мг/кг хэмжээтэй агуулагдаж байсан (Хүснэгт 1). ГХЭ-ийн агуулгыг нийлбэр оксидын агуулгаар илэрхийлбэл TRFe_2O_3 5.26% байлаа. Иймд бид цаашдын судалгаандаа хамгийн их агуулгатай байгаа La, Ce, Pr, Nd, Sm-ийн агуулгыг тодорхойлон уусалтыг нь судалсан болно.

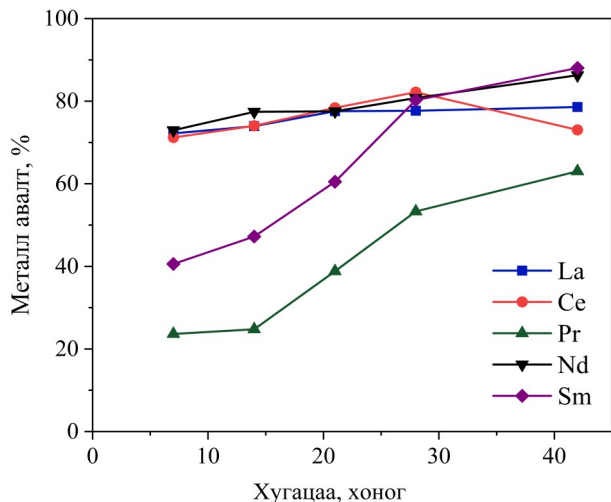
Петрографийн зургаас харахад хүдэр дэх синхезитийн эрдэс нэвтэрсэн гэрэлд улаан ягаан, кальцит нь цайвар гэрэлтсэн, пирит агуулсан

төмрийн оксид бүхий хэсэг нь хар саарал өнгөтэй байна (Зураг 1а). Хүдрийн чулуулаг дахь геотитын түрэгдсэн хэсэг дэх пирит нэвтэрсэн гэрэлд цайвар шаргал туяатай харагдаж байна (Зураг 1б). Харин ойсон гэрэлд геотитын түрэгдсэн хэсэг дэх пирит алтлаг шаргал өнгөтэй товгордуу, геотит нь хар саарал өнгөтэй байв (Зураг 1в). Петрограф, минерографийн шинжилгээний үр дүн болон чулуулгийг бүрдүүлэгч эрдсүүд, тэдгээрийн хоорондын уялдаа холбоо, ургалтаас үзэхэд судалгаанд хэрэглэж байгаа хүдрийн чулуулаг нь зонхилон карбонатитаас (85-90%) бүрджээ. Карбонатитын чулуулагт синхезит, төмрийн оксидууд (геотит, гидрогеотит), пирит, кварц зэрэг эрдсүүд бага хэмжээгээр агуулагдаж байлаа. Карбонатит нь изометрлэг, зөв хэлбэртэй, 0.1-1.0 мм-ийн хэмжээтэй кальцитын мөхлөгүүдээс тогтсон, төмөржсөний улмаас тэдгээрийн ан цавархаг хэсгээр нь геотит, гидрогеотитоос тогтсон нарийхан линз, судлууд цөөнгүй үүссэн байв. Төмрийн оксидын нөлөөгөөр чулуу ерөнхийдөө улаавтар өнгөтэй болсон (Зураг 1а). Зарим геотитын томхон мөхлөгүүдээс тогтсон линзүүд дотор пиритийн реликтүүд хадгалагдан үлдсэн байна (Зураг 1б, в). ГХЭ-ийн хүдэржилтэд өртсөний улмаас карбонатит агрегат дотор синхезитээс тогтсон линз, судлууд үүссэн (Зураг 1а). Синхезит нь призмлэг, зүүлэг, заримдаа хавтгай хэлбэртэй, 0.1-1.0 мм-ийн хэмжээтэй мөхлөгүүдээс бүрдсэн 0.5-4.0 мм-ийн өргөнтэй линз, судлуудыг үүсгэсэн байв. Иймд анхдагч дээжийн химийн болон хатуу фазын шинжилгээний үр дүнгээс харахад синхезитийн эрдэс агуулсан карбонатитын чулуулаг болох нь тогтоогдсон.



Зураг 1. а) Төмөржсөн карбонатитыг зүсэхэд үүссэн синхезитын линз, судлууд (өсгөлт $\times 50$, нэвтэрсэн гэрэл) б) Синхезит агуулсан хүдрийн чулуулаг дахь геотитын түрэгдсэн хэсэг дэх пирит (өсгөлт $\times 100$, нэвтэрсэн гэрэл), в) Геотитын түрэгдсэн хэсэг дэх пирит (өсгөлт $\times 100$, ойсон гэрэл)

Хүчлийн уусалт: Лугийн голын ГХЭ-ийн хүдрийн 1-5 мм ширхэглэгтэй дээжийн хүчлийн уусалтыг 42 хоногийн турш тасалгааны температурт явуулж, уусмалд шилжсэн La, Ce, Pr, Nd, Sm-ын агуулгыг тодорхойлон, металл авалтыг тооцоолж, уусалт явуулсан хугацаанаас хамааруулан үр дүнг Зураг 2-т нэгтгэн харууллаа.

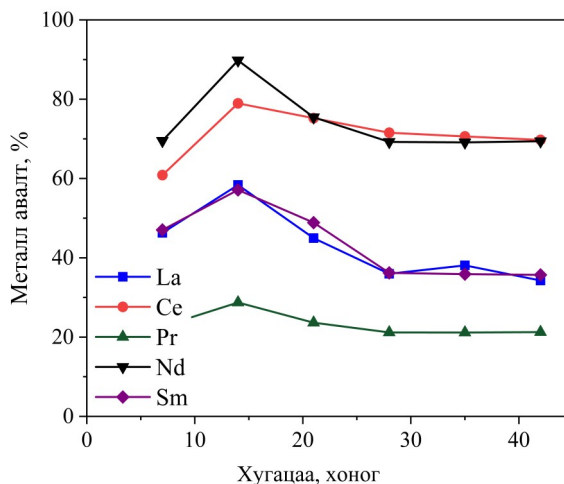


Зураг 2. Хүчлийн уусалтын металл авалт хугацааны хамаарал (хүчлийн концентрац 1.0 M, хатуу шингэний харьцаа 1:6, тасалгааны температур, хутгалтгүй)

Зураг 2-оос харахад лантан, цери, ниодимын уусалтын зүй тогтол ижил бөгөөд уусалт явуулсан эхний долоо хоногт металл авалт лантан, церийн хувьд 72.21% ба 71.21%, ниодимын хувьд 72.96% байгаа нь лантан, цери, ниодим хүхрийн хүчилд хурдан ууссан. Хугацаа өнгөрөх тусам уусмалд шилжсэн La, Ce, Nd-ын агуулга бага хэмжээгээр өссөн. Хүчлийн уусалтыг 42 хоног явуулсны дараа La, Ce, Nd-ын металл авалт 78.58%, 73.05%, 86.29% буюу 1.84%-13.33%-аар, аажим ихэссэн нь эдгээр металлын уусалт ханаж, тогтмолжсон болохыг харуулж байна. Харин празеодим, самарийн уусалт төсөөтэй зүй тогтлоор явагдаж байлаа (Зураг 2). Уусалтыг явуулсан эхний 14 хоногт эдгээр металлын уусалт харьцангуй удаан буюу металл авалт 23.65% ба 40.58% байснаа цаашид хугацаа өнгөрөх тусам Pr, Sm-ын уусалт эрчимжиж, уусалт явуулснаас хойш 28 хоногийн дараа металл авалт харгалзан 53.31% ба 80.26% болсон. Хүчлийн уусалтыг явуулснаас хойш 28-42 хоногт эдгээр металлын уусалт харьцангуй тогтмолжиж, 42 хоногийн дараа 63.04% ба 88.05%-д хүрсэн. Лугийн голын газрын ховор элементийн уусалтыг 42 хоног явуулсны дараа La, Ce, Nd, Pr, Sm гэсэн харьцангуй их агуулгатай таван элементийн хувьд металл авалтыг нийлбэр оксидын хувиар илэрхийлбэл 81.0%-тай байлаа.

Биоуусалт: Байгалийн баялгийг бүрэн ашиглахын тулд хүдэр баяжмалд агуулагдах металлыг бүрэн уусгах, металл авалтыг нэмэгдүүлэх нь чухал юм.

Иймд бид ГХЭ-ийг бүрэн уусган баяжуулахын тулд хүдрийг хүчлээр боловсруулсны дараах хатуу үлдэгдэлд бактерийн оролцоотойгоор биоуусалт явуулсан. Биоуусалтыг тасалгааны температурт хатуу шингэний харьцаа 1:6 үед явуулж, уусалтын явцыг долоо хоногийн алхамтайгаар уусмалд шилжсэн металлын агуулгыг тодорхойлох замаар



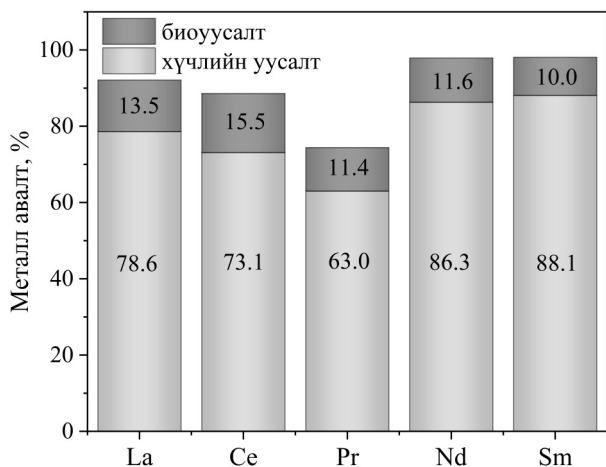
Зураг 3. Биоуусалтын металл авалт хугацааны хамаарал (бактерийн эсийн тоо 10^6 - 10^7 КУН/мл, хатуу шингэний харьцаа 1:6, тасалгааны температур)

хянасан. Биоуусалтын үеийн металл авалт хугацааны хамаарлыг Зураг 3-т үзүүлэв.

Лугийн голын ГХЭ-ийн хүдрийг хүчлээр уусгасны дараах хатуу үлдэгдлийг тионы бактерийн холимог өсгөврөөр биоуусалт явуулахад La, Ce, Pr, Nd, Sm-ын хувьд уусалтын зүй тогтол ижил байсан. Уусалт явуулсан эхний 14 хоногт металл авалт ихэссэн бөгөөд металл авалтыг хатуу үлдэгдэл дэх элементүүдийн агуулгаас тооцоолоход La, Ce, Pr, Nd, Sm-ын хувьд харгалзан 58.37%, 78.95%, 28.73%, 89.78%, 57.14% байлаа (Зураг 3).

Биоуусалтыг явуулснаас хойш 28 хоногийн дараа металл авалт аажим буурч La, Ce, Pr, Nd, Sm-ын хувьд харгалзан 35.97%, 71.54%, 21.19%, 69.12%, 35.9% болсон. Цаашид металл авалт харьцангуй тогтмолжиж, 42 хоногийн дараа La, Ce, Pr, Nd, Sm-ын уусалт 34.27%, 69.74%, 21.27%, 69.40%, 35.70% байлаа (Зураг 3). Биоуусалтаар металл авалт тогтмолжиж байснаа буурч байгаа нь хүчиллэг орчинд ГХЭ нь уусмалд байгаа ионуудтай харилцан үйлчилж муу уусдаг нэгдэл үүсгэн тунадасжсан байх боломжтой гэж үзэв. ГХЭ-ийн хүдрийг хүчлээр уусгасны дараах хаягдлыг тионы бактериар уусгахад биоуусалт шууд ба шууд бус механизмаар явагдах боломжтой. Өөрөөр хэлбэл, тионы бактери хүдрийн гадаргууд идэвхтэй төвийн үүрэг гүйцэтгэн биоуусалт шууд механизмаар, мөн тионы бактерийн метаболизмын процессоор уусмалд үүссэн устөрөгч ионы нөлөөгөөр биоуусалт шууд бус механизмаар явагдсан гэж үзэж байна [5, 25, 26, 27].

Синхезит агуулсан хүдэрт хүчлийн болон биоуусалтыг дараалуулан явуулсны дүнд нийт металл авалтыг анхны агуулгаас тооцоолон Зураг 4-т харьцуулан харууллаа.



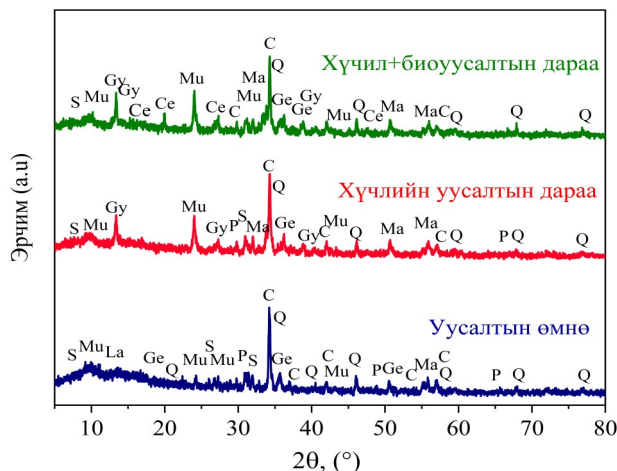
Зураг 4. Хүчлийн болон биоуусалтын металл авалтын харьцуулсан дүн

Синхезит агуулсан ГХЭ-ийн хүдрийг хүхрийн хүчлээр 42 хоног уусгахад тухайн хүдэрт хамгийн их агуулгаатай байгаа металлууд болох La, Ce, Pr, Nd, Sm-ийн металл авалт харгалзан 78.6%, 73.1%, 63.0%, 86.3% ба 88.10% байв. Анхны хүдэр дэх ГХЭ-ийг бүрэн уусгахын тулд хүчлийн уусалтыг явуулсны дараа хатуу хэсгийг шүүн, тионы бактерийн холимог өсгөрвөөр хатуу шингэний харьцаа 1:6 үед биоуусалтыг явуулсан. Биоуусалтыг 42 хоног явуулсны дараа анхны хүдэр дэх ГХЭ-ээс тооцоолбол La, Ce, Pr, Nd, Sm-ийн металл авалт 13.5%, 15.5%, 11.4%, 11.6% ба 10.0% байлаа. ГХЭ-ийн хүдрийг хүчлийн ба биоуусалтаар дараалуулан уусгасны дараах нийт металл авалтыг тооцоолбол La, Ce, Pr, Nd, Sm-ийн хувьд 92.1%, 88.6%, 74.4%, 97.9%, 98.10% байлаа (Зураг 4). Иймд хүчлийн уусалтын дараах хатуу үлдэгдлийг биологийн аргаар уусгаснаар металл авалтыг 10-15%-аар нэмэгдүүлж байгаа нь ГХЭ-ийн хүдрийг химийн болон биологийн аргаар шатлан уусгаснаар металл авалтыг ихэсгэн ГХЭ-ийг металл авалт өндөртэйгөөр уусган баяжуулах боломжтой гэж үзсэн.

Уусалтын дараах хатуу үлдэгдлийн шинжилгээний дүн: Лугийн голын ГХЭ-ийн хүдрийн хүчлийн ба биоуусалтын дараах хатуу үлдэгдэлд X-туяаны диффракцын шинжилгээг хийж, анхдагч дээжийн диффрактограммтай харьцуулан Зураг 5-д харууллаа.

Зураг 5-аас харахад анхдагч дээжийн диффрактограммд кальцит (2θ 27.24°, 34.25°, 37.02°, 42.00°, 46.02°, 55.8° ба 57.0°), кварц (2θ 22.40°, 34.6°, 40.52°, 46.18° ба 59.3°), мусковит (2θ 10.04°, 23.96°, 30.08°, 40.6° ба 46.12°) их хэмжээгээр агуулагдаж байсан. Харин геотит (2θ 21.7°, 36.9°

50.05° ба 53.3°), пирит (2θ 32.08°, 48.1°, 55.8° ба 65.88°)-ийн пикээс гадна ГХЭ агуулсан синхезит (2θ 9.18°, 24.28°, 31.44° ба 46.02°), $La_{1.3}Al_4Si_{12}O_{32}$ (2θ 11.6°, 13.76°, 16.7°, 31.38° ба 35.66°) гэсэн эрдэс



Зураг 5. Анхдагч дээж ба хүчлийн уусалт, биоуусалтын дараах хатуу үлдэгдлийн рентген диффрактограмм (C-кальцит, Q-кварц, Mu-мусковит, Ge-геотит, P-пирит, S-синхезит, $La_{1.3}Al_4Si_{12}O_{32}$, Gy-gunc, Ma-магнетит, Ce-La, Ce-ийн карбонат)

бага хэмжээгээр илэрсэн. Синхезит агуулсан хүдрийн хүчлийн уусалтын дараах хатуу үлдэгдлийн диффрактограммд кальцит (2θ 27.24°, 34.28°, 37.02°, 42.06°, 46.02° ба 50.68°), кварц (2θ 23.9°, 31.96°, 40.52°, 46.14° ба 56.98°), мусковит (2θ 10.04°, 23.96°, 30.08°, 40.6° ба 46.12°)-ийн пик илэрсэн. Гэхдээ хүчлийн уусалтын дараах хатуу үлдэгдлийн хувьд кальцитын пикийн эрчим анхдагч дээжийн пикийн эрчимтэй харьцуулахад бага зэрэг суларсан байна. Энэ нь хүхрийн хүчлээр кальцит уусалтад орсонтой холбоотой.

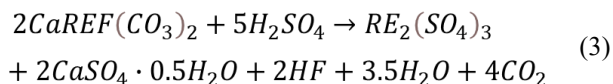
Хүчлийн уусалт явуулснаар хүдрийн дээжид агуулагдаж байгаа пирит (2θ 31.98°, 55.8° ба 65.88°) ба синхезит (2θ 9.18°, 29.78° ба 46.02°)-ийн пикийн эрчим суларсан.

Хатуу үлдэгдлийн диффрактограммд гипс, $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ (2θ 13.36°, 27.28°, 36.24° ба 38.84°)-ийн эрчим ихтэй, магнетит (2θ 34.64°, 50.74°, 55.88° ба 62.6°)-ийн сул эрчимтэй пик шинээр илэрсэн (Зураг 5). Хатуу үлдэгдлийн диффрактограммд кальцийн сульфат ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) илэрсэн нь энэхүү эрдэс хүчлийн уусалтын явцад кальцийн сульфат чулуулгийн гадаргуу дээгүүр үүссэнээр уусалтын хурдыг удаашруулан улмаар металл авалтад нөлөөлсөн байх боломжтой.

Хүхрийн хүчил нь ГХЭ-ийн хүдэрт их хэмжээгээр агуулагдаж байгаа кальцитын уусалт (Урвал 2)-д давхар зарцуулагдсанаар уусалт удаан явагдсан гэж үзэж байна.

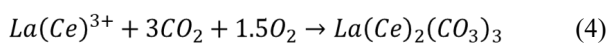


Карбонатитын чулуулагт агуулагдаж байгаа ГХЭ нь хүхрийн хүчилтэй харилцан үйлчилснээр гипс үүсгэн нүүрсхүчлийн хий ялгаруулдаг (Урвал 3).



Хүчлийн уусалтын хатуу үлдэгдлийг биологийн аргаар уусгасны дараах хатуу үлдэгдлийн диффрактограммд кальцит (2θ 27.24°, 34.36°, 37.02°, 42.06°, 46.02° ба 50.68°), кварц (2θ 22.54°, 31.96°, 40.52°, 46.14° ба 56.98°), мусковит (2θ 10.04°, 23.96°, 30.08°, 40.6° ба 46.12°)-ийн пик илэрсэн. Диффрактограммд 2θ өнцөг 31.98°, 55.8° ба 65.88° үед илэрсэн пиритийн пик арилсан нь түүнийг уусалтад бүрэн орсныг илтгэж байна. Түүнчлэн биоуусалтын дараа 2θ 11.99°, 13.36°, 20.04°, 27.24°, 36.18° ба 42.21° үед илэрсэн гипсийн пикийн эрчим ихэссэн, 2θ 12.17°, 15.6°, 20.00°, 38.94° ба 48.72° үед La, Ce-ийн карбонатын сул эрчимтэй пик шинээр үүссэн (Зураг 5).

Энэхүү уусах чанар багатай (La₂(CO₃)₃: 1.02×10⁻⁷ моль/л, Ce₂(CO₃)₃: усанд уусахгүй) [28] La, Ce-ийн карбонатууд нь уусмалд шилжсэн лантан, церийн ионууд агаар дахь болон эрдсийн уусалтаар үүссэн (Урвал 4) нүүрсхүчлийн хийтэй харилцан үйлчилсний дүнд үүссэн гэж үзэж байна.



Хүчлийн уусалтын дараах хатуу үлдэгдэлд химийн шинжилгээ хийж, хатуу үлдэгдэлд уусалгүй үлдсэн ГХЭ-ийн агуулгыг тодорхойлоход La-0.31%, Ce-0.37%, Pr-0.07%, Nd-0.07%, Sm-0.007% байлаа. Харин биоуусалтын дараах хатуу үлдэгдэл дэх ГХЭ-ийн агуулга La-0.13%, Ce-0.07%, Pr-0.05%, Nd-0.01% байв. Иймд синхезит агуулсан ГХЭ-ийн хүдрийг хүчлээр ба биоуусалтаар шатлан металл авалт өндөртэйгөөр уусган баяжуулах боломжтой юм.

ДҮГНЭЛТ

Лугийн голын ГХЭ-ийн хүдэр нь карбонатитын чулуулгаас (85-90%) бүрдсэн, пирит геотит бага хэмжээтэй, синхезитын эрдэс агуулсан болохыг Х-диффракц болон петрограф, минерографийн шинжилгээгээр тогтоов. Хүдэр нь ГХЭ-ээс La 1.46%, Ce 2.11%, Pr 0.18%, Nd 0.52%, Sm 523.9 мг/кг буюу хамгийн их хэмжээгээр агуулж байсан ба ГХЭ-ийн нийлбэр оксидын агуулга TRE₂O₃ 5.26% байсан. Синхезит агуулсан 1-5 мм ширхэглэгтэй хүдрийг 1.0 М концентрацтай хүхрийн хүчил болон тионы бактери (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, *Leptospirillum ferrooxidans*)-ийн холимог өсгөвөр хэрэглэн биологийн аргаар шатлан уусгаж, La, Ce, Nd, Pr, Sm зэрэг элементийн металл авалтыг 75%-98%-д хүргэх боломжтой

болохыг тогтоов. Үүнд, ердийн даралт, температурт хүчлийн уусалтаар металл авалт 63.0-86.3% байсан бөгөөд хүчлийн уусалтын дараах хатуу үлдэгдлийг биологийн аргаар уусгахад металл авалтыг 10-15%-аар нэмэгдүүлж нийт металл авалтыг ихэсгэсэн. Иймд ГХЭ агуулсан хүдрийг хүчлээр уусгасны дараа биологийн аргаар шатлан уусгаснаар металл авалт өндөртэйгөөр ГХЭ-ийг уусган баяжуулах боломжтой гэж үзэв.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү судалгааны ажлыг Шинжлэх Ухаан Технологийн Сангийн санхүүжилттэй Монгол-Хятадын хамтарсан төсөл (CHN-2022/272)-ийн хүрээнд хийж гүйцэтгэсэн болно.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. A. Micheal. (2023) Rare Earth Elements: Emerging Advances, Technology, Utilization and Resource Procurement, 1st Ed., UK: IntechOpen, London. <https://doi.org/10.5772/intechopen.102266>
2. С. Жаргалан. (2021) Газрын ховор металл: Монгол орны тархалт, хэтийн төлөв, 1 дэх хэвлэлт, ШУТИС-ийн хэвлэх үйлдвэр, УБ.
3. Д. Пүрэвжаргал. (2023) Синхезит агуулсан газрын ховор элементийн хүдрийг уусган баяжуулах судалгаа, Магистрын судалгааны ажил, МУИС, УБ.
4. Z. Limin, D. Hailiang, L. Yan, B. Liang, W. Xi, Z. Ziqi, H. Ying. (2018) Bioleaching of rare earth elements from bastnaesite-bearing rock by actinobacteria. *Chemical Geology*. 483, p.544-557. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.03.023>
5. R. Payam, B. Robert Barthen, L. Aino-Maija. (2020) A critical review of bioleaching of rare earth elements: The mechanisms and effect of process parameters. *Critical reviews in environmental science and technology*. 51, p.1-45. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1727718>
6. A. Shahbaz, (2022). A systematic review on leaching of rare earth metals from primary and secondary sources. *Minerals Engineering*. 184, p.107632. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107632>
7. F. Sadri, M.A. Nazari, A. Ghahreman. (2017) A review on the cracking, baking and leaching processes of rare earth element concentrates. *Journal of rare earths*. 35, p.739-752. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(17\)60971-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(17)60971-2)
8. A. Yorukoglu, A. Obut, I. Girgin. (2003) Effect of thiourea on sulphuric acid leaching of bastnaesite. *Hydrometallurgy*. 68, p.195-202. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00199-8)
9. J. Temuujin, G. Burmaa, B. Davaabal, D.S. Kim, H.J. Lee. (2017) Preparation of rare earth oxides from synchysite oxidized ore by acid leaching.

- Mongolian Journal of Chemistry*. 18, p.1-4. <https://doi.org/10.5564/mjc.v18i44.931>
10. R.F. Francisco, S. Axel. (2022) Progress in bioleaching: part B, applications of microbial processes by the minerals industries. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 106, p.5913-5928. <https://doi.org/10.1007/s00253-022-12085-9>
11. H.R. Watling. (2006) The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides. *Hydrometallurgy*. 84, p.81-108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.001>
12. C.K. Tanne, A. Schippers. (2019). Electrochemical investigation of chalcopyrite bioleaching residues. *Hydrometallurgy*. 187, p.8-17. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.04.022>
13. S. Aghazadeh, H. Abdollahi, M. Gharabaghi, M. Mirmohammadi. (2023) Bioleaching of zinc, copper and antimony from a tetrahedrite concentrate using acidophilic microorganisms. *Hydrometallurgy*. 219, p.106075. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106075>
14. H. Abdollahi, M. Noaparast, S.Z. Shafaei, Z. Manafi, J.A. Munoz, O.H. Tuovinen. (2015) Silver-catalyzed bioleaching of copper, molybdenum and rhenium. *International Biodeterioration and Biodegradation*. 104, p.194-200. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.05.025>
15. Y. Rodriguez, A. Ballester, M.L. Blazquez, F. Gonzalez, J.A. Munoz. (2003) New information on the sphalerite bioleaching mechanism at low and high temperature. *Hydrometallurgy*. 71, p.57-66. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00174-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00174-9)
16. H.M. Lizama, M.J. Fairweather, Z. Dai, T.D. Allegretto. (2008) How does bioleaching start. *Hydrometallurgy*. 69, p.109-116. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00028-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00028-8)
17. T.A. Fowler, P.R. Holmes, F.K. Crundwell. (2001) On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy*. 59, p.257-270. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00172-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00172-9)
18. F.L. Cruz, V.A. Oliveira, D. Guimaraes, A.D. Souza, V.A. Leao. (2010) High-temperature bioleaching of nickel sulfides: thermodynamic and kinetic implications. *Hydrometallurgy*. 105, p.103-109. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.08.006>
19. S. Doyun, K. Jiwoong, K. Byung-su, J. Jinki, L. Jaechun. (2015) Use of phosphate solubilizing bacteria to leach rare earth elements from monazite-bearing ore. *Minerals*. 5, p.189-202. <https://doi.org/10.3390/min5020189>
20. A.G.H. Wesam, A.N.D. Osman, S.E.H. Shima. (2014). Bioleaching of some rare earth elements from Egyptian monazite using *Aspergillus ficuum* and *Pseudomonas aeruginosa*. *Engineering and Physical Sciences*. 11(9), p.809-823.
21. X. Meng, H. Zhao, Y. Zhang, L. Shen, G. Gu, G. Qui, X. Zhang, H. Yu, X. He, C. Liu. (2022) Simulated bioleaching of ion-adsorption rare earth ore using metabolites of biosynthetic citrate: An alternative to cation exchange leaching. *Minerals Engineering*. 189, p.107900. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107900>
22. M.M. Amin, I.E. El-Aassy, M.G. El-Feky, A.M. Sallam, E.M. El-Sayed, A.A. Nada, N.M. Harpy. (2014) Fungal leaching of rare earth elements from lower carboniferous shales, Southwestern Sinai, Egypt. *Romanian Journal of Biophysics*. 24(1), p.25-41.
23. H.A. Ibrahim, E.M. El-Sheikh. (2011) Bioleaching treatment of Abu Zeneima Uraniferous Gibbsite Ore material for recovering U, REEs, Al and Zn. *Research Journal of Chemical Sciences*. 1(4), p.55-66.
24. Г. Дамдин. (2014) Лугийн гол газрын ховор шороон элементийн ордын хүдрийн найрлага. *Хайгуулчин*, х.15-20.
25. С. Даваасүрэн. (2008) Монгол орны өнгөт, үнэт металлын хүдэр, сульфидын болон сульфидын биш эрдсүүдийн биогидрометаллургийн судалгаа. МУИС, ШУА, УБ.
26. P. Rasoulnia, R. Barthen, A. Lakaniemi. (2021) A critical review of bioleaching of rare earth elements: The mechanisms and effect of process parameters. *Critical reviews in Environmental Science and Technology*. 51(4), p.378-427. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1727718>
27. С. Даваасүрэн. (1991) Зэсийн биогидрометаллурги. ШУА, УБ.
28. Р. Яниак. (2011) *Органик биш хими*. 8 дахь хэвлэлт, Адмон, УБ.

Sequential leaching of the synchysite-bearing ore by sulfuric acid and thio-bacteria

Daramjav Purevjargal^{1,2}, Bayarsaikhan Bayarbayasgalan^{1,3}, Sanjugar Tuul², Batchuluun Sukhbaatar¹, Amarsanaa Altangerel^{1*}, Davaasambuu Sarangerel¹

¹Department of Chemistry, School of Arts and Sciences, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, 14201, Mongolia

²Khanlab LLC, Ulaanbaatar, 17012, Mongolia

³Department of Nano-Chemical Engineering, New Mongol Institute of Technology, Ulaanbaatar, 13372, Mongolia

*E-mail: a_altaid@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0002-3491-0333](https://orcid.org/0000-0002-3491-0333)

Submitted: 30.08.2023

Reviewed: 07.09.2023

Accepted: 03.12.2023

Abstract: In recent years, the problem of the complete use of resources is critical because the demand for rare earth elements has increased due to the limited amount of non-renewable resources. Therefore, this research aimed to determine the possibility of increasing metal recovery by sequentially leaching rare earth elements by acid and bacteria of synchysite-bearing ore. We selected the ore of rare earth elements from the Lugiin gol deposit for the leaching and prepared it by grinding it to a 1-5 mm particle size. The X-ray diffraction, petrographic, and minerographic analysis determined that the Lugiin gol deposit consisted of carbonatite rock containing pyrite and synchysite minerals. The rare earth ore was leached in 1.0 M H₂SO₄ for 6 weeks. After that, the bioleaching was carried out with a solid residue of acidic leaching after 42 days with thio-bacteria. The content of La, Ce, Pr, Nd, and Sm in the leachate was determined by the inductively coupled optical emission spectrometry. The metal recovery by acid leaching was 64-88% and as a result of bioleaching, the metal recovery increased by 10-15%.

Furthermore, the total metal recovery reached 74.4-98.1% for La, Ce, Pr, Nd, and Sm. Consequently, under ambient conditions, the bioleaching following the acid leaching of the sample increased the rare earth metal recovery. Hence, it was possible to concentrate metal from ore with higher efficiency at mild conditions (1.0 M sulfuric acid, solid-to-liquid ratio of 1:6, room temperature and pressure).

Keywords: *carbonatite, rare earth element, acid leaching, bioleaching, thio-bacteria*

© The Author(s). 2023 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v11i11.3281>