

Biooxidácia rudných minerálov na ložisku Pezinok

Peter Andráš¹, Mária Kušnierová², Marcel Adam³, Jozef Stankovič³, Martin Chovan³ a Andrea Šlesárová²

Biological-Chemical Oxidation of Ore Minerals at Pezinok Deposit

The article presents results of leaching experiments of the comparison between chemical and biological-chemical leaching, at the same conditions in solution, of ores from the Sb-(Au-) base metal deposit Pezinok (Malé Karpaty Mts., Western Carpathians, Slovakia). The research study shows the oxidation order and the progression of present ore minerals (löllingite, arsenopyrite, stibnite, native Sb, gudmundite, berthierite, pyrite, sphalerite and chalcopyrite). There are discussed differences between chemical and biological-chemical leaching activity of various ore minerals at the surface of polished sections. The extent of the leaching of sulphide minerals is significantly higher than that without bacteria.

Key words: sulphide minerals, chemical oxidation, biological-chemical oxidation, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, dissolution patterns

Úvod

Viac ako storočná banícka aktivita v oblasti Pezinka spôsobila zmeny v reliéfe krajiny, viedla k otvoreniu lomov, početných štôlní, vytvoreniu hald a odkalísk so značným obsahom rudných (hlavne sulfidických) minerálov. Substrát banských hald bol náhle premiestnený z prostredia, v ktorom bol v rovnovážnom stave, do prostredia, kde je priamo vystavený pôsobeniu atmosféry a vody nasýtenej atmosférickými plynmi a iným vplyvom vrátane biologických. Navyše, dramatické zväčšenie reakčného povrchu, spôsobené jemným mletím rúd a použitie chemických činidiel v technologickom procese výroby sulfidických koncentrátov vyvolalo zvýšenie reaktivity reliktných sírníkov obsiahnutých v deponovanom odpade. Postupne sa vytvárali podmienky pre kolonizáciu deponovaného odpadu mikroorganizmami. Banské diela otvorili časť pohoria, zmenili cirkuláciu vôd a to vyvolalo intenzívnu oxidáciu horninového prostredia. Vysoké zvyškové koncentrácie kovov Sb, Fe, As, v deponovaných tuhých odpadoch a kontaminovaných zeminách sú trvalým zdrojom znečistenia in situ. Povrchové a podzemné vody sú znečisťované aj prvkami obsiahnutými v použitých flotačných činidlách (Letko et al., 1992). Uvoľnené kovy a iné chemické látky môžu potom vstupovať do potravinového reťazca živočíchov i človeka prostredníctvom rastlín a vody.

Charakteristika ložiska

Na ložisku *Pezinok* možno rozlíšiť dva základné typy rudnej mineralizácie:

- metamorfované, pôvodne sedimentárne-exhalačné masívne pyrit-pyrotínové *Fe* zrudnenie a
- epigenetické *Sb-Fe-As-(Au-)* rudy (Cambel, 1959, Chovan et al., 1992).

Charakteristika banských drenážnych vôd

Banské vody, vytekajúce z Pyritovej štôlne a zo štôlne Augustín, drénujú prevažne masívne kyzové rudné teleso. Oxidáciou sulfidických minerálov, hlavne pyritu, vznikajú extrémne kyslé vody (pH<3) tzv. *acid mine drainage (AMD)* s vysokým obsahom rôznych ťažkých kovov predovšetkým však Fe, Sb, As, Mn, Zn, Pb a Cd.

Z odkalísk na ložisku Pezinok v súčasnosti vyteká banská drenážna voda s pH 5,5 - 6,5 (tab.1) s objemom cca 6 litrov za sekundu, ktorá je v odkalisku prirodzeným procesom mechanického usadzovania a sorpcie čiastočne čistená. Mineralizácia vytekajúcej vody sa pohybuje okolo 1,25 g.l⁻¹ a vyznačuje sa zvýšeným obsahom síranov (0,68 g.l⁻¹) a zvýšenými až vysokými obsahmi ťažkých kovov (Trtíková et al., 1997; Trtíková, 1999).

V banských vodách na ložisku Pezinok boli opísané asociované početné acidofilné, autochtónne, chemolithotrófne mikroorganizmy (obr.1, tab.1).

¹ Peter Andráš, Geologický ústav Slovenskej akadémie vied, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica

² Mária Kušnierová, Andrea Šlesárová, Ústav geotechniky Slovenskej akadémie vied, Watsonova 45, 043 53 Košice

³ Marcel Adam, Jozef Stankovič, Martin Chovan, Katedra mineralógie a petrológie, Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina G, 842 15 Bratislava, Slovensko

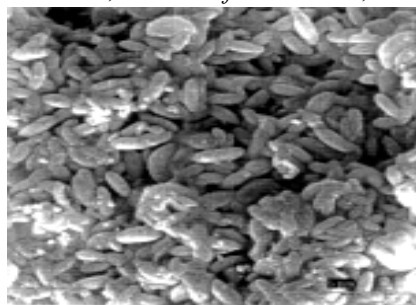
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 29. 11. 2004)

Tab. 1. Charakteristika banskej vody z Pezinka.

Tab. 1. Characteristic of acid mine waters from Pezinok mining area.

Vzorka	pH	As	Cu	Fe	Pb	Sb	Zn	Ag	Au	Bacteria	
		g/l							mg/l		ATF
P 1	5.54	<5	<0.02	24.50	<2	<2	0.16	1.3	<2	+	+
P 2	4.50	<5	0.03	0.12	3.1	<2	0.11	0.9	<2	+	+
P 3	6.63	<5	<0.02	8.36	<2	3.4	0.12	0.8	<2	-	+
P 4	6.64	5.1	<0.02	31.20	<2	66.6	0.12	0.9	<2	-	-

Vysvetlivky: P1 – banská voda zo štólne Pernek, P2 – voda z horného odkaliska, P3 – banská voda z potôčika v blízkosti stólne Michal, P4 – banská voda zo štólne Budúcnosť, ATF - *A. ferrooxidans*, ATT - *A. thiooxidans*
 Explanatory notes: P1 – drainage water from the Pernek, P2 – stream water, 2 km upstream from tailings impoundment, P3 – drainage water from the creek near adit Michal, P4 – Pezinok, drainage water from adit Budúcnosť, ATF – *A. ferrooxidans*, ATT – *A. thiooxidans*



Obr. 1. Bunky baktérií *Acidithiobacillus ferrooxidans* na povrchu sulfidu
 Fig. 1. *Acidithiobacillus ferrooxidans* cells adhered on sulphide surfaces

Jedná sa hlavne o baktérie druhu *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ďalej ATF), ktoré sa svojimi katalytickými účinkami zúčastňujú na biologicko-chemických procesoch zvetrávania sulfidických minerálov (Kušnierová, Fečko, 2001).

Charakteristika deponovaného odpadu

Deponovaný odpad z flotácie Sb-rúd sa postupne uskladňoval na troch odkaliskách. Arzenové a Fe-minerály (hlavne arzenopyrit a pyrit) boli v procese flotačnej úpravy rudy potláčané, prechádzali do odpadu a preto je ich obsah v odkaliskách podstatne vyšší ako Sb-minerálov, ktoré navyše rýchlejšie podliehajú oxidačným pochodom. Najrozšírenejším sulfidickým minerálom na odkalisku je arzenopyrit FeAsS, o niečo menej častý je pyrit FeS₂ a niekedy aj gudmundit FeSbS. Antimonit Sb₂S₃ je zriedkavý, sporadicky sa vyskytuje aj pyrofin FeS. Oxidy Sb, Fe sa v niektorých vzorkách vyskytujú vo veľkom množstve. Veľmi zriedkavé sú tetradrit Cu₁₂(As,Sb)₄S₁₃, löllingit FeAs₂ a chalkopyrit CuFeS₂ (Chovan et al., 1994).

Z nerudných minerálov sú zastúpené hlavne karbonáty a kremeň, ktoré v sebe niekedy uzatvárajú rudné minerály. Zriedkavejšie sú úlomky kryštalických bridlíc. Z ílových minerálov je dominantný illit, v hojnom množstve bol identifikovaný chlorit a akcesoricky aj kaolinit (Chovan et al., 1994). V telese odkaliska vznikajú v oxidačných zónach Fe oxihydroxidy, oxidy antimonitu, gudmunditu a arzenopyritu (Trtíková et al., 1997; Trtíková, 1999).

Biogénna katalýza oxidácie sulfidov

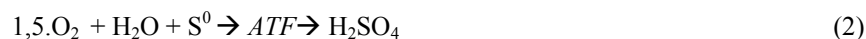
Cieľom predkladanej práce bolo štúdium biogénnej katalýzy z pohľadu detekovaných zmien morfológie povrchu a porovnanie jej kinetiky s lúhovaním rudných minerálov médiami bez ATT a ATF.

Podstata biogénnej katalýzy oxidácie sulfidov spočíva v aktívnej činnosti acidofilných, thiónových, síru a železo oxidujúcich baktérií, ktoré plnia v oxidačnom procese transportnú funkciu v prenose uvoľnených elektrónov od donora, ktorým je sulfid, k akceptoru, ktorým je kyslík. Výsledkom takejto aktívnej činnosti špecifických druhov acidofilných baktérií je až 200 000 násobné zvýšenie rýchlosti oxidácie Fe²⁺ (Lacey, Larson, 1970; Karavajko, 1972) dokonca uvádza na základe teoretických prepočtov predpoklad až 500 000 násobného zvýšenia rýchlosti oxidácie Fe²⁺.

V prípade sulfidických minerálov sú jedným zo základných prvkov biogénnej katalýzy autochtónne, acidofilné, chemolitotrofné baktérie z radu *Pseudomonales*, rodu *Thiobacillus*. Baktérie oxidujúce síru ako prvý izoloval Beijerinck v roku 1904. Odvtedy bol objavený veľký počet druhov týchto baktérií, pričom prinajmenšom 14 druhov spomedzi nich patrí do rodu *Acidithiobacillus*. Najväčší (aj priemyselný) význam majú mezofilné druhy ATF, zriedkavejšie aj *Acidithiobacillus thiooxidans* (ATT), ale aj baktérie z čeľade *Spirillaceae*: *Leptospirillum ferrooxidans*, oxidujúce tiež Fe²⁺ v extrémne kyslom prostredí. Druh ATF, ktorý vyzisoloval roku 1947 Colmer a Hinkle (1947), je gramnegatívny nesorolujúci. Morfológicky sú to tyčinky o priemere 0,5 – 0,8 μm, dĺžke 0,9 – 1,5 μm opatrené jediným špirálovitým bičíkom (Piovarova, Golovačeva, 1985). Di Spirito a Touvinen (1982) v nich opísali aj fimbrie. Baktérie získavajú energiu oxidáciou Fe²⁺ sulfidov. Experimentálne sa podarilo doložiť aj oxidáciu Cu⁺, Sn²⁺ a iných prvkov (Nielsen a Beck, 1972; Lewis a Miller, 1977). Niektoré kmene ATF dokážu fixovať aj atmosférický dusík (MacIntosh, 1978).

ATF sú aktívne v rozmedzí teplôt 2 – 40°C, s optimom pri 28 - 38°C a výrazným poklesom aktivity pri teplotách pod 15°C (Keunen a Tuovinen in Starr et al., 1981). Všetky baktérie rodu *Acidithiobacillus* oxidujú aj elementárnu síru, ktorá vzniká rozkladom sulfidov.

Energetický metabolizmus baktérií schopných za neprítomnosti svetla využívať oxidáciu anorganických látok ako zdroj energie pre bunečnú syntézu a udržanie životaschopnosti buniek opísal Winogradský (1952). *ATF* získavajú energiu oxidáciou Fe^{2+} a S^0 podľa nasledujúcich reakcií (Torma, 1987; Natarian et al., 1983):

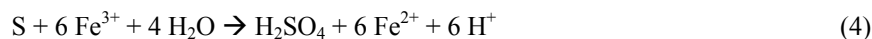


Sulfidické minerály môžu byť oxidované aj nepriamym biologicko-chemickým dejom - metabolickou katalýzou, t.j. produktami metabolizmu baktérií *ATF* vznikajúcich v prítomnosti sulfidov a to H_2SO_4 a $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Najčastejšie dochádza k uplatneniu oboch dejov súbežne. V systéme okrem oxidácie sulfidov dochádza aj k reakciám s CO_2 .

Deje sú podľa Tormu (1958) spárované a vyjadruje ich rovnica :



Aktívna činnosť *ATF* je obyčajne spätá s aeróbnym prostredím. V anaeróbných podmienkach *ATF*-oxiduje síru nepriamo biologicko-chemicky zoxidovanými kationmi Fe^{3+} podľa reakcie 4 (Pronk et al., 1994).



Kinetika oxidačných procesov je okrem biologických faktorov ovplyvňovaná aj energiou mriežky oxidovaných sulfidov (Svešnikov, 1967). Selekcii procesov oxidácie významne ovplyvňujú aj elektrochemické vlastnosti jednotlivých minerálov, pretože sulfidickú rudu je možné v podstate považovať za zložitú polymineralnú elektródu, v ktorej sú jednotlivé sulfidické minerály vo vzájomnej chemickej závislosti (Nesterov, 1938).

Priamym dôsledkom biologicko-chemických oxidačných procesov je výrazná zmena morfológie povrchu a následne aj pravidelnosť štruktúry oxidovaných sulfidov. Zmeny majú individuálny charakter a súvisia s energetickým stavom jednotlivých častí a celku kryštalickej štruktúry atakovaného sulfidného minerálu (Kušnierová, Štyriaková, 1994).

Metodika práce

Biogénna katalýza oxidácie vybraných sulfidov bola experimentálne študovaná v prostredí lúhovacieho činidla, zo živného média 9K, časti A podľa Silvermana a Lundgerna (1959), ktoré obsahovalo nutričné látky pre rast buniek *ATF*.

Pre štúdium biogénnej katalýzy sulfidov pezinskej paragenézy boli vybraté nábrusy rudnej výplne obsahujúce arzenopyrit, löllingit, rýdzi Sb, antimonit, gudmundit, bertierit, sfalerit, pyrit, chalkopyrit a bakteriálne kultúry *ATF* izolované z *AMD* pezinských hald. Experimenty biologicko-chemickej oxidácie skúmaných minerálov sa realizovali v dvoch paralelných experimentoch:

za prítomnosti baktérií *ATF*, izolovaných z banských a perkolačných vôd pezinského ložiska (biologicko-chemický proces) s hodnotou pH 1,57 na počiatku experimentu.

abiotickej kontroly, uskutočnenej chemicky identickým lúhovacím médiom, ktoré neobsahovalo baktérie *ATF* (chemický proces).

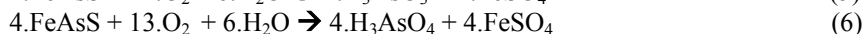
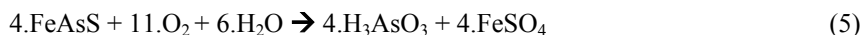
V oboch prípadoch boli nábrusy s obsahom skúmaných sulfidov lúhované v Petriho miskách. Experimenty prebiehali pri izbovej teplote. Zmeny morfológie povrchu skúmaných sulfidov boli hodnotené opticky po stanovených časových intervaloch elektrónovým mikroanalýzátorom JEOL JXA – 840 v laboratóriách CLEOM Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského v Bratislave. Analytické podmienky boli nasledovné: urýchľovacie napätie 10 - 20 kV, vzdialenosť vzorky od detektora sekundarných elektrónov 39 mm.

Procesy oxidácie antimónových rúd na ložisku Pezinok

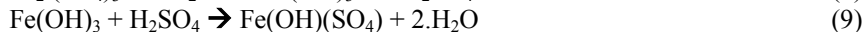
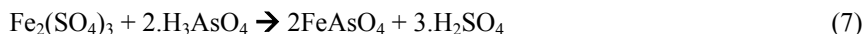
Biologicko-chemická oxidácia As-minerálov (*löllingit, arzenopyrit*)

V exogénnych procesoch zvetrávania sa arzénové rudné minerály pomerne ľahko oxidujú (Kušnierová et al., 1994; Andráš, 1995), pričom arzén prechádza z foriem s nižším oxidačným číslom na As^{5+} , tvoriac zlúčeniny kyseliny arzeničnej (Poľkin, 1982). Táto je rozpustná vo vode, ale len zriedka môže migrovať na väčšie vzdialenosti, pretože rýchle reaguje s kationmi ťažkých kovov a arzén sa viaže vo forme rozličných arzeničnanov. As vo vode vystupuje najčastejšie vo forme aniónov H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} a HAsO_2^0 (Greenwood a Earnshaw, 1990), čím sa líši od väčšiny kovov, ktoré tvoria rozpustné kationy (napr. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}). Migrácia As vo forme aniónov spôsobuje, že sa často zachytáva na povrchu iných rudných minerálov, napríklad na Fe-oxihydroxidoch a organických materiáloch (Read, 2000).

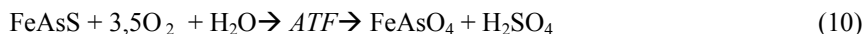
Oxidácia arzenopyritu prebieha podľa Panina et al. (1985) nasledovne:



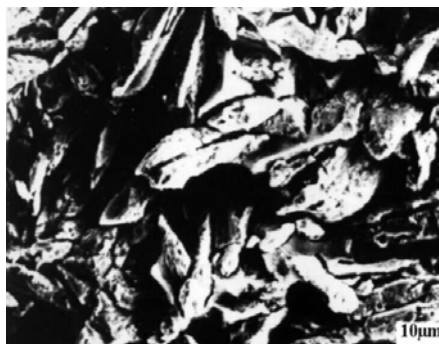
H_3AsO_3 čiastočne oxiduje na H_3AsO_4 , arzenopyrit, podobne ako pyrit, reaguje s $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



Z pohľadu biologicko-chemických procesov Poľkin (1989), Torma (1987) a Yongzhu (1992) popisujú oxidačné deje arzenopyritu nasledujúcou rovnicou:



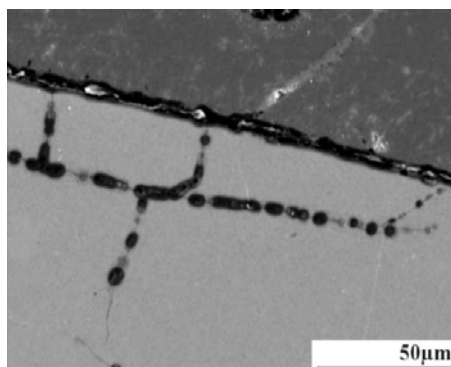
Experimentálnym štúdiom biogénnej katalýzy skúmaných arzénových minerálov bolo zistené, že ako prvý spomedzi všetkých rudných minerálov na ložisku podlieha biologicko-chemickej oxidácii löllingit – FeAs_2 , čiže minerál, ktorý sa vyznačuje najvyšším percentuálnym podielom As. Už po 5 dňoch biologicko-chemickej oxidácie bol jeho povrch intenzívne naleptaný. Po 14 dňoch lúhovania došlo k úplnému rozpusteniu zrn prípadne kryštálikov minerálov do hĺbky asi 100 μm (obr.2).



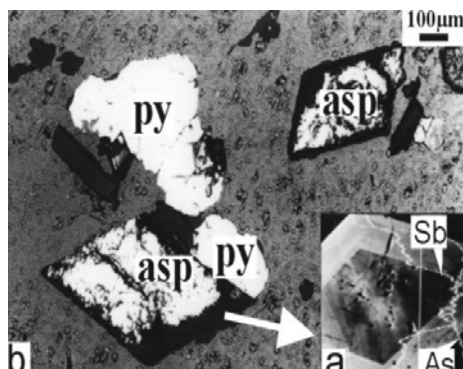
Obr. 2. SEM mikrogram agregátu idiomorfnych kryštálov löllingitu po 14 dňoch biochemického rozpúšťania za pomoci ATF baktérii.

Fig. 2. Löllingite aggregate of euhedral crystals after 14 days of biological-chemical leaching. SEM secondary electron image.

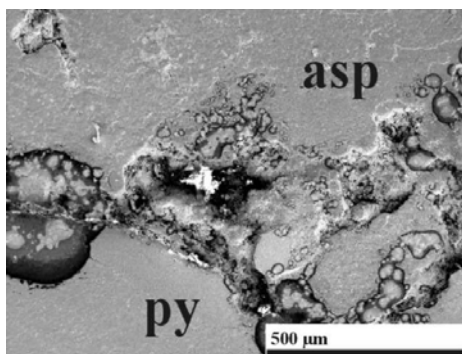
Po 2 dňoch biologicko-chemickej oxidácie arzenopyritu – FeAsS bolo možné pozorovať na miestach trhlín, a kontaktných plôch jednotlivých zrn vznik rozpúšťacích kanálikov. Po 10 dňoch začali vznikať „perlové reťazce“ (*pearl-string-like-chains*), sledujúce štruktúrne makroporuchy zrna - trhlínky (obr.3), ktoré sú pravdepodobne tvorené akumuláciou kovov na povrchu buniek ATF. S predlžujúcou sa dobou lúhovania nábrusu dochádzalo postupne k vzniku kavern a k prednostnému rozpúšťaniu rastových zón bohatých na As (obr.4), pričom je možné predpokladať pozitívny vplyv galvanického efektu kontaktných zón s rôznym obsahom As. Marion et al. (1991) uvádza, že galvanická interakcia vzniká aj medzi rôznymi sulfidickými minerálmi, pričom dochádza k prenosu elektrónov zo sulfidického minerálu, ktorý tvorí anódu, na elektrochemicky menej elektroaktívny minerál. Podľa Crundwella (1989) možno tento jav interpretovať aj ako modifikáciu polovodičových vlastností sulfidických minerálov, ktorú doprevádzajú drobné zmeny štruktúry a fyzikálnych vlastností, ako sú odraznosť, mikrotvrdosť, vodivosť, atď. Práve tzv. galvanickým rozpúšťaním (Svešnikov, 1967; Baláž et al., 1994) možno vysvetliť rýchlejšie rozpustenie arzenopyritu na kontakte s pyritom už po 18 dňoch (obr.5).



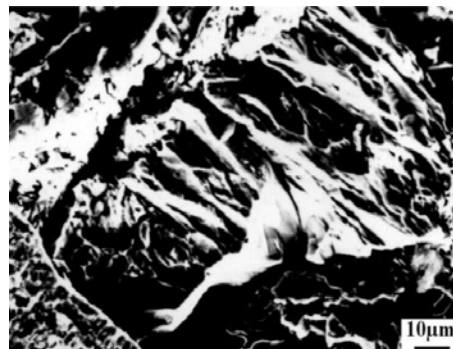
Obr. 3. SEM mikrogram „perlových reťazcov“ na povrchu arzenopyritu po 10 dňoch biologicko-chemického lúhovania
Fig. 3. SEM secondary electron image. „Pearl-string-like chains“ after 10 days of biological-chemical leaching on the arsenopyrite grain surface.



Obr. 4. Prednostné rozpúšťanie arzenopyritu (asp) voči pyritu v procese biologicko-chemickej oxidácie sulfidických rúd (As-bohaté zóny arzenopyritu vykazujú značný stupeň intenzívnej korózie). Povrch pyritu (py) ostáva aj po 18 dňoch biochemického rozpúšťania bez známk oxidácie. a) Kryštál arzenopyritu s líniovým diagramom obsahov As a Sb (mikrogram v odrazených elektrónoch).
Fig. 4. Preferential dissolution of arsenopyrite (asp) in process of biological-chemical oxidation of sulphide ores (the As-rich zones of arsenopyrite grains show relatively intensive features of corrosion). Pyrite (py) stay after 18 days of biological-chemical dissolution intact; a) SEM backscattered electron image. Arsenopyrite crystal with line diagram of As and Sb.



Obr. 5. Prednostné rozpúšťanie arzenopyritu (asp) na kontakte s pyritom (py) v dôsledku galvanického efektu po 18 dňoch lúhovania
Fig. 5. Preferential dissolution of arsenopyrite (asp) on contact with pyrite (py) crystal as a consequence of galvanic effect after 18 days of leaching



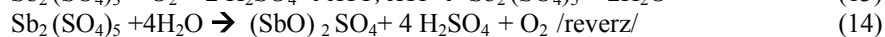
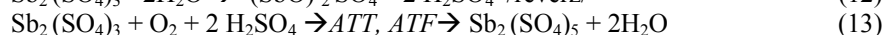
Obr. 6. Vznik lineárnych depresii po chemickom lúhovaní na povrchu pyritu.
Fig. 6. Linear depressions on the pyrite surface after chemical leaching.

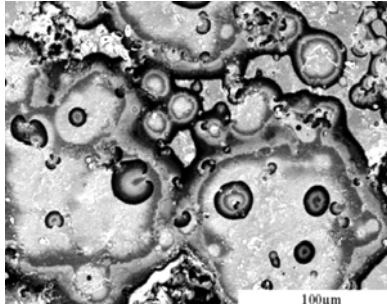
Kinetika chemickej oxidácie pyritu bola pomalšia a prejavovala sa vznikom lineárnych depresii (obr.6) a v následnej rovnomernej oxidácii celých kryštálových zón. Po 18 dňoch dochádza v porovnaní s biooxidáciou k menej intenzívnemu rozkladu povrchu kryštálu hlavne v zónach bohatých na As.

Biologicko-chemická oxidácia Sb-minerálov (rýdzi Sb, antimonit, gudmundit, berthierit)

Pri exogénnych procesoch všetky primárne Sb minerály (rýdzi Sb, antimonit, gudmundit a berthierit) pomerne ľahko oxidujú a tvoria zlúčeniny, ktoré sú v roztokoch s pH 4 – 8 málo rozpustné až nerozpustné (Boyle, 1979). Tieto minerály sú vo väčšine prípadov pomerne stabilné a usadzujú sa bezprostredne na zvetrávajúcich rudách, takže migračné schopnosti Sb sú v oxidačnej zóne značne obmedzené (Polaňski, Smulikowski, 1978). Len okrajovo dochádza k vzniku rozpustných alkalických solí kyseliny antimonitnej – antimoničnanov (rozpustnosť $K_2H_2Sb_2O_7$ je $27,4 \text{ g.l}^{-1}$ pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $Na_2H_2Sb_2O_7$ $0,3 \text{ g.l}^{-1}$ pri $12,3 \text{ }^\circ\text{C}$; Smirnov, 1956). Nepatrná rozpustnosť antimoničnanov spôsobuje, že do hydrosféry prechádza len nepatrné množstvo Sb. Antimón je najmobilnejší pri nízkom pH (Read, 2000). Torma a Gabra (1977) a Roe et al. (1993) uvádzajú, že antimonit sa v prítomnosti ATF najintenzívnejšie oxiduje pri pH 1,75 a pri $35 \text{ }^\circ\text{C}$.

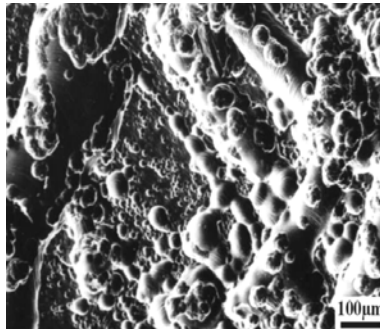
Torma (1988) opísal priebeh biologicko-chemickej oxidácie rovnicami:





Obr. 7. SEM mikrogram leptacích obrazcov pripomínajúcich kolomorfnú štruktúru na povrchu rýdzeho antimónu po 6 dňoch biochemickej oxidácie.
Fig. 7. SEM secondary electron image. Colomorphous-like etching-patterns on the native Sb surface after 6 days of biological-chemical leaching.

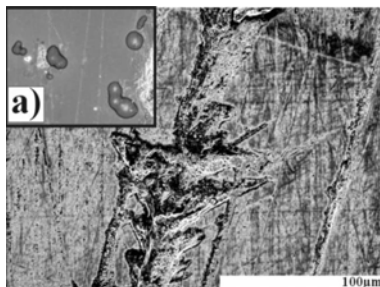
Oxidáciou rýdzeho Sb, antimonitu a ďalších minerálov Sb (napr. gudmunditu a berthieritu) vznikajú rôzne supergénne Sb minerály, z ktorých najčastejšie sú cervantit $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$, senarmonit Sb_2O_3 , valentinit Sb_2O_3 , stibiokonit $Sb^3Sb^5_2(O,OH,H_2O)_{6-7}$, romeit $(Ca,Na)_2Sb_2(O,OH)_7$, oxysulfid kermezit ktorý je mimoriadne bežný na ložisku Pezinok a početné iné antimónové oxidy (Kušnierová a kol. 1997). V oxidačných podmienkach je najstabilnejší kation Sb^{5+} (Boyle, 1979), ktorý sa vyskytuje v celom rade prírodných oxidov Sb (cervantit, stibiokonit a i.) a v antimonátoch.



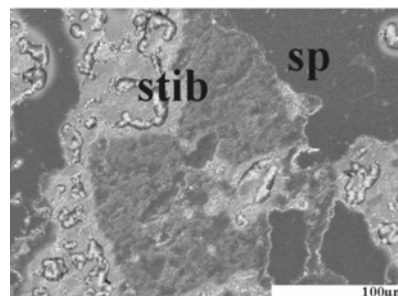
Obr. 8. Leptové obrazce, zvyrazňujúce trigonálnu štruktúru rýdzeho Sb po 10 dňoch biochemického lúhovania.
Fig. 8. Etching-patterns showing the trigonal mineral-structure of native Sb after 10 days of biological-chemical leaching



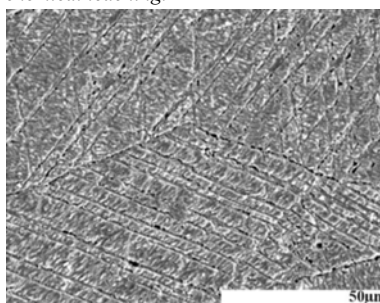
Obr. 9. SEM mikrogram. Koncentricky rýhované globulárne útvary na povrchu rýdzeho Sb po 18 dňoch biochemického leptania
Fig. 9. SEM secondary electron image. Concentrically lined globular-shaped surface of the native Sb after 18 days of biological-chemical leaching.



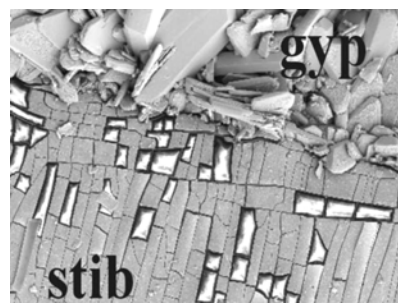
Obr. 10. Trojuholníkové leptacie obrazce na povrchu antimonitu po 10 dňoch biochemickej oxidácie; a) Uchytenie sa ATF baktérií na povrchu antimonitu po 7 dňoch biochemického lúhovania.
Fig. 10. Triangular-shaped etching-patterns at the stibnite surface after 10 days of biological-chemical oxidation. a) Attachment of ATF bacteria on the stibnite surface after 7 days of biological-chemical leaching.



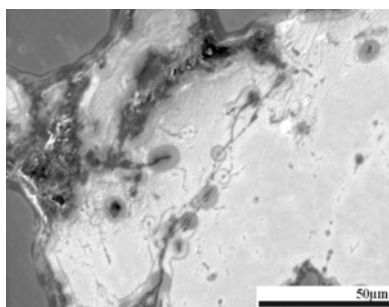
Obr. 11. Prednostné rozpúšťanie antimonitu (stib) na kontakte so sfaleritom (sp) v dôsledku galvanického efektu po 10 dňoch lúhovania.
Fig. 11. Preferential dissolution of stibnite (stib) on contact with sphalerite (sp) crystal as a consequence of galvanic effect after 10 days of leaching.



Obr. 12. SEM mikrogram leptacích obrazcov na povrchu antimonitu po 10 dňoch chemického lúhovania, odrážajúcich stavbu mriežky
Fig. 12. SEM secondary electron image of the etching-patterns on the stibnite crystal surface after 10 days of chemical leaching

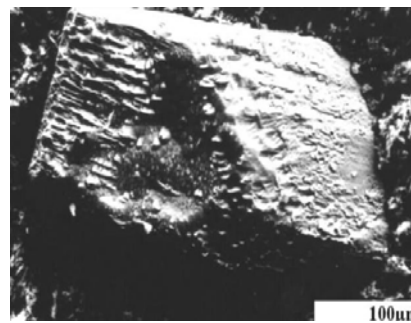


Obr. 13. Vznik idiomorfnych kryštálov sadrovca na kontakte s dlaždicovito naleptaným povrchom ihlice antimonitu po 18 dňoch chemického rozpúšťania.
Fig. 13. Euhedral gypsum crystals on the contact with flagstrone pavement-like-etched stibnite needle after 18 days of chemical dissolution



Obr. 14. Prichytenie ATT a ATF baktérií na povrchu gudmunditu po 7 dňoch biochemického lúhovania.

Fig. 14. Attachment of ATT and ATF bacteria on the gudmundite surface after 7 days of biological-chemical leaching.



Obr. 15. SEM mikrogram naleptaného povrchu gudmunditu, odrážajúceho štruktúru kryštálu po 18 dňoch biochemickej degradácie.

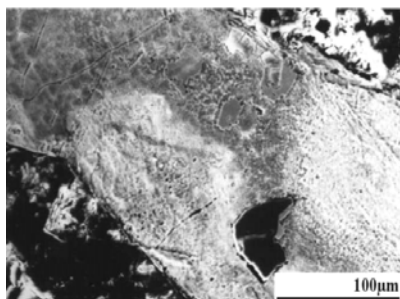
Fig. 15. SEM photograph showing the etched surface of gudmundite after 18 days of biological-chemical leaching.

Experimentálne bolo zistené, že už po 2 dňoch biologicko-chemickej oxidácie löllingitu je možné pozorovať prvé známky rozpúšťania a následnej degradácie na povrchu rýdzeho Sb v dôsledku aktívnej činnosti ATF. Postupne s dobou lúhovania vznikali leptacie obrazce pripomínajúce kolomorfné štruktúry (obr.7) a rozpúšťacie trhliny v miestach „uchytenia“ sa baktérií, ktoré sa postupne prehľbovali a zvyrazňovali trigonálnu štruktúru minerálu (obr.8). Po biooxidácii tvajúcej približne 10 dní došlo v dôsledku rozpúšťania povrchu ku vzniku zaujímavých sférických útvarov s koncentrickým rýhovaním (obr.9). Chemická oxidácia rýdzeho antimonu nebola sledovaná.

Pri biologicko-chemickej oxidácii antimonitu - Sb_2S_3 sa po 7 dňoch objavili prvé stopy po rozpúšťaní baktériami ATF (obr.10a) a po 10 dňoch leptacie obrazce a kaverny trojuholníkového tvaru (obr.10b), usporiadané v línách rovnobežných s osou c antimonitovej ihlice, takže postup lúhovania odráža kryštalografickú stavbu antimonitu. Na styku antimonitu a sfaleritu dochádza po 10 dňoch k intenzívnemu rozpúšťaniu a vzniku priehlbiny (obr.11).

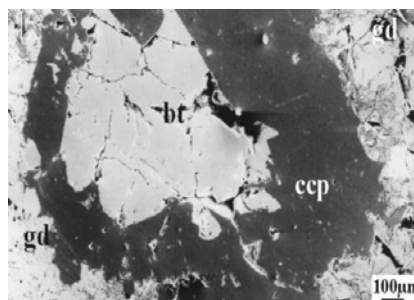
Chemickým lúhovaním antimonitu po 5 - 10 dňoch vznikli leptacie obrazce, zvyrazňujúce kryštalovú štruktúru (obr.12). Po 18 dňoch vznikli pozdĺž karbonátových žiliek kryštály sadrovca a na povrchu antimonitu sa prejavuje intenzívne rozpúšťanie minerálu (obr.13).

Biologicko-chemická oxidácia gudmunditu $FeS.Sb_2S_3$ je pomerne rýchla. Po 7 dňoch biologicko-chemickej oxidácie bolo možné pozorovať prichytenie sa baktérií na povrchu kryštálu (obr.14) a vznik rozpúšťacích lemov po obvodě a pozdĺž trhlín minerálu. Po 18 dňoch biooxidácie vznikajú kaverny štvorcového tvaru a lineárne depresie, kopírujúce kryštalovú stavbu gudmunditu (obr.15). Pri chemickej oxidácii gudmunditu v kontrolnom experimente došlo po 18 dňoch k naleptaniu povrchu (obr.16).



Obr. 16. Naleptaný povrch gudmunditu po 18 dňoch chemického rozpúšťania

Fig. 16. Etched gudmundite surface after 18 days of chemical dissolution.



Obr. 17. Nenarušený povrch chalkopyritu (ccp), slabo naleptaný povrch berthieritu (bt) a výrazne zoxidovaný gudmundit (gd) po 18 dňoch biochemického leptania.

Fig. 17. Uninterfered chalcopyrite (ccp) surface, moderately etched berthierite (bt) and intensively oxidized surface of gudmundite (gd) after 18 days of biological-chemical leaching

Berthierit $FeS.Sb_2S_3$ sa javil voči biologicko-chemickej ale aj chemickej oxidácii odolnejší ako gudmundit (obr.17). Až po 18 dňoch sa na povrchu kryštálov objavili prvé známky naleptania a k intenzívnemu biochemickému rozpúšťaniu začalo dochádzať až po 21 dňoch. Výlučne chemické rozpúšťanie sa začalo výraznejšie prejavovať až po 30 dňoch.

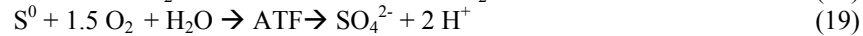
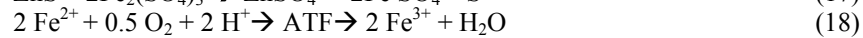
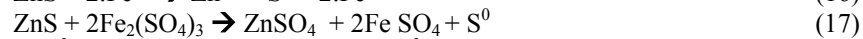
Biologicko-chemická oxidácia sfaleritu

Priamy a nepriamy mechanizmus biologicko-chemickej oxidácie sfaleritu opísali Torma (1977, 1987), Bonn a Heijnen (in Da Silva et al., 2003) a i. nasledovnými rovnicami:

Priamy mechanizmus:

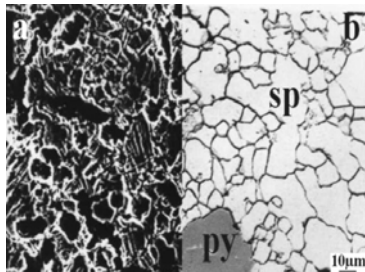


Nepriamy mechanizmus:



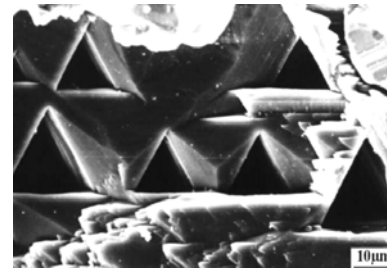
Baktérie v nepriamom mechanizme lúhovania regenerujú Fe^{3+} ióny a priamo oxidujú elementárnu síru na sulfátový anión. Takýto nepriamy mechanizmus biolúhovania sa môže uplatňovať aj na ďalších mineráloch zloženia Me^{2+}S^2 , kde Me^{2+} predstavuje rôzny bivalentný kovový ión (Boon a Heijnen in Da Silva et al., 2003).

V experimentoch biologicko-chemickej oxidácie sfaleritu bolo po 18 dňoch biooxidácie možné pozorovať známky rozpúšťania pozdĺž inklúzií jednotlivých zŕn minerálneho agregátu. Po 25 dňoch bol už povrch kryštálových jedincov výrazne rýhovaný (obr.18a), avšak na idiomorfnych inklúziách pyritových kryštálov stále neboli (s výnimkou leptacích obrazcov) pozorované žiadne významnejšie znaky biodegradácie. Finálnym štádiom biooxidácie sfaleritu je po 40 dňoch intenzívne naleptanie kryštalu, ktoré obnažuje tetraedrickú štruktúru mriežky (obr.19, 20).



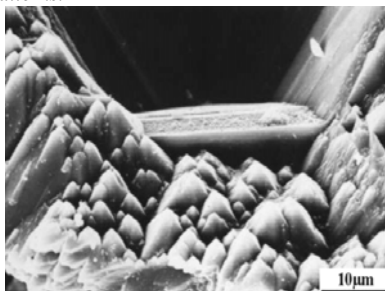
Obr. 18a. Sieťovito rýhovaný povrch sfaleritového agregátu po 25 dňoch biochemického lúhovania médiom, obsahujúcim ATF baktérie; b) Rozpúšťanie sfaleritu (sp) pozdĺž inklúzií po 20 dňoch chemického lúhovania. Povrch pyritu (py) nevykazuje známky naleptania alebo rozpúšťania.

Fig. 18a. Channelled surface of grains of sphalerite aggregate after 25 days of biological-chemical leaching by ATF and ATF containing medium; b) dissolution of sphalerite (sp) along interstitial lines after 20 days of chemical leaching. Pyrite (py) surface show no dissolution or etching patterns.



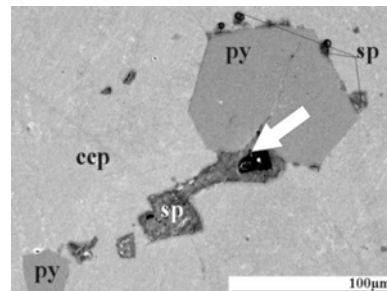
Obr. 19. SEM mikrogram. Vyleptaná kryštálová štruktúra sfaleritu po 40 dňoch biochemického lúhovania za pôsobenia baktérií ATF.

Fig. 19. SEM secondary electron image. Etched texture of sphalerite crystal after 40 days of biological-chemical leaching using medium containing ATF.



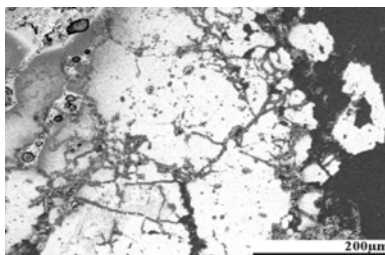
Obr. 20. Vyleptaná kryštálová štruktúra sfaleritu po 40 dňoch biochem. lúhovania za pôsobenia baktérií ATF.

Fig. 20. Etched texture of sphalerite crystal after 40 days of biological-chemical leaching using medium containing ATF.



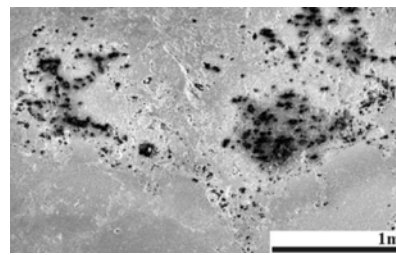
Obr. 21. Prednostné rozpúšťanie sfaleritu (sp) na kontakte s pyritom (py) v dôsledku galvanického efektu (ccp – chalkopyrit).

Fig. 21. Preferential dissolution of sphalerite (sp) on contact with pyrite (py) in the consequence of galvanic effect. (ccp - chalcopyrite).



Obr. 22. Prejavy rozpúšťania v miestach trhlín zrna po metabolickej činnosti ATF po 10 dňoch lúhovania

Fig. 22. Demonstration of first dissolution patterns along cracks caused by metabolic activity of ATF bacteria containing medium after 10 days of leaching.



Obr. 23. Vznik malých kavern v pórovitých častiach pyritových zŕn po 25 dňoch biochemického lúhovania.

Fig. 23. At 25 days of biological-chemical appear on the porous surface of pyrite grains.

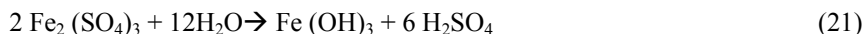
Po 20 dňoch chemického rozpúšťania bolo možné na povrchu sfaleritu pozorovať len mierne naleptaný povrch a kanáliky na inklúziách (obr.18b). Po 25 dňoch lúhovania bol povrch kryštálov už rovnomerne naleptaný. Len na kontakte sfaleritu s pyritom a chalkopyritom možno pozorovať už po 10 dňoch intenzívne rozpúšťanie sfaleritu (obr.21), pravdepodobne v dôsledku galvanického efektu.

Biologicko-chemická oxidácia pyritu

Torma (1958) opísal proces biologicko-chemickej oxidácie pyritu nasledovnou sumárnou rovnicou:



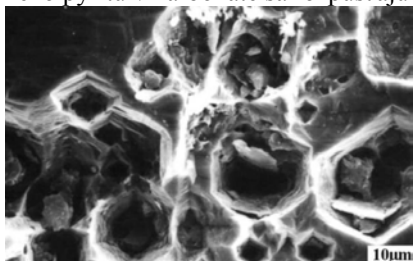
Uvádza, že ak sa v kyslom prostredí extrakčného živného média nachádza určitá koncentrácia Fe^{3+} iónov, ich časť podľahne hydrolytickým reakciám s následnou tvorbou H_2SO_4 :



Morfologické zmeny na povrchu biologicko-chemicky lúhovaných zrn pyritu bolo možno pozorovať po 10 dňoch len pozdĺž trhlín (obr.22). Bunky baktérií sa formovali do reťazcov alebo vytvárali zhluky. Po 25 dňoch bol povrch zrn pyritu pokrytý hrubou kôrkou sekundárnych minerálov. K rozpúšťaniu dochádzalo prednostne pozdĺž trhlín a žiliek. Na okrajoch a v strede zrna možno pozorovať bodové rozpúšťanie a vznik kavern o rozmeroch niekoľkých μm . Pórovité časti kryštálov podliehali biodegradácii rýchlejšie ako kompaktné rastové zóny (obr.23).

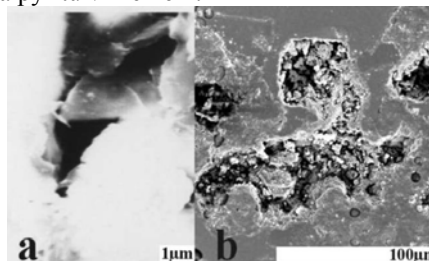
Tvar kavern závisel od orientácie jednotlivých kryštalografických plôch. Ako uvádzajú už Hansford a Drossou (1987), finálnym štádiom biooxidácie sú v miestach slučkových deformácií mriežky kaverny hexagonálneho prierezu (obr.24), na plochách (111) trojuholníkové kaverny (obr.25a), oktaedrické a štvorcové diery na stranách (001) pyritových kociek (obr.25b).

Pri chemickej oxidácii pyritu bol povrch zrna aj po 30 dňoch lúhovania neporušený. Na miestach kalcitových žiliek vznikajú idiomorfne kryštály sadrovca (obr.26). Neskôr (cca po 2 mesiacoch lúhovania) dochádzalo postupne ku vzniku lineárnych depresí a orientovaných tunelov, ktoré vznikajú, podobne ako u arzenopyritu, prednostne v As-bohatých zónach. Prednostne dochádza aj k rozpúšťaniu pyritu okolo inklúzií iných sulfidických minerálov, čo možno pravdepodobne pripísať galvanickému efektu. Inklúzie idiomorfneho pyritu v karbonáte sa rozpúšťajú pomalšie ako zrná pyritu v kremeňi.



Obr. 24. Vznik kavern hexagonálneho prierezu na miestach slučkových deformácií mriežky pyritových oktaedrov po 40 dňoch biochemického lúhovania.

Fig. 24. Hexagonal corrosion pits on pyrite octahedron face after 40 days of biological-chemical leaching, developed on screw dislocations of the cubic lattice.

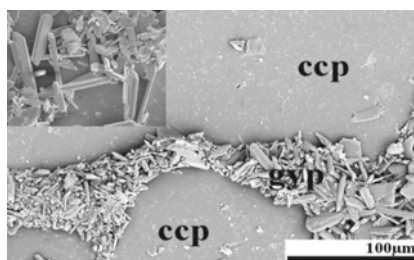


Obr. 25. SEM mikrogram zobrazujúci postup oxidácie povrchu pyritových kryštálov:

a) vznik trojuholníkových kavern na plochách (111),
b) vznik dier štvorcového prierezu na plochách (001) pyritových kociek.

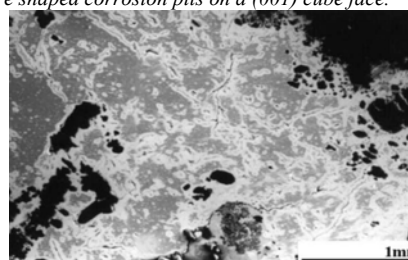
Fig. 25. SEM photographs showing evolution of the surface of pyrite grains during the biological-chemical leaching process:

a) formation of triangle-shaped corrosion pits developed on a (111) octahedron face,
b) a square shaped corrosion pits on a (001) cube face.



Obr. 26. Vznik idiomorfnych kryštálov sadrovca (gy) pozdĺž karbonátom tmelených interstícií medzi zrnami chalkopyritu (ccp) po 10 dňoch biochemického lúhovania.

Fig. 26. Formation of euhedral gypsum (gy) crystals along carbonate cement within chalcopyrite (ccp) aggregate after 10 days of chemical dissolution.



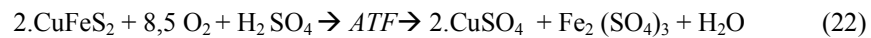
Obr. 27. Prvé známky naleptania povrchu chalkopyritu po 30 dňoch biochemického lúhovania.

Fig. 27. First etching-patterns on chalcopyrite surface after 30 days of biological-chemical leaching.

Biologicko-chemická oxidácia chalkopyritu

Karavajko (1968) opísal deje biologicko-chemickej oxidácie chalkopyritu nasledovnými sumárnymi rovnicami:

- priamy mechanizmus biologicko-chemickej oxidácie:



- nepriamy mechanizmus chemickej oxidácie:



Experimentmi bolo zistené, že kinetika oxidačných dejov v súbore skúmaných sulfidických minerálov je najpomalšia u chalkopyritu, čo potvrdzuje skutočnosť, že aj po 30 dňoch chemického i biologicko-chemického lúhovania bolo možné pozorovať iba slabé naleptanie povrchu (obr.27).

Diskusia

Ako ukázali už práce Trtíkovej et al. (1997), Trtíkovej (1999) a Andráša et al. (2004), v ložiskovom rajóne Pezinok je možné rozlíšiť dva typy banských drenážnych vôd:

1. prvý typ sa vyznačuje extrémnou aciditou ($\text{pH} < 3$) a viaže sa na synsedimentárne masívne pyrit-pyrotínové rudy,
2. druhý typ tvoria viac-menej neutrálne drenážne vody ($\text{pH} 5,5 - 7$), ktoré sa viažu na Sb-karbonátovú mineralizáciu.

Aktivita *ATT* a *ATF* baktérií je podstatne vyššia v prvom type kyslých drenážnych vôd.

Cez odkaliská Sb-rúd v oblasti Kolárskeho vrchu perkolujú hlavne neutrálne vody, a preto je tu intenzita lúhovania podstatne nižšia ako v oblasti pyritových častí zrudnenia ložísk (štôľňa Augustin a pod.). Značná časť Fe sa pri neutralizácii roztokov vyzráža vo forme okrov. Tieto tvoria geochemickú bariéru a na ich povrchu sa sorbuje značná časť kovov. Napriek tomu nemožno vylúčiť, že v čase prívalových vôd a iných vplyvov tieto vody s okrovým rmutom prekonávajú bariéry hrádzí a dostanú sa do vodných tokov. Aj podkritické obsahy kovov vo vodách, pokiaľ dlhodobo pretekajú krajinou, intoxikujú riečne sedimenty, v ktorých postupne narastá koncentrácia kovov.

Experimentálne štúdium biogénnej katalýzy z pohľadu zmien morfológie povrchu v odkaliskách obsiahnutých sulfidických minerálov potvrdilo značné rozdiely v kinetike a charakteristike rozkladu skúmaných minerálov. Reakčná schopnosť minerálov odráža distribúciu reaktívnych plôch a bodov na povrchu kryštálov a vzťah týchto bodov k energii kryštalickej mriežky minerálov. Pri biologicko-chemickej oxidácii bolo na povrchu minerálov možno pozorovať rôzne znaky rozpúšťania, ktoré súviseli s metabolickými pochodmi baktérií. Tak napríklad biochemická oxidácia pyritu sa vyznačovala vznikom typických leptáčich dier, aké opísali Bennett a Tributsch (1977), Morin (1990), ako aj Morion et al. (1991), opísali galvanickú interakciu medzi rôznymi sulfidickými minerálmi, pri ktorej dochádza k prenosu elektrónov z jedného sulfidického minerálu, ktorý tvorí anódu na druhý, menej elektroaktívny sulfidický minerál. Podľa Crundwella (1989) možno tento jav interpretovať aj ako modifikáciu polovodičových vlastností sulfidov, ktorú doprevádzajú drobné zmeny štruktúry a fyzikálnych vlastností sulfidických minerálov, ako sú odraznosť, mikrotvrdosť, vodivosť, atď. Galvanický účinok urýchľuje rozpúšťanie minerálov. Takýto jav bol pozorovaný vo viacerých prípadoch aj na vybraných sulfidických mineráloch z odpadových hald ložiska Pezinok, keď na styku rôznych sulfidických minerálov, alebo okolo uzavretín sulfidov, dochádzalo k prednostnému (selektívnemu) rozpúšťaniu kontaktných zŕn. Na druhej strane, v dôsledku neutralizačného efektu sprievodnej uhličitanovej zložky, sa v prípade inklúzií sulfidov v karbonátoch prejavilo značné spomalenie chemického i biochemického procesu oxidácie, ktorého sprievodným javom bol vznik sadrovca.

Záver

Priebeh rozkladu skúmaných rudných minerálov v procesoch biologicko-chemickej oxidácie za prítomnosti autochtónnych, acidofilných, síru a železo oxidujúcich baktérií *ATF* a *ATT* v porovnaní s chemickou oxidáciou je v princípe podobný, avšak kinetika oboch procesov je odlišná. Vyššia kinetika biologicko-chemických procesov oxidácie skúmaných sulfidov potvrdzuje biokatalytický účinok autochtónnych baktérií.

Z experimentov vyplynulo, že aspekt biogénnej katalýzy sa najintenzívnejšie prejavil v procese oxidácie löllingitu. Ostané skúmané minerály je možné zoradiť podľa klesajúcej kinetiky oxidácie do nasledovného radu:

arsenopyrit, rýdzi Sb, antimonit, gudmundit, berthierit a sfalerit. Najodolnejšie voči biologicko-chemickej ako aj chemickej oxidácii, sa javili pyrit a chalkopyrit.

U löllingitu, arsenopyritu a pyritu sa prejavila pozitívna korelácia medzi rýchlosťou oxidácie a obsahmi As. U niektorých minerálov sa prejavil galvanický efekt a to napríklad na kontakte dvoch rôznych minerálov, alebo dvoch rastových zón minerálov s odlišným obsahom izomorfných prvkov u nábrusov s obsahom arsenopyritu, pyritu a gudmunditu. Idiomorfne kryštály pyritu v karbonátoch sa rozpúšťali pomalšie ako rovnaké kryštály v kremeni. Tvar rozpúšťacích kavern a tunelov je u niektorých minerálov (najmä u pyritu) závislý na kryštalografickej orientácii jednotlivých kryštálových plôch.

Porovnanie biologicko-chemickej oxidácie s chemickou oxidáciou jednotlivých minerálov na nábrusoch umožnilo zistiť rozdiely v mechanizme rozpúšťania. Štruktúry, ktoré vznikali pri biochemickej oxidácii za spolupôsobenia baktérií *ATF*, sa vyznačovali niektorými špecifickými črtami:

- Bakteriálne lúhovanie spôsobuje vznik kavern a bodových leptových obrazcov, ktoré vznikli pravdepodobne v dôsledku priameho mechanizmu biologicko-chemickej oxidácie kontaktného rozpúšťania mikroorganizmami a súvisia s metabolickými pochodmi aplikovaných baktérií.
- Tvar vzniknutých kavern závisí od kryštalografickej orientácie leptaných plôch.
- Dôsledkom chemickej oxidácie je vznik rôznych orientovaných tunelov, línií a rozpúšťacích plôch.

U oboch mechanizmov oxidácie sa po istom čase tvoria na povrchu minerálov povlaky a kôrky sekundárnych minerálov.

Pod'akovanie

Autori ďakujú za pomoc pri technických prácach Mgr. Nataši Halašiovej.

Práca je súčasťou riešenia grantových projektov agentúry VEGA 2/2062/24 a 2/4094/24 a projektu Ministerstva životného prostredia VTP 25.

Literatúra - Referencs

- Andráš, P.: Refractory gold in Western Carpathians and effect of bacterial weathering of auriferous sulphide minerals. *In: MDSG 94 - Mineral Deposits Studies Group Annual Meeting, Manchester, 78-79, 1995.*
- Andráš, P., Milovská, S., Kušnierová, M., Chovan, M., Adam, M., Šlesárová, A., Hajdučková, E., Lalinská, B.: Environmental hazards at the Sb- (Au-) deposit Pezinok (Slovakia) in relation to the chemical and biological-chemical oxidation processes., *7th International symposium on Environmental geotechnology and global sustainable development introduction. (International Society of Environmental technology) Helsinki 2004.*
- Baláž, Kušnierová, M., Varencova, Mišura: Mineral properties and bacterial leaching of intensively ground spralerite and sphalerite-pyrite mixture. *Int. J. Miner. Proc., 40, 1994.*
- Bennet, J.C & Tributsch H.: Bacterial Leaching Paternms on Pyrite Crystal Surfaces, *Journal of Bacteriology, 134, 1, 310-317, 1977.*
- Boyle, R. W.: The geochemistry of gold and its deposits. *Bull. Geol. Surv. Can., 280 (Ottawa), 584p, 1979.*
- Cambel, B.: Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralógia a geochémia ich rúd. *Acta geol. geogr. Univ. Comen., Geogr., 3, 338s, 1959.*
- Colmer, A., R., Hinkle, M., E.: The role of microorganisms in acid mine drainage. *A preliminary report; Science, 106, 253p, 1947.*
- Crundwel, F., K.: The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulfide minerals. *Hydrometallurgy, 22, 141-157, 1989.*
- De Silva, G., Lastra, M. R., Budden, J. R.: Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena. *Minerals Engineering, 16, 199-203, 2003.*
- Di Spirito, A., A., Tuovinen, O., H.: Arch. Microbiol, *133, 28-33, 1982.*
- Ehrlich, H., L.: Geomicrobiology, *2nd edition. Marcel Dekker, Inc. New York, NY, 1990.*
- Greenwood, N., N., Earnshaw, A.: Chemie der Elemente., *Würzburg, 1707 p, 1990.*
- Chovan, M., Rojkovič, I., Andráš, P., Hanas, P.: Ore mineralization of the Malé Karpaty Mts. (*Western Carpathians*). *Geologica Carpathica, 43, 5, 275-286, 1992.*
- Chovan, M., Khun, M., Viliňovič, V., Šucha, V., Trtíková, S.: Mineralógia, petrografia a geochémia Au - As - Sb mineralizácie v štôlni Trojárová. *Univerzita Komenského, Bratislava – Geologický prieskum, Spišská Nový Ves, Manuscript, 83 s, 1994.*
- Karavjanko, G., I.: Bakteriálny spôsob vyšćelačivania medi iz rod. *In.:zb.Primenenie bakteriálnovo metoda vyšćelačivania cvetnych metalov iz zabalansovyh rud, Moskva, Cvetmetinformacija, 1968.*

- Karavjanko, G.I.: Rol' mikroorganizmov v vyščelačivanií metalov iz rud, *Nauka, Moskva, 1972.*
- Karavajko, G.,I., Grudev, S.,N.: Biotechnology of Metals, Centre of International Projects GKNT, *Moscow, 122 s, 1985.*
- Kušnierová, M., Andráš, P., Križani I.: The influence of the chemical composition and the crystal structure of arsenopyrite and pyrite on the process of bacterial oxidation., *Mineralia Slovaca, 26, 4, 272 – 276, 1994.*
- Kušnierová, M. a kol. 1997: Poznatky o možnostiach aplikácie minerálnych biotechnológií v pri spracovaní sulfidických rúd Slovenska, *Acta Montanistica Slovaca, 3.r.2,s.273-278.*
- Kušnierová, M., Fečko, P.: Minerálne biotechnológie I. v ťažbe a úprave sulfidických ložísk. *Ostrava, 120 s, 2001.*
- Kušnierová, M. Štyriaková, I.: Biotransformácia sulfidov, *In: Biohydrometalurgia - III., ÚGt SAV Košice, 19-25, 1994.*
- Letko, V., Sergejev, V., I., Šimko T., G.: Prieskum znečistenia horninového prostredia a odkaliska RB Pezinok, Manuscript, *IG Prif UK, Bratislava, 123 s, 1992.*
- Morin, D.: Bacterial leaching of refractory gold sulphide ores. BRGM, *Orleans, Manuscript, 30 p, 1990.*
- Morion, P., Monroy, M., Mustin, C., Berthelin, J.: Effect of auriferous sulfide minerals structure and composition on their bacterial weathering. *Source, transport and deposition of metals. Balkema, Rotterdam, 561-564, 1991.*
- Natarjan, K.,A., Imasaki, I., Reid, K.,J.: Progress in Biohydrometalurgy, *169-183, 1983.*
- Nesterov, L., J.,Bibikov, N., S.: Kurs elektrorazvedki, *GONTI 1938.*
- Panin, V., V., Karavaiko, G., I., Pol'kin, Z.: Mechanism and kinetics of bacterial oxidation of sulphide minerals. *In: Biogeotechnology of metals. (G. I. Karavaiko - S. N. Groudev Eds.). Centre of International Projects GKNT, Moskva 1985, 197-215.*
- Polaňski, A., Smulikowski, K.: Geochémia. *SPN (Bratislava 1978), 496-497.*
- Pol'kin, S.,I.,Adamov, E., V., Panin, V., V.: Technologia bakterialno vyščelačivanja cvetnyh i redkikh metallov, *Nedra, Moskva 1982.*
- Pronk, T., T., de Bruyn, J., C., Bos, P., Kuenen, J., G.: Anaerobic growth of Thiobacillus ferrooxidans. *Appl. Environ. Microbiol. 58. 2227-2230, 1994.*
- Read, S.: Acid rock drainage. *Metals in the New Zealand environment. Univ. Of Otago, 247 p, 2000.*
- Roe, F., Lewandowski, Z., Chen, D., Hughes, R.: Theoretical and Experimental Studies on Diffusion of Metal Ions and Reaction with Biopolymers, *Biohydrometallurgical Technologies: Proceedings of an International Biohydrometallurgy Symposium 1993, A.E.Torma, M.L. Apel, and C.L. Brierley, (Eds.), Jackson Hole, Wyoming, Vol. 2, 145-158.*
- Silverman, M., P., Lundgren, D.,G.: Studies on the chemoautotropic iron bacterium Ferroacillus. *Journal of Bacteriology. 78, 326 p, 1959.*
- Smirnov, S., S.: Oxydační pásma sulfidických ložísek. *ČSAV (Praha), 304 s, 1956.*
- Starr, M., P., Stolp, H., Trüper, H., G., Balows, A., Schlegel, H., G.: The Prokaryotes, Springer Verlag, *Berlin, 1023 p, 1981.*
- Svešnikov, G., B.: Elektrochimičeskije procesy na sulfidnyh mestoroždenijach. *Izd. Leningrad. Universiteta, 1967.*
- Torma, A., E, Gabra, G., G.: Oxidation of stibnite by Thiobacillus ferrooxidans. *Antonie van Leeuwenhoek Journale, Vol. 43, 1-6, 1977.*
- Torma, A., E.: Impact of Biotechnology on Metall Extractions., *Min. Processing and Extractive Metallurgy Rewiew, Vol.2, 1987.*
- Torma, A., E.: Leaching of Metals., *Biotechnology. Vol.6b,Ed.: H.-J. Rehm and G.Reed,VCH,mbH,D-6940, 1988.*
- Trtíková, S., Chovan, M., Kušnierová, M.: Oxidation of pyrite and arsenopyrite in the mining wastes (Pezinok – Malé Karpaty Mts). *Folia Fac. Sci.Nat. Univ. Mas. Brun. Geologia, 39, 225-231, 1997.*
- Trtíková, S.: Okre železa – produkty zvetrávacieho procesu na Fe a Sb-Au-As ložiskách Malých Karpát. *Dizertačná práca. Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava, 102 s, 1999.*
- Winogradský: Mikrobiologija počvy, *Moskva, Izd. AN SSSR, 1952.*
- Yongzhu, Z., et.al.: Biooxidation of Two Arsenical Refractory Gold concentrates and Gold Cyanidation, *In.:Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals, Kalgorlic, 26-28.oct.,p.345-348, 1992.*