

# Biologische Laugung zur Gewinnung von Wertmetallen

Rohwerder, T. (1)

*Schon in der Antike wurden Verfahren angewandt, die unbewusst Mikroorganismen zur Gewinnung von Kupfer und anderen Schwermetallen aus sulfidischen Erzen einsetzten. Vor 50 Jahren wurde dann zum ersten Mal eine Bakterienart beschrieben, die neben vielen anderen Arten für die biologische Metall-Laugung verantwortlich ist. Und seit einigen Jahren wird versucht, mit modernster Technik die Geheimnisse dieser faszinierenden Wechselwirkung zwischen Metallen und Mikroorganismen zu ergründen.*

Schwermetalle wie Kupfer, Blei oder Zink kommen in der Erdkruste überwiegend in chemisch gebundener Form vor. In entsprechenden Lagerstätten findet man sie dann z. B. als Sulfide, Carbonate oder Oxide. Wertmetalle lassen sich aus sulfidischen Erzen durch Verhüttung gewinnen, ein so genannter pyrometallurgischer Prozess, bei dem das Sulfid zu Schwefeldioxid verbrennt und das Metall zunächst in elementarer Form gewonnen wird. In alternativen Verfahren wird das Metall gelaugt, also gleich in Lösung gebracht, wofür der Begriff Hydrometallurgie gebräuchlich ist. Die Laugung kann beispielsweise durch Zugabe von starken Säuren erreicht werden. Alles in allem nicht gerade Verfahren, die im Prozess und auch durch den Anfall von toxischen Abfällen mit Umweltfreundlichkeit glänzen. Interessanterweise gibt es auch biotechnologische Verfahren, die mithilfe von speziellen Mikroorganismen Metalle aus Erzen gewinnen, man spricht dann von Biohydrometallurgie.

Die in der Biohydrometallurgie eingesetzten Bakterien sind wahre Spezialisten und besitzen einen ganz erstaunlichen Stoffwechsel. Sie ernähren sich nicht von organischen Substanzen, wie es viele andere Mikroorganismen und alle Tiere tun, sondern können ihre Lebensenergie

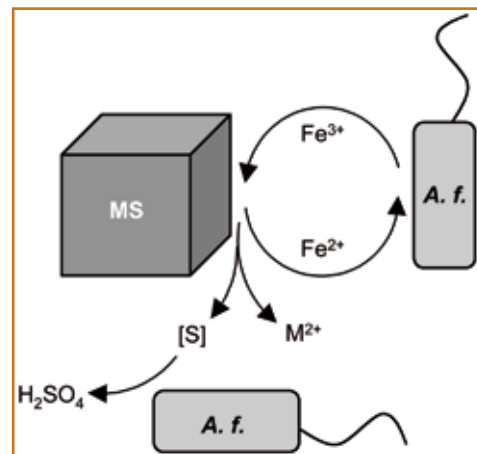
aus chemischen Reaktionen von anorganischen Verbindungen gewinnen. Tatsächlich stellen die oben erwähnten Metallsulfide eine geeignete Nahrungsquelle für diese Mikroorganismen dar. Die zum Aufbau von Zellmaterial benötigten Kohlenstoffverbindungen werden wie bei den

Pflanzen durch Fixierung von Kohlendioxid aus der Luft gebildet. Da bei der Biolaugung die Sulfide durch Sauerstoff vollständig oxidiert werden, entstehen gelöste Metallionen und Schwefelsäure. Auch hieran sind die Laugungsbakterien angepasst, sodass sie i. d. R. eine hohe Resistenz gegenüber Schwermetallen aufweisen und bevorzugt im sauren Milieu gedeihen.

Das erste derartige Bakterium, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, wurde Ende der 1940er Jahre isoliert, und zwar aus dem sauren Sickerwasser von Kohlenhalden. Auch Kohle enthält nämlich Metallsulfide, die dann durch die Laugungsbakterien oxidiert werden. Am häufigsten ist das Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) anzutreffen. Dieses Sulfid kann von *Acidithiobacillus ferrooxidans* gleich auf zweierlei Wegen verwertet werden. Zum einen können die bei der Oxidation von Pyrit auftretenden Schwefelverbindungen, v. a. Elementarschwefel, Thiosulfat und Polythionate, durch das Bakterium zu Schwefelsäure oxidiert werden. Deshalb auch das „thio“ (= Schwefel) im Gattungsnamen *Acidithiobacillus* („acidi“ steht für ein Wachstumsoptimum bei einem pH-Wert unterhalb von 3; „bacillus“ deutet eine stäbchenförmige Morphologie der Bakterienzellen an). Zum anderen entstehen bei der Auflösung von Pyrit zweiwertige Eisen-Ionen, welche von dem

Bakterium unter Energiegewinnung zu dreiwertigem Eisen oxidiert werden, wofür dann der Artname *ferrooxidans* (= Eisen oxidierend) gewählt wurde. Die entstehenden dreiwertigen Eisen-Ionen spielen bei der Laugung eine sehr wichtige Rolle, da sie im sauren Milieu anstelle von Sauerstoff das eigentliche Oxidationsmittel für Pyrit und die anderen Metallsulfide darstellen.

Zusammenfassend dargestellt handelt es sich bei der biologischen Laugung also um zwei Teilprozesse (Bild 1). Zunächst attackiert dreiwertiges Eisen das Metallsulfid. Dabei wird es selbst zur zweiwertigen Form reduziert. Freigesetzt werden dann Metallionen und intermediäre Schwefelverbindungen. Im biologischen Schritt werden dann letztere und das zweiwertige Eisen durch die Bakterien oxidiert. Insbesondere die biokatalysierte Oxidation der zweiwertigen Eisen-Ionen ist entscheidend, da eine Autoxidation im Sauren praktisch nicht stattfindet und ohne dreiwertiges Eisen dann das



**Bild 1:** Biolaugung eines Metallsulfids (MS) durch die Bakterienart *Acidithiobacillus ferrooxidans* (A. f.). Freigesetzt werden Metall-Ionen ( $\text{M}^{2+}$ ) und reduzierte Schwefelverbindungen ( $[\text{S}]$ ), die durch das Bakterium weiter zu Schwefelsäure oxidiert werden.



**Bild 2: Biologische Haufenlaugung in Chile zur Gewinnung von Kupfer. Die Höhe der Anlage beträgt ca. 165 m. Perkoliert wird durch Schlauchsysteme, die auf der Haufenkrone verlegt sind. (Übersicht und Detail)**

Metallsulfid nicht aufgelöst werden kann.

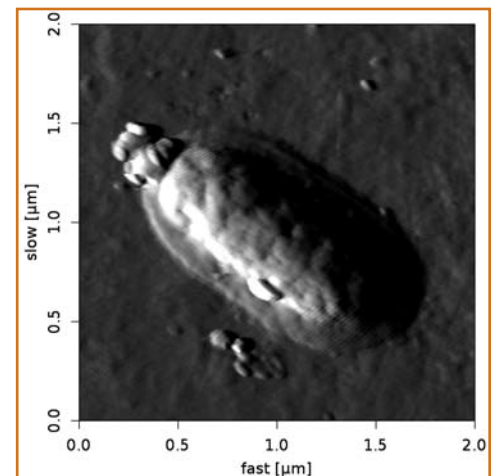
Biolaugung ist heute ein anerkanntes Verfahren. So wird weltweit etwa ein Viertel des Kupfers mithilfe von Laugungsbakterien gewonnen. Oft werden vergleichsweise einfache Techniken angewandt, wo die Erze zu Haufen aufgeschichtet werden, durch die dann Flüssigkeit und darin befindliche Bakterien gepumpt werden (Bild 2). Derartige Verfahren zeichnen sich zwar durch geringe Betriebskosten aus, sind aber auch nicht sehr effizient. Bessere Ausbeuten verspricht die Biolaugung in Fermentern, wo wichtige Parameter wie Temperatur und Sauerstoffgehalt kontrolliert werden können. Dieser Aufwand wird heute schon bei der Gewinnung von Gold betrieben. Da dieses Edelmetall in gediegener Form vorliegt, stellt es keine Nahrung für die Bakterien dar. Gelaugt werden vielmehr Metallsulfide, die mit dem Gold vergesellschaftet vorkommen und sozusagen einen Mantel um das Edelmetall bilden. Dieser Mantel muss verschwinden, um in weiteren Prozess-Schritten das Gold zu gewinnen. Die Laugungsbakterien können das so effizient, dass heutzutage Lagerstätten erschlossen werden, die früher als unbrauchbar galten, da konventionelle Verfahren nur geringe Ausbeuten versprochen. Als Resultat wurden die größten Bioreaktoren der Welt errichtet, in denen bis zu 2.000 t Erzkonzentrat pro Tag verarbeitet werden. Trotz dieser Erfolge besteht noch erheblicher Forschungsbedarf. Die steigende Nachfrage nach Rohstoffen erzwingt immer wieder zur Suche nach neuen Lagerstätten. So

wird heute versucht, Erzvorkommen mit Mineralformen zu erschließen, die bisher sowohl konventionell als auch biotechnologisch kaum verwertbar erschienen. Optimale Prozessparameter und geeignete Laugungsbakterien werden also ständig gesucht. Deshalb wird auch zurzeit ein großes Forschungsprojekt von der Europäischen Union gefördert, an dem fast 40 Projektpartner beteiligt sind (BioMinE, Biotechnologies for Metal bearing materials in Europe, <http://biomine.brgm.fr/>).

Unsere Arbeitsgruppe um Prof. Wolfgang Sand beschäftigt sich schon seit mehreren Jahrzehnten mit der biologischen Laugung (früher Universität Hamburg und jetzt Universität Duisburg-Essen). Obwohl seit der Entdeckung von *Acidithiobacillus ferrooxidans* noch viele andere Laugungsbakterien isoliert wurden, ist diese Art nach wie vor unser bevorzugtes Forschungsobjekt. Denn *Acidithiobacillus ferrooxidans* hat noch nicht alle seine Geheimnisse preisgegeben. So ist das Verständnis über die Biochemie des Eisen- und Schwefelstoffwechsels bei diesem Bakterium noch sehr lückenhaft. Außerdem dient es als Modellorganismus zum Studium eines Phänomens, das sehr eng mit der biologischen Laugung verbunden ist, nämlich die Anheftung der Bakterienzellen an die Oberfläche des Metallsulfids. Im Allgemeinen ist der Aufwuchs von Bakterien und anderen Mikroorganismen auf Oberflächen weit verbreitet, und somit erst einmal nichts Besonderes. Bei den Laugungsbakterien handelt es sich aber bei der Anheftung an das Metallsulfid um die Besiedelung der Nahrungsquelle und

nicht irgendeiner inerten Oberfläche. Zudem scheinen die resultierenden Reaktionen und Wechselwirkungen zwischen angeheftetem Bakterium und dem Metallsulfid der Schlüssel zum Verständnis des biologischen Laugungsprozesses zu sein.

Will man nun derartige Phänomene genauer betrachten, werden mikroskopische Systeme mit einer Auflösung im Nanometerbereich benötigt. Erste Wahl könnte dafür die Elektronenmikroskopie sein. Allerdings werden meistens bei der notwendigen Präparation der Proben und der eigentlichen Untersuchung die natürlichen Strukturen der angehefteten Zellen zerstört oder zumindest doch erheblich verändert. Nahezu manipulationsfreien Einblick bietet dagegen seit einigen Jahren die Rastkraftmikroskopie (Atomic / Scanning Force Microscopy, AFM). Diese Technik liefert ein detailreiches Bild der Metallsulfid-Oberfläche und der Bakterienzellen (Bild 3). Außerdem lassen sich die Kräfte studieren, mit denen die Zellen an das Metallsulfid anheften. Bekannt ist beispielsweise, dass die Bakterien bestimmte Polymere produzieren, die sich auf ihrer Zelloberfläche anlagern und die Anheftung vermitteln. Sie sind sozusagen der Klebstoff, mit dessen Hilfe die Bakterien in der Lage sind, die Oberfläche des Metallsulfids zu besiedeln.

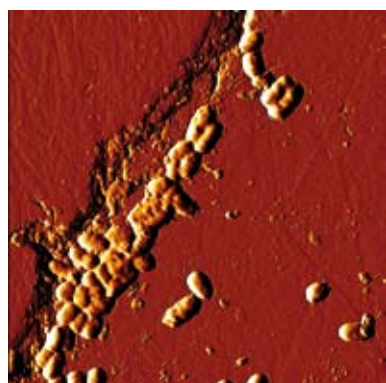


**Bild 3: AFM-Aufnahme einer Bakterienzelle (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) auf Pyrit (Quelle: S. Mangold, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen).**

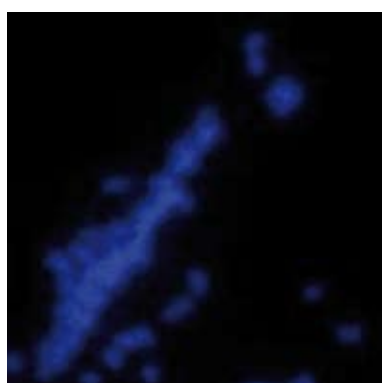


**Bild 4: Die BioMAT Workstation von JPK Instruments kombiniert AFM (links) mit Epifluoreszenz (rechts).**

Die gute Auflösung der Rasterkraftmikroskopie lässt sich durch andere Verfahren ergänzen, sodass man zusätzliche Information über die angehefteten Bakterien erhält. So kann seit kurzem ein neu entwickeltes System genutzt werden (BioMAT™ Workstation, JPK Instruments), das AFM mit Epifluoreszenz-Mikroskopie kombiniert (Bild 4). Im Gegensatz zu AFM bietet die Fluoreszenz-Mikroskopie zwar eine sehr geringe Auflösung, dafür lassen sich Strukturen aber selektiv markieren und durch geeignete Farbstoffe sichtbar machen. So kann man z. B. die Erbsubstanz der Bakterien oder bestimmte Polymere auf der Zelloberfläche anfärben. In Bild 5 ist eine solche Kombination zu sehen. Diese ersten Arbeiten mit dem neuen mikroskopischen System wurden im Rahmen einer Masterarbeit durchgeführt (S. Mangold, Universität Duisburg-Essen). Die Bakterienzellen leuchten nach Anfärbung im Flu-



oreszenz-Bild blau. Weitere Details sind aber aufgrund der geringen Auflösung der Lichtmikroskopie nicht zu erkennen. Im entsprechenden AFM-Bild kann man dann sowohl die Pyrit- als auch die Bakterienoberfläche bei hoher Auflösung betrachten. Zukünftige Arbeiten werden zeigen, ob sich mit dieser Technik den Laugungsbakterien die letzten Geheimnisse entlocken lassen. Laugungsbakterien spielen nicht nur bei der Gewinnung von Wertmetallen eine Rolle. Sie sind überall dort aktiv, wo Metallsulfide mit Wasser und Luft in Berührung kommen. Deshalb sind sie ein ständiger Begleiter der Bergbauindustrie. Denn auch in Halden mit Bergematerial und Rückständen der Erzaufbereitung, die noch geringe Mengen an Sulfiden enthalten, findet Biolaugung statt. Das ist nicht gerade erwünscht, da die Sickerwässer der Halden aufgrund der bakteriellen Aktivität oft hohe Gehalte an Schwermetallen



**Bild 5: Kombination aus AFM (links) und Epifluoreszenz-Mikroskopie (rechts). Zellen von *Acidithiobacillus ferrooxidans* auf Pyrit (Quelle: Stefanie Mangold, Masterarbeit, Universität Duisburg-Essen).**

und Schwefelsäure aufweisen. Eine entsprechende Klärung der Abwässer findet oft nicht statt bzw. es handelt sich um Altlasten, für die niemand mehr verantwortlich sein will. So werden schließlich wertvolle Süßwasser-Ressourcen wie nahe liegende Flüsse und Grundwasser gefährdet. Will man bei der Wertmetallgewinnung die Laugungsprozesse optimieren, also möglichst günstige Bedingungen für die Mikroorganismen schaffen, so ist bei der Sanierung und Verhinderung von sauren Bergbauabwässern genau das Gegenteil gefragt. In beiden Fällen braucht man aber ein grundlegendes Verständnis der biologischen Prozesse, um gezielt eingreifen zu können.

Laugung von Metallsulfiden ist nicht das einzige Anwendungsgebiet für die biologische Laugung. Durch bakterielle Oxidation von Elementarschwefel lässt sich Schwefelsäure erzeugen, die dann zur Laugung von Metallen aus Carbonaten und Oxiden eingesetzt werden kann. Auch gibt es viele Bakterien und auch Pilze, die man dazu bringen kann, organische Säuren wie Essigsäure oder Zitronensäure zu produzieren, die dann Metalle komplexieren können. So gibt es Versuche, aus Elektronikschrott und anderen Abfällen Wertmetalle mithilfe von Laugungsbakterien zu extrahieren. Auch kann man z. B. durch Zugabe von Elementarschwefel zu ausgebagerten Fluss-Sedimenten eine bakterielle Schwefelsäure-Produktion induzieren, die dann zur Laugung von Schwermetallen aus den kontaminierten Sedimenten führt. Mikroorganismen lassen sich also nicht nur zur Gewinnung von Wertmetallen aus Erzen und Abfällen einspannen, sondern sie werden auch verstärkt zur Sanierung von schwermetallhaltigen Böden und Sedimenten herangezogen.

(1) Dr. Thore Rohwerder, Biofilm Centre, Aquatische Biotechnologie, Universität Duisburg-Essen, Geibelstr. 41, 47057 Duisburg, [thore.rohwerder@uni-due.de](mailto:thore.rohwerder@uni-due.de)