



Utleniania minerałów rudnych ze złoża Pezinok (Małe Karpaty – Karpaty Zachodnie, Słowacja) metodą biologiczno-chemiczną

Biological-chemical oxidation of ore minerals at the Pezinok deposit (Malé Karpaty Mts., Western Carpathians, Slovakia)

*Peter ANDRÁŠ¹⁾, Mária KUŠNIEROVÁ²⁾, Marcel ADAM³⁾,
Andrea ŠLESÁROVÁ⁴⁾, Martin CHOVAN⁵⁾*

¹⁾ RNDr., CSc.; Geological Institute of the Slovak Academy of Sciences, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica, Slovakia; tel.: +421 48 41 23 943 ext.33; e-mail: andras@savbb.sk

²⁾ Doc. Ing., PhD.; Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovakia; tel.: +421 55 79 22 618, 22; e-mail: kusnier@saske.sk

³⁾ Geological Institute of the Slovak Academy of Sciences, Severná 5, 974 01 Banská Bystrica, Slovakia;

⁴⁾ Ing.; Institute of Geotechnics of the Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovakia; tel.: +421 55 79 22 613; e-mail: aslesar@saske.sk

⁵⁾ Prof. RNDr., CSc.; Department of Mineralogy and Petrology, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Mlynská Dolina, 842 15 Bratislava 4, Slovakia; tel.: +421 26 02 96 298; e-mail: martin.chovan@fns.uniba.sk

RECENZENCI: prof. Ing. Peter FEČKO, Csc.; dr Elżbieta KONOPKA

Streszczenie

W artykule przedstawiono porównanie wyników ługowania chemicznego i biologiczno-chemicznego rud antymonu i złota Sb-(Au) ze złoża Pezinok (Małe Karpaty Mts., Western Carpathians, Słowacja) przeprowadzonego w tych samych warunkach. Wyniki badań przedstawiają kolejność i postęp utleniania zaprezentowanych minerałów rudnych (lelingit, arsenopiryty, stybnit, antymon rodzimy, gudmunit, berthierit, piryt, sfaleryt i chalkopiryt). Wykazano różnice między ługowaniem chemicznym i biologiczno-chemicznym szlifowanych powierzchni wybranych minerałów siarczkowych. Efekty ługowania biologiczno-chemicznego minerałów siarczkowych są znacząco wyższe od wyników ługowania chemicznego bez udziału bakterii.

Słowa kluczowe: minerały siarczkowe, utlenianie biologiczno-chemiczne, utlenianie chemiczne, *Acidithiobacillus ferrooxidans*

1. Wprowadzenie

Ponad stuletnia eksploatacja górnicza w złożu Pezinok spowodowała zmiany w rzeźbie terenu i doprowadziła do powstania licznych hałd, odkrywek, osadników odpadowych zawierających duże ilości minerałów rudnych (głównie siarczkowych).

Występujące w złożu siarczki są jednym z głównych metabolicznych substratów, niezbędnych w uaktywnieniu autochtonicznych, acidofilnych, tionowych bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* i *Leptospirillum ferrooxidans*, katalizujących procesy utleniania minerałów siarczkowych. W wyniku długotrwałej, intensywnej eks-

Summary

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

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

1. Introduction

More than 100 years of mining activity at the Pezinok deposit caused the changes in the land relief and led to the opening of numerous adits, heaps, open-pit mining works and sludge lagoons containing the large amount of ore (mainly sulphide) minerals.

Ore-filling of sulphide deposits is one of the main metabolic substrates necessary for the activity of autochthonous, acidophilous and thionic bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* and *Leptospirillum ferrooxidans* catalysing the sulphide minerals oxidation processes. As a result of the long-time and intensive mining activity the

ploatacji górniczej znajdujące się w złożu minerały siarczkowe zostały usunięte z naturalnego środowiska masywu skalnego, gdzie pozostawały w stanie względnej równowagi, i zostały poddane równoczesnemu oddziaływaniu gazów atmosferycznych, wody oraz wpływowi czynników biologicznych.

Ponadto zwiększenie powierzchni aktywnej poprzez głębokie rozdrobnienie rudy i zastosowanie odczynników chemicznych w procesie technologicznym produkcji koncentratów siarczkowych podwyższyło reaktywność siarczków w deponowanych odpadach. W miarę upływu czasu składowania stoniowo poprawiały się warunki rozwoju autochtonicznych szczepów bakteryjnych. Działalność górnicza miała wpływ na środowisko złożowe, obieg wody oraz intensywność utleniania minerałów. Wysoka koncentracja metali Sb, Fe, As w zdeponowanych odpadach stałych i skażonej glebie są źródłem nieustannego zanieczyszczenia złoża, a z kolei aktywność mikroflory autochtonicznej jest źródłem powstawania kwaśnych wód kopalnianych. Powierzchnia i wody gruntowe są zanieczyszczone składnikami pochodzącymi z odczynników flotacyjnych wykorzystywanych do wzbogacania (Letko i in., 1992). Odprowadzone do środowiska metale i odczynniki chemiczne poprzez rośliny i wodę mogą dotrzeć do łańcucha pokarmowego zwierząt i ludzi.

2. Opis złoża

Geologia i mineralogia

Złoże Pezinok (Rys.1) jest usytuowane w Małych Karpatach (Karpaty Zachodnie, 48°18' szer. wschodniej i 17°17' długości północnej) na terenie rezerwatu przyrody. Złoże jest ułożone wzdłuż uskoku tektonicznego o długości 3500 m w kierunku NW–SE (północny-zachód południowy-wschód). Struktura zmineralizowana ma 25–70 m szerokości i około 430 m długości (Chovan i in., 2000). Ze złoża wydobyto około 20 000 ton antymonitu (Uher i in., 2000). Stwierdzona zawartość antymonu (Sb) wynosiła od 1 do 4%, arsenu (As): od 0,5 do 1,5% oraz średnia zawartość złota (Au): 3,6 ppm (Mikula, 1992). Stwierdzone zasoby antymonu wynoszą 5000 ton, a złota 5,5 ton (Uher i in., 2000).

W złożu Pezinok stwierdzono dwa typy mineralizacji:

1. metamorficzna, genetycznie należąca głównie do ekshalatorowo-sedymentacyjnej mineralizacji piritowej wulkanicznego cyklu dewońskiego, który później został zmetamorfizowany,
2. hydrotermalna Sb – Au – As, jako mineralizacja o charakterze epigenetycznym, która najczęściej występuje w łóżu zniekształconych tektonicznie czarnych łupków z okresu wczesnego palaeozoiku (Cambel, 1959; Chovan i in., 1992).

sulphide deposit material was displaced from the original environment of the mountain massive, in which it was in the relatively equilibrium state to the environment exposed to the combined action of atmosphere and water saturated with atmospheric gases and the biological effects.

Moreover, the reactive surface extension caused by the fine grinding of ores and application of chemical reagents in the technological process of sulphide concentrates production increased the reactivity of the relict sulphides in the deposited waste. The conditions for colonisation of deposited waste mainly by autochthonous microorganisms have gradually formed with the deposition time. Mining activity resulted in the opening of the whole mountains, the changes in water circulation and intensive oxidation of the rock environment. The high residual concentrations of metals Sb, Fe, As in the deposited solid wastes and contaminated soils are currently the permanent source of in-situ pollution and due to the activity of autochthonous microflora the source of acid mine drainage generation. Surface and underground waters are also polluted with elements from the floatation agents used in the ores processing (Letko et al., 1992). The released metals and other chemical agents may reach the food chain of animals and humans through plants and water.

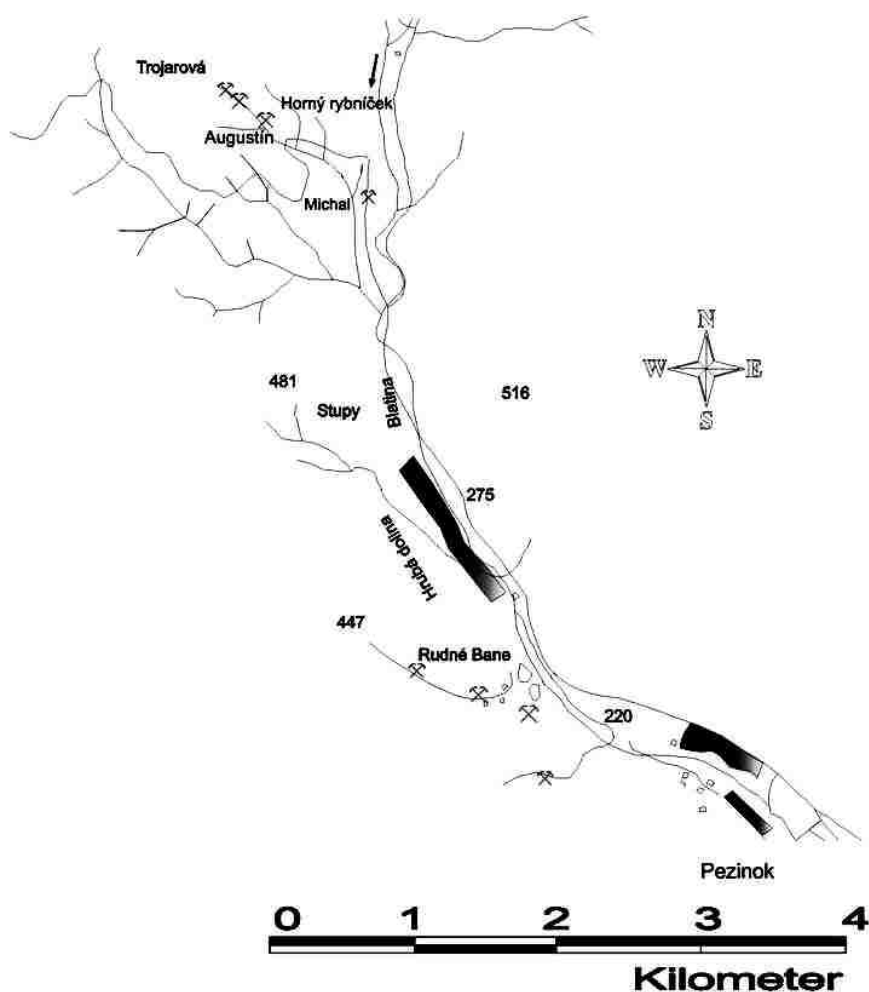
2. Site description

Geology and Mineralogy

The Pezinok deposit (Fig. 1) is situated in Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians, 48°18' n. lat. and 17°17' e. long.) on the protected nature reservation territory. The deposit is situated along about 3500 m long the tectonic fault in the NW–SE direction. The mineralised structure is 25 – 70 m thick at the surface and about 430 m long (Chovan et al., 1992). About 20 000 tons of antimony was exploited from this deposit (Uher et al., 2000). The reported content of Sb ranges from 1% to 4%, of As from 0.5% to 1.5% and the average content of Au is 3.60 ppm (Mikula, 1992). The identified resources of antimony are 5000 tons and of gold 5.5 tons (Uher et al., 2000).

There are two types of ore mineralisation at the Pezinok deposit:

1. metamorphosed, primarily exhalatory-sedimentary pyrite mineralisation genetically related to the Devonian basic volcano-sedimentary cycle which was subsequently metamorphosed and
2. hydrothermal Sb-Au-As mineralisation of epigenetic character which is most frequently located in beds of tectonically deformed black schists of Early Palaeozoic age (Cambel, 1959; Chovan et al., 1992).



Rys. 1
Mapa sytuacyjna badanego zloza

Fig. 1
Situation map of the studied area.

Eksploatacja rud Sb–Au rud w zlozu Pezinok zostala zakonczeni w 1991 (Baláž i Tréger, 2002). W roku 1992 kopalnia zostala zamknieta. Odpady gornicze sa zdeponowane w kilku zwalowiskach i dwuch osadnikach mulow zawierajacych 380 000 m³ odpadow (Trtiková, 1999).

Zdeponowane odpady

Odpady poflotacyjne rud antymonowych byly sukcesywnie deponowane w trzech osadnikach odpadowych. We wzbogacaniu flotacyjnym minerały arsenu i zelaza (glównie arsenopiryt i piryt) przeszly do odpadow. Zawartosc tych minerałów w osadnikach jest znacznie wyzsza niz minerałów antymonu, ktore sa bardziej sklonne do utlenienia. Najczesciej wystepujacym minerałem siarczkowym w lagunach jest arsenopiryt FeAsS, w mniejszej ilosci wystepuje piryt FeS₂ i sporadycznie gudmundyt FeSbS. Stybnit Sb₂S₃ wystepuje rzadko, pirotyt sporadycznie. W niektorych probkach wystepuje wysoka ilosc tlenkow antymonu i zelaza. Tetraedryt Cu₁₂(As,Sb)₄S₁₃, lelingit FeAs₂ i chalkopiryt CuFeS₂ sa rzadkie (Chovan i in. 1994).

The exploitation of Sb–Au ores at the Pezinok deposit was terminated in 1991 (Baláž and Tréger, 2002). The mine was closed in 1992. The mining-waste is deposited in several heaps and two sludge lagoons containing 380 000 m³ of waste material (Trtiková, 1999).

Deposited waste

The waste from the Sb-ores flotation was gradually deposited in three sludge lagoons. Arsenical and Fe-minerals (mainly arsenopyrite and pyrite) were suppressed in the ore-flotation process and passed to waste. The content of these minerals in the sludge lagoons is considerably higher than that of Sb-minerals which are more prone to the oxidation processes. The most frequent sulphide mineral in the sludge lagoons is arsenopyrite FeAsS, a little less pyrite FeS₂ and sometimes gudmundite FeSbS. Stibnite Sb₂S₃ occurs rarely, pyrotine sporadically. In some samples there is a high amount of Sb and Fe oxides. Tetrahedrite Cu₁₂(As,Sb)₄S₁₃, löllingite FeAs₂ and chalcopyrite CuFeS₂ are rare (Chovan et al., 1994).

Jeśli chodzi o minerały niemetaliczne złoża Pezinok zawiera głównie węglany i kwarc czasami wbudowane do minerałów rudnych. Łupki występują rzadko. Spośród minerałów ilastych zidentyfikowano przeważającą ilość illitu, dużą ilość chlorytu oraz kaolinit, który został zidentyfikowany jako minerał towarzyszący (Chovan i in., 1994). W strefie utlenionej osadników stwierdzono wodorotlenki żelaza, tlenki antymonu oraz gudmundyt i arsenopiryty (Trtíková i in., 1999; Trtíková, 1999).

Wody kopalniane, infiltrujące i powierzchniowe w złożu Pezinok

Wody kopalniane wypływające ze sztolni Piryty i Augustin przepływają głównie przez masy rudne piryty. Utlenianie minerałów siarczkowych, głównie piryty, powoduje powstawanie kwaśnych odcieków (tablica 1).

Zrzut wody z osadników wynosi obecnie około 6 litrów na sekundę. Woda jest częściowo oczyszczona w wyniku naturalnej sedimentacji i sorpcji. Mineralizacja odcieków wodnych (tablica 2) wynosi około 1250 mg/l, woda zawiera podwyższoną zawartość siarczanów i metali takich jak Fe, Sb, As, Mn, Pb i Cd (Trtíková i in., 1999; Trtíková, 1999).

As for non-metallic minerals the Pezinok deposit contains mainly carbonates and quartz sometimes enclosing ore minerals. The fragments of schist's occur rare. As for clay minerals illite was dominating, chlorite was identified in a large amount and kaolinite was identified as the accessory mineral (Chovan et al., 1994). Fe-oxyhydroxides, oxides of antimonite, gudmundite and arsenopyrite are formed in the oxidation zones of the sludge lagoons (Trtíková et al., 1999; Trtíková, 1999).

Mine, percolation and surface waters to the Pezinok deposit

Mine waters discharging from the Pyrite and Augustin adits drain mainly through the massive pyritic ore body. The oxidation of sulphide minerals, mainly pyrite, causes the formation of acid mine drainage (Table 1).

At the present time circa 6 litres of water per second is discharging from the sludge lagoons. This water is partially cleaned up in the sludge lagoons by the natural mechanical settling and sorption. The mineralisation of draining water (Table 2) is about 1250 mg/l and the water contains an increased amount of sulphates and metals like Fe, Sb, As, Mn, Pb and Cd (Trtíková et al., 1999; Trtíková, 1999).

Tablica 1
Wartość pH próbek punktowych ze złoża Pezinok

Table 1
pH of the point samples at the Pezinok deposit

Próbka Sample	pH
Woda kopalniana ze sztolni Mining water from the adits	5,5 – 7,2
Woda (odciek) z laguny szlamów odpadowych Percolation water from the sludge lagoons	3,3 – 7,8
Woda powierzchniowa z rejonu kopalni Stream water from the area of the mining plant	5,5 – 6,63

Tablica 2
Charakterystyka kwaśnych wód ze złoża Pezinok

Table 2
Characterisation of acid mine drainage at the Pezinok deposit

Próbka Sample	pH	Stężenie (mg · l ⁻¹) Concentrations (mg/dm ³)				
		As	Fe	Sb	Zn	SO ₄ ²⁻
P1 – woda kopalniana ze sztolni Pernek P1 – mine water from Pernek adit	5,54	<0,005	24,5	0	0,16	530
P2 – woda z laguny odpadowej P2 – water from the sludge lagoon	4,5	0,01	0,92	0	0,11	450
P3 – woda z potoku nieopodal kopalni P3 – mine water from the creek near the mining plant	6,63	<0,005	8,36	0	0,12	230

Występowanie autochtonicznych, acidofilowych, utleniających siarkę i żelazo bakterii w wodach złoża Pezinok

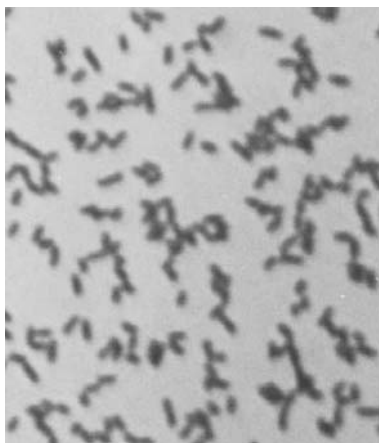
Z próbek zostały wyizolowane bakterie *Acidophilous* przedstawione na rysunkach 2, rys. 3 oraz w tablicy 3. Bakteriami dominującymi w tym złożu są szczepy *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ATF) i *Acidithiobacillus thiooxidans* (ATT). Bakterie *Leptospirillum Ferrooxidans* (LF) zostały wyizolowane z wód osadników, w których zdeponowano odpady. Metabolizm tych szczepów bakterii acidofilnych ma udział w katalizie biologiczno-chemicznych procesów wietrzenia minerałów siarczkowych (Kušnierová i Fečko, 2001).

Występowanie autochtonicznych, acidofilowych, tlenowych, utleniających siarkę i żelazo bakterii, w wodach kopalnianych, infiltrujących i powierzchniowych złoża Pezinok, wraz z pozostałością rudy w nieczynnych wyrobiskach, a także obecność minerałów siarczkowych w zdeponowanych odpadach, pozwalają przyjąć założenie występowania biogennej katalizy procesów utleniania w tym złożu.

The occurrence of acidophilous, autochthonous, sulphur and iron oxidising bacteria in the waters at the Pezinok deposit

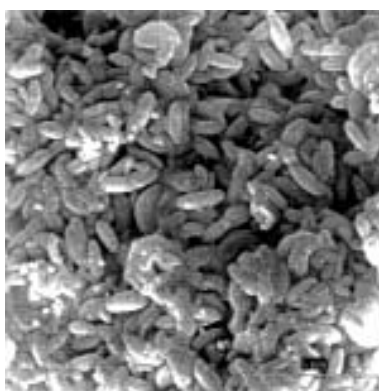
Acidophilous bacteria were isolated from the samples as shown in Fig. 2, Fig. 3 and in Table 3. *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ATF) and *Acidithiobacillus thiooxidans* (ATT) species are dominant bacteria at this locality. Bacteria *Leptospirillum ferrooxidans* (LF) were isolated in the water from the sludge lagoon. The metabolism of these species of *acidophilous* bacteria contributes to the catalysis of biological-chemical processes of the sulphide minerals weathering (Kušnierová a Fečko, 2001).

The occurrence of acidophilous, autochthonous, thionic, sulphur and iron oxidising bacteria in the mine, percolation and surface waters at the Pezinok deposit along with the overall residual ore-filling in the stopped-out workings and the relict content of sulphide minerals in the deposited wastes make us to assume the biogenic catalysis of the oxidation processes at this deposit.



Rys. 2
Komórki bakterii *Acidithiobacillus ferrooxidans* wyizolowane z kwaśnych wód kopalnianych ze złoża Pezinok

Fig. 2
Acidithiobacillus ferrooxidans cells isolated from the acid mine drainage at the Pezinok deposit



Rys. 3
Komórki *Acidithiobacillus ferrooxidans* obecne na powierzchni siarczku

Fig. 3
Acidithiobacillus ferrooxidans cells adhered to the sulphide surface

Tablica 3

Występowanie bakterii autochtonicznych, acidofilnych, utleniających siarkę i żelazo w wodach kopalnianych, infiltrujących i powierzchniowych w złożu Pezinok

Próbka Sample	Bakteria Bacteria
Woda kopalniana ze sztolni Mining water from the adits	ATF, ATT
Woda (odciek) z laguny szlamów odpadowych Percolation water from the sludge lagoons	ATF, ATT, LF
Woda powierzchniowa z rejonu kopalni Stream water from the area of the mining plant	ATT

Table 3

The occurrence of autochthonous, acidophilous, sulphur and iron oxidising bacteria in mine, percolation and surface waters at the Pezinok deposit

Biogenna kataliza utleniania siarczków

Zasada katalizy biogennej procesu utleniania siarczków polega na aktywności acidofilnych, tioneowych bakterii utleniających siarkę i żelazo, wykazujących funkcje transportowe w procesie utleniania tzn. przenoszących elektrony od donora – siarczku do akceptora – tlenu. Takie działanie szczepów bakterii acidofilnych powoduje przyspieszenie utleniania Fe^{2+} $2 \cdot 10^5$ razy (Lacey i Lawson, 1970). Na podstawie obliczeń teoretycznych Karavajko (1972) zakłada przyspieszenie utleniania Fe^{2+} $5 \cdot 10^5$ razy.

Jeśli chodzi o minerały siarczkowe – bakterie autochtoniczne, acidofilne, chemolitotroficzne z rodziny *Pseudomonales* i gatunku *Thiobacillus* reprezentują jeden z podstawowych komponentów katalizy biogennej. W 1904 Beijerinck jako pierwszy wyizolował bakterie utleniające siarkę. Od tego czasu odkryto wiele rodzajów tego typu bakterii, przynajmniej 14 zostało zaliczone do gatunku *Acidithiobacillus*. Największe znaczenie (również przemysłowe) mają mezofilowe szczepy *Acidithiobacillus Ferrooxidans* (ATF), czasami *Acidithiobacillus thiooxidans* (ATT), ale również bakterie szczepu *Spirillaceae* – *Leptospirillum ferrooxidans* utleniające Fe^{2+} w środowisku ultrakwaśnym. Gatunek *Acidithiobacillus Ferrooxidans* wyizolowali w 1947 r. Colmer i Hinkle: są gram-ujemnymi, nie zarodnikującymi bakteriami o średnicy $0,5 - 0,8 \mu\text{m}$ i długości $0,9 - 1,5 \mu\text{m}$ z jedną spiralną wicią (Piovarova i Golovačeva, 1985). Di Spirito i Touvinen (1982) opisali ich fimbrie (włosowate wypustki). Bakterie uzyskują energię poprzez utlenianie Fe^{2+} w siarczkach. Utlenianie Cu^{2+} , Sn^{2+} i innych pierwiastków zostało udokumentowane eksperymentalnie (Nielsen i Skinienia, 1972; Lewis i Młynarz, 1977). Niektóre bakterie ATF są zdolne do wiązania azotu atmosferycznego (MacIntosh, 1978). ATF są aktywne w temperaturze $2 - 40^\circ\text{C}$, optymalna temperatura wzrostu wynosi $28 - 30^\circ\text{C}$. Ich aktywność znacznie spada w temperaturze $<15^\circ\text{C}$ (Keunen i Touvinen, 1981). Wszystkie bakterie

Biogenic catalysis of the sulphide oxidation

The principle of biogenic catalysis of sulphide oxidation consists in the activity of acidophilous, thionic, sulphur and iron oxidising bacteria having a transporting function in the oxidation process, i.e. in the transfer of released electrons from donor – sulphide to acceptor – oxygen. Such activity of specific species of *acidophilous* bacteria results in the $2 \cdot 10^5$ multiple acceleration of Fe^{2+} oxidation (Lacey and Lawson, 1970). Karavajko (1972) even assumes the $5 \cdot 10^5$ multiple acceleration of Fe^{2+} oxidation on the basis of theoretical calculations.

As for sulphide minerals the autochthonous, acidophilous, chemolithotrophic bacteria of *Pseudomonales* family and *Thiobacillus* genus represent one of the basic components of the biogenic catalysis. In 1904 Beijerinck was the first who isolated bacteria oxidising sulphur. Since then a large number of species of these bacteria was discovered and at least 14 species fall into the *Acidithiobacillus* genus. Mesophilic species *Acidithiobacillus ferrooxidans* (ATF) are of the highest value (industrial too), sometimes *Acidithiobacillus thiooxidans* (ATT), but also the *Spirillaceae* tribe bacteria *Leptospirillum ferrooxidans* oxidising Fe^{2+} in ultra acidic environment. *Acidithiobacillus ferrooxidans* species isolated by Colmer and Hinkle in 1947 are gram-negative nonsporeforming rods, $0,5 - 0,8 \mu\text{m}$ in diameter and $0,9 - 1,5 \mu\text{m}$ in length with one spiral flagellum (Piovarova and Golovačeva, 1985). Di Spirito and Touvinen (1982) reported their fimbriae. Bacteria obtain the energy by oxidising Fe^{2+} sulphides. The oxidation of Cu^{2+} , Sn^{2+} and other elements was documented by experiments (Nielsen and Beck, 1972; Lewis and Miller, 1977). Some ATF strains are able to fixate the atmospheric nitrogen (MacIntosh, 1978). ATF are active at the temperature of $2 - 40^\circ\text{C}$, the optimal temperature is $28 - 30^\circ\text{C}$. Their activity markedly drops at the temperature $< 15^\circ\text{C}$ (Keunen and Touvinen, 1981). All bacteria of *Acidithiobacillus* genus also oxidise the

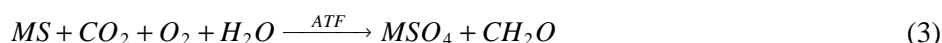
rodzaju *Acidithiobacillus* utleniają elementarną siarkę powstającą podczas rozkładu siarczków.

W 1952 roku Winogradski opisał metabolizm bakterii, które utleniają materię nieorganiczną bez dostępu światła, jako źródła energii w procesie syntezy. *ATF* wytwarza energię przez utlenianie Fe^{2+} i S^0 zgodnie z następującymi reakcjami (Torma, 1987; Natarjan i in. 1983):

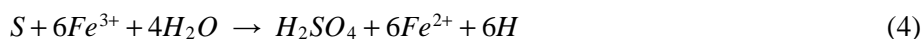


Minerały siarczkowe mogą zostać utlenione pośrednio w procesie biologiczno-chemicznym (kataliza metaboliczna), tj. przez wytworzone w obecności siarczków produkty metabolizmu bakterii *ATF* (H_2SO_4 i $Fe_2(SO_4)_3$). W większości wypadków oba procesy następują równocześnie. Procesom utleniania siarczków towarzyszą reakcje z CO_2 .

Według Tormy (1958) procesy utleniania są łączne i wyraża je następująca reakcja:



Aktywność *ATF* zwykle jest związana z środowiskiem tlenowym. W beztlenowych warunkach bakterie *ATF* utleniają siarkę w procesie biologiczno-chemicznym pośrednio kationami Fe^{3+} zgodnie z reakcją (4) (Pronk i in., 1994):



Poza czynnikami biologicznymi, na kinetykę procesów utleniania wpływa energia utleniania siarczków (Svešnikov, 1967). Na przebieg procesu utleniania znacząco wpływają właściwości elektrochemiczne pojedynczych minerałów np. rudę siarczkową można rozpatrywać jako złożoną elektrodę poliminerálną, w której pojedyncze minerały są chemicznie zależne od siebie.

Bezpośredni efekt biologiczno-chemicznych procesów utleniania wyraża się poprzez kolejną zmianą morfologii powierzchni, i w konsekwencji ujednoczeniem struktury utlenionych minerałów. Zmiany charakteru są zależne od stanu energetycznego pojedynczych ziaren i struktury krystalicznej całego minerału siarczku (Kušnierová i Štyriaková, 1994).

Celem artykułu jest zbadanie biogennej katalizy z punktu widzenia stwierdzonych zmian morfologii powierzchni i porównanie kinetyki biotransformacji oryginalnych struktur głównych minerałów siarczkowych w złożu Pezinok, spowodowanych przez biologiczno-chemiczne utlenianie w obecności bakterii *ATF*.

elementary sulphur formed during the sulphides decomposition.

In 1952 Winogradsky reported the energetic metabolism of bacteria which are able to utilise the oxidation of inorganic materials without light as the source of energy for the cell synthesis and for the maintenance of cell viability. *ATF* obtain the energy by oxidising Fe^{2+} and S^0 according to the following reactions (Torma, 1987; Natarjan et al., 1983):

Sulphide minerals can be oxidised by indirect biological-chemical process (metabolic catalysis), i.e. by products of *ATF* bacteria metabolism formed in the presence of sulphides (H_2SO_4 and $Fe_2(SO_4)_3$). In most cases both processes occur simultaneously. In addition to the oxidation of sulphides, there are reactions with CO_2 observed in the system.

According to Torma (1958) the oxidation processes are coupled and expressed as follows:

Activity of *ATF* is usually associated with the aerobic environment. In the anaerobic conditions *ATF* bacteria oxidise sulphur indirectly by the biological-chemical oxidised Fe^{3+} cations according to reaction (4) (Pronk et al., 1994):

In addition to biological factors, the kinetics of oxidation processes is influenced by the energy of the oxidised sulphides lattice (Svešnikov, 1967). The selection of oxidation processes is significantly influenced by electrochemical properties of individual minerals as sulphide ore can be considered as a complex polymineral electrode in which the individual minerals are chemically dependent on each other.

The direct effect of biological-chemical oxidation processes is the marked alternation of surface morphology and consequently the structure uniformity of oxidised minerals. The changes are of individual character and related to the energetic state of individual parts and the whole crystalline structure of attacked sulphide mineral (Kušnierová and Štyriaková, 1994).

The aim of the presented paper was to study the biogenic catalysis from the point of view of detected changes of the surface morphology and to compare the biotransformation kinetic of the original structures of the main sulphide minerals at the Pezinok deposit caused by the biological-chemical oxidation in the presence of *ATF* bacteria.

Materiały i metody

Biogenna kataliza utleniania wybranych siarczków została zbadana eksperymentalnie w roztworze ługującym według Silvermana i Lundgrena (1959) na pożywce 9K, część A, zawierającej składniki odżywcze niezbędne dla wzrostu komórek ATF.

Badanie katalizy biogennej siarczków paragenety złoza Pezinok przeprowadzono na pokrytej metalem polerowanej powierzchni ziarna zawierającej arsenopiryt, lolingit, antymon rodzimy, stybnit, gudmundyt, bertieryt, sfaleryt, piryt, chalkopiryt oraz kultury bakteryjne wyizolowane z kwaśnego odcieku ze złoza Pezinok. Doświadczenia nad biologiczno-chemicznym utlenianiem badanych minerałów zostały przeprowadzone w dwóch równoległych eksperymentach:

- pierwszy eksperyment został przeprowadzony z wykorzystaniem bakterii ATF wyizolowanych z wód kopalnianych i odcieku ze złoza Pezinok (proces biologiczno-chemiczny) przy początkowej wartości $\text{pH} = 1.57$,
- drugi eksperyment był prowadzony bez udziału bakterii ATF, w warunkach chemicznych identycznych, jak w pierwszym eksperymencie (proces chemiczny).

W obu eksperymentach wypolerowane powierzchnie ziaren zawierające badane siarczki były ługowane na płytkach Petri'ego. Eksperymenty były przeprowadzone w temperaturze pokojowej. Zmiany morfologii powierzchni siarczków były ocenione optycznie w określonych odstępach czasu, przy pomocy mikroskopu elektronowego JEOL JXA – 840, w laboratoriach CLEOM w Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu im. Comeniusa w Bratysławie. Warunki analizy były następujące: napięcie przyspieszające 10 – 20 kV, odległość próbki od detektora elektronów 39 mm.

Procesy utleniania rud antymonu w złożu Pezinok

Biologiczno-chemiczne utlenianie minerałów arsenu (lolingit i arsenopiryt)

Rudne minerały arsenu utleniają się stosunkowo łatwo w procesach wietrzenia egzogenicznego (Kušnierová i in., 1994; Andráš, 1995). Przejście arsenu z form na niższym stopniu utlenienia do postaci As^{5+} tworzy mieszaninę kwasów arsenowych (Pol'kin i in., 1982). Kwas arsenowy jest rozpuszczalny w wodzie, ale rzadko migruje na większe odległości z powodu jego szybkiej reakcji z kationami metali ciężkich na związki arsenu w postaci różnych arsenianów. Arsen w wodzie występuje w formie H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} i HAsO_2^0 (Las i Earnshaw, 1990), dzięki czemu odróżnia od większości metali występujących w roztworze jako kationy (np. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}). Migracja arsenu w postaci anionów powoduje jego częste przyłączanie się do powierzchni innych

Materials and methods

Biogenic catalysis of the selected sulphides oxidation was studied experimentally in the leaching nutrient medium 9K, part A according to Silverman and Lundgren (1959) with the content of nutrients for ATF cells growth.

To study the biogenic catalysis of the Pezinok paragenesis sulphides the metal-filling-polished-sections containing arsenopyrite, löllingite, native Sb, stibnite, gudmundite, berthierite, sphalerite, pyrite, chalcopyrite, and bacterial cultures isolated from the acid mine drainage of heaps at the Pezinok deposit were selected. Experiments of biological-chemical oxidation of studied minerals were carried out in two parallel experiments:

- The first experiment was carried out with bacteria ATF isolated from the mine and percolated waters of Pezinok deposit (biological-chemical process) with $\text{pH} 1.57$ at the beginning of the process,
- The second experiment was the abiotic control carried out with the chemically identical leaching agent without bacteria ATF (chemical process).

The polished sections containing the studied sulphides were in the both experiments leached in Petri's dishes. Experiments took place at the room temperature. The changes of the sulphides surface morphology were evaluated optically at set time intervals using electron microprobe JEOL JXA – 840 in CLEOM laboratories at the Faculty of Natural Sciences of the Comenius University in Bratislava. Analytical conditions were as follows: accelerating voltage 10 – 20 kV, distance of sample from the secondary electrons detector 39 mm.

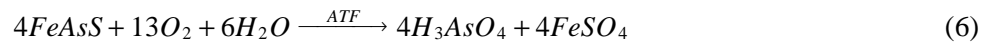
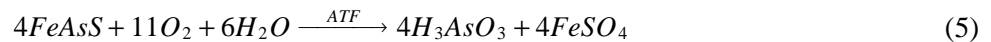
Oxidation processes of antimony ores at the Pezinok deposit

Biological-chemical oxidation of As-minerals (löllingite and arsenopyrite)

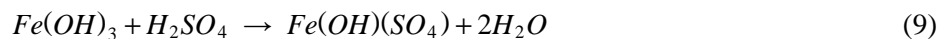
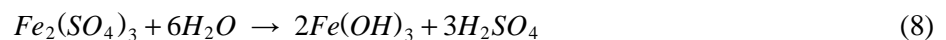
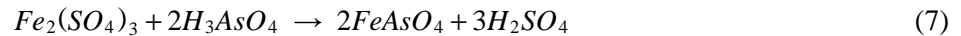
As-ore-minerals oxidise relatively easily in exogenous processes of weathering (Kušnierová et al., 1994; Andráš, 1995). Arsenic passes through the forms with lower oxidation number to As^{5+} generating the arsenic acid compounds (Pol'kin et al., 1982). Arsenic acid is soluble in water, but rarely able to migrate to greater distances because of its fast reaction with the cations of heavy metals and the arsenic couples in form of different arsenates. Arsenic in water is in form of H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} and HAsO_2^0 anions (Greenwood and Earnshaw, 1990), whereby differentiates from the majority of metals forming soluble cations (e.g. Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}). Migration of As in form of anions causes its frequent attachment at the surfaces of other ore minerals, for

minerałów rudy, na przykład powierzchni wodorotlenku Fe(III) i materii organicznej (Read, 2000).

Utlenianie arsenopiryty zachodzi według Panin i in. (1985) następująco:



H₃AsO₃ jest częściowo utleniany do H₃AsO₄. Arsenopiryty, podobnie jak piryt, reaguje z Fe₂(SO₄)₃ zgodnie z reakcjami:



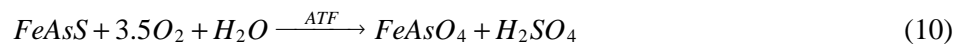
Z biologiczno-chemicznego punktu widzenia Polkin i in. (1989), Toram (1987), Yongzhu i in. (1992) opisali proces utleniania arsenopiryty jako:

instance at the surfaces of Fe-oxyhydroxides and organic materials (Read, 2000).

Oxidation of arsenopyrite proceeds according to Panin et al. (1985) as follows:

H₃AsO₃ is partially oxidised to H₃AsO₄. Arsenopyrite, similarly as pyrite, reacts with Fe₂(SO₄)₃ as follows:

From the point of view of biological-chemical processes Polkin et al. (1989), Torma (1987) and Yongzhu et al. (1992) describe the oxidation processes of arsenopyrite as follows:



Badania doświadczalne nad biogenną katalizą badanych minerałów arsenu pokazują, że lelingit FeAs₂ – minerał z najwyższą zawartością As – najłatwiej poddaje się ługowaniu biologiczno-chemicznemu. Już po 5 dniach ługowania jego powierzchnia intensywnie została wytrawiona. Po 14 dniach ługowania minerałów lelingit został całkowicie rozłożony do głębokości około 100 μm (Rys. 4).

The experimental study of biogenic catalysis of studied As-minerals showed that löllingite FeAs₂ – mineral with the highest percentage of As – underlies first of all ore minerals in the deposit to biological-chemical oxidation. As early as 5 days of biological-chemical oxidation its surface was intensively etched. After 14 days of leaching the minerals were entirely dissolved to the depth of about 100 μm (Fig.4).



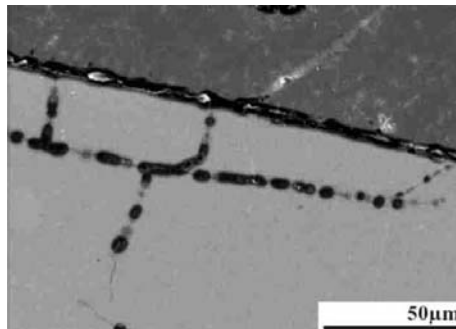
Rys. 4
Euhedralne kryształy agregatów lelingitu po 14 dniach ługowania biologiczno-chemicznego. Obraz z mikroskopu elektronowego

Fig. 4
Euhedral crystals of löllingite aggregate after 14 days of biological-chemical leaching. SEM secondary electron image

Po 2 dniach utleniania biologiczno-chemicznego arsenopiryty (FeAsS) zaobserwowano tworzenie się kanalików na granicy pęknięć i na płaszczyznach kontaktu z pojedynczymi ziarnami. Tworzenie się struktur łańcuchowych, podobnych do łańcuchów

After 2 days of biological-chemical oxidation of arsenopyrite (FeAsS) it was possible to observe the creation of dissolving channels at the cracks and at the contact of individual grains. The creation of pearl-string-like-chains began after 10 days of

perel rozpoczęło się po 10 dniach utleniania. Ślady łańcuchów na makro-pęknięciach ziaren (Rys.5) prawdopodobnie zostały utworzone dzięki akumulacji metali na powierzchni komórek ATF.



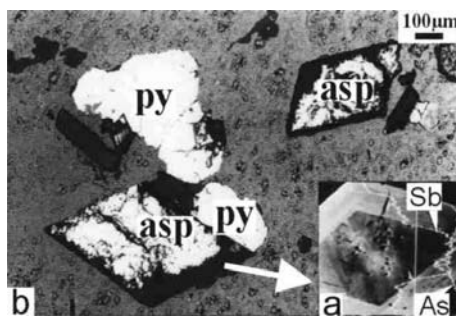
Rys. 5
Łańcuch perłopodobnych łańcuchów na powierzchni ziarna arsenopiryty po 10 dniach ługowania biologiczno-chemicznego. Obraz z mikroskopu elektronowego

oxidation. The chains traced the structural macro-defects of grain (Fig. 5) probably created due to the accumulation of metals at the surface of ATF cells.

Fig. 5
Pearl-string-like chains at the arsenopyrite grain surface after 10 days of biological-chemical leaching. SEM secondary electron image

Tworzenie się kawern i stref intensywnego rozkładu As korelowało z czasem ługowania powierzchni szlifu (Rys. 6). Można założyć, że jest to wynikiem efektu galwanicznego zachodzącego na granicy kontaktu stref o różnej zawartości As. Morion i in. (1991) podają, że między minerałami siarczkowymi zachodzi oddziaływanie galwaniczne, które powoduje transport elektronów od minerału siarczkowego tworzącego anodę do elektrochemicznie mniej aktywnego minerału.

The creation of caves and preferential dissolution of As-abundant growth zones was gradually appearing with the extension of leaching period of the polished section (Fig. 6). It is possible to assume the positive impact of galvanic effect of contact zones with the different As content. Morion et al. (1991) reports that there is a galvanic interaction between sulphide minerals and occurs the transport of electrons from the sulphide mineral forming anode to the electrochemically less electro-active mineral.



Rys. 6
Zaobserwowany rozkład arsenopiryty (asp) w zestawieniu z pirytem podczas biologiczno-chemicznego utleniania rud siarczkowych (bogate w arsen strefy arsenopiryty wykazują intensywną korozję). Po 18 dniach biologiczno-chemicznego ługowania powierzchnia piryty (py) pozostaje nietknięta.
a) kryształ arsenopiryty z wykresem zawartości As i Sb.
Obraz z mikroskopu elektronowego

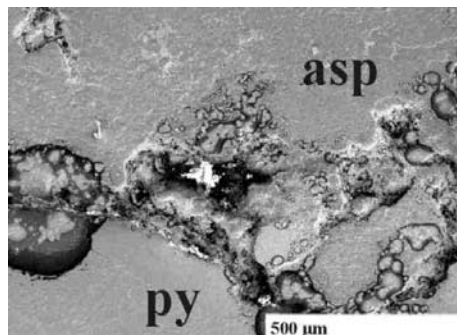
Fig. 6
Preferential dissolution of arsenopyrite (asp) compared with pyrite during biological-chemical oxidation of sulphide ores (As-abundant arsenopyrite zones show intensive corrosion). After 18 days of biological-chemical leaching the surface of pyrite (py) remains intact.
a) Arsenopyrite crystal with line diagram of As and Sb contents. SEM secondary electron image

Według Crundwella (1989) można ten efekt interpretować jako modyfikację właściwości półprzewodnikowych minerałów siarczkowych, towarzyszącą niewielkim zmianom w strukturze i fizycznych właści-

According to Crundwell (1989) it is possible to interpret this effect as the modification of the semi-conductive properties of sulphide minerals accompanied with the tiny changes in the structure and

wościach, takich jak współczynnik odbicia światła, mikrotwardość, przewodnictwo, itp. Rozkład galwaniczny (Svešnikov, 1967; Baláž i in., 1994) jest wyjaśnieniem całkowitego rozkładu arsenopiryty będącego w kontakcie z pirytem już po 18 dniach ługowania (Rys. 7).

physical properties such as reflection, microhardness, conductivity, etc. The galvanic dissolution (Svešnikov, 1967; Baláž et al., 1994) allows us to explain a complete dissolution of arsenopyrite on the contact with pyrite already after 18 days of leaching (Fig. 7).

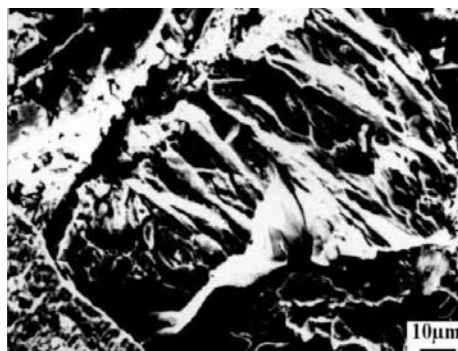


Rys. 7
Zaobserwowany rozkład arsenopiryty (asp) na powierzchni piryty (py) po 18 dniach ługowania jako wynik efektu galwanicznego

Fig. 7
Preferential dissolution of arsenopyrite (asp) on the contact with pyrite (py) as a result of galvanic effect after 18 days of leaching.

Kinetyka chemicznego utleniania piryty była wolniejsza i została wykazana przez tworzenie się liniowych depresji (Rys. 8), i dalsze jednolite utlenianie całych stref kryształu. W porównaniu z utlenianiem biologiczno-chemicznym rozkład powierzchni kryształu po 18 dniach chemicznego ługowania był mniej intensywny, w szczególności w strefach bogatszych w As.

Kinetics of chemical oxidation of pyrite was slower and was indicated by the creation of linear depressions (Fig. 8) and subsequent even oxidation of the whole crystal zones. In comparison with the biological-chemical oxidation the less intensive decomposition of the crystal surface was observed after 18 days of chemical leaching, especially in As-abundant zones.



Rys. 8
Powstawanie spękań liniowych na powierzchni piryty po ługowaniu chemicznym

Fig. 8
Creation of linear depressions at the pyrite surface after chemical leaching.

Biologiczno-chemiczne utlenianie minerałów Sb (antymonu rodzimego, stybnitu, gudmundytu i bertierytu)

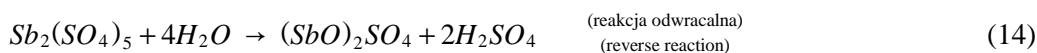
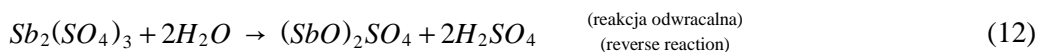
Wszystkie najważniejsze minerały antymonu (antymon rodzimy, stybnit, gudmundyt i bertieryt) utleniają się stosunkowo łatwo i tworzą związki słabo rozpuszczalne, a nawet nierozpuszczalne w roztworach o pH: 4–8 (Boyle, 1979). W większości wypadków te minerały są stosunkowo stabilne i gromadzą się bezpośrednio

Biological-chemical oxidation of Sb-minerals (native Sb, stibnite, gudmundite and berthierite)

All primary Sb-minerals (native Sb, stibnite, gudmundite and berthierite) are oxidised relatively easily and create compounds few soluble or even insoluble in solutions with pH 4 – 8 (Boyle, 1979). In most cases these minerals are relatively stable and they accumulate directly at the weathered ores, so

w zwietrzalnych rudach, tak więc w strefach utleniania (Polański i Smulikowski, 1978) skłonność antymonu do migracji jest znacznie ograniczona. Rozpuszczalne zasadowe sole kwasu antymonowego (antymonity) tworzą się rzadko, rozpuszczalność $K_2H_2Sb_2O_7$ wynosi 27.4 g/l w temperaturze 20°C, a rozpuszczalność $Na_2H_2Sb_2O_7$ wynosi 0,3 g/l w temperaturze 12,3°C (Smirnov, 1956). Niezbyt duża rozpuszczalność soli antymonowych powoduje, że niewielka ilość Sb przedostaje się do hydrosfery. Najwyższa mobilność antymonu występuje w niskim pH (Read, 2000). Torma, Gabra (1977) i in. oraz Roe i in. (1993) stwierdzili, że najintensywniejsze utlenianie stibnitu w obecności ATF zachodzi przy pH 1,57 i temperaturze 35°C.

Torma (1988) opisał biologiczno-chemiczny proces utleniania:



Utlenianie rodzimego antymonu, stibnitu i innych minerałów antymonu (np. gudmundytu i bertyrytu) powoduje powstawanie różnych minerałów antymonu, z których najczęstsze są cerwantyt Sb_2O_3 , valentinitt Sb_2O_3 , stibiocanit $Sb^3Sb^5_2(O,OH,H_2O)_{6-7}$, lewizyt $(Ca,Na)_2Sb_2(O,OH)_7$, oksy-siarczek kermazytu (częsty w złożu Pezinok) i wiele innych tlenków antymonu (Kušnierová i in., 1997). W warunkach utleniają najbardziej stabilną formą jest Sb^{5+} (Boyle, 1979) występujący w szeregu rodzimych tlenków Sb (cerwantyt, stibiocanit, itd.) i minerałów antymonu.

Pierwsze efekty rozkładu i dalszej degradacji powierzchni antymonu w wyniku działalności bakterii ATF były możliwe do zaobserwowania już po 2 dniach ługowania biologiczno-chemicznego löllingitu. Przedstawiono wytrawione holomorficzne struktury powstające stopniowo w czasie ługowania (Rys. 9) oraz pęknięcia w miejscach, gdzie bakterie ługowały powierzchnię pogłębiając strukturę trygonalną minerału (Rys.10). Po 10 dniach biologiczno-chemicznego ługowania na rozkładanej powierzchni (Rys.11) powstały koncentryczne kształty. Nie stwierdzono utleniania antymonu rodzimego.

Pierwsze znaki rozkładu stibnitu Sb_2S_3 (Rys. 12a) przez bakterie ATF zostały zaobserwowane po 7 dniach utleniania biologiczno-chemicznego. Wytrawione kształty i trójkątne kawerny pojawiły się po 10 dniach ługowania (Rys. 12b). Są one ułożone w liniach równoległych do osi *c* igieł stibnitu. Taki

the Sb migration properties are considerably limited in the oxidation zones (Polański and Smulikowski, 1978). The soluble alkaline salts of antimonous acid (antimonates) are formed rarely (solubility of $K_2H_2Sb_2O_7$ is 27.4 g/l at the temperature of 20°C and the solubility of $Na_2H_2Sb_2O_7$ is 0.3 g/l at the temperature of 12.3°C (Smirnov, 1956). A negligible solubility of antimonates causes that a negligible amount of Sb gets into hydrosphere. The highest mobility of antimony is at low pH (Read, 2000). Torma, Gabra (1977) and Roe et al. (1993) state that the most intensive oxidation of stibnite in the presence of ATF is at pH 1.57 and temperature of 35°C.

Torma (1988) described the biological-chemical oxidation process as follows:

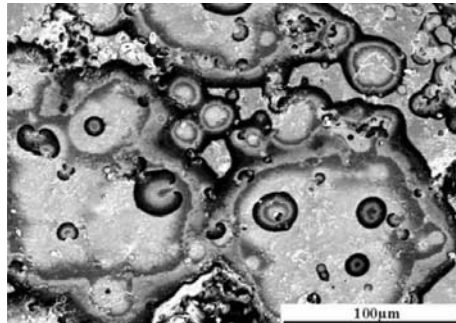
The oxidation of native Sb, stibnite and other Sb-minerals (e.g. gudmundite and berthierite) results in the formation of various supergene Sb minerals of which the most frequent are cervantite $Sb_2O_3 \cdot Sb_2O_5$, senarmontite Sb_2O_3 , valentinite Sb_2O_3 , stibiokonite $Sb^3Sb^5_2(O,OH,H_2O)_{6-7}$, lewisite $(Ca,Na)_2Sb_2(O,OH)_7$, oxy-sulphide kermesite (usual at the Pezinok deposit) and many other antimony oxides (Kušnierová et al., 1997). In the oxidation conditions the most stable from is Sb^{5+} (Boyle, 1979) occurring in a wide range of native Sb oxides (cervantite, stibiokonite, etc.) and antimony minerals.

The first signs of dissolution and subsequent degradation of native Sb surface as a result of ATF bacteria activity were possible to observe already after 2 days of biological-chemical oxidation of löllingite. Etching-patterns reminiscent the colomorphous structures were formed gradually with the period of leaching (Fig. 9), as well as the dissolving cracks at the points of bacteria attachment which gradually deepened and highlighted the trigonal structure of the mineral (Fig. 10). The interesting concentrically lined spherical shapes were created in consequence of surface dissolution after 10 days of biological-chemical oxidation (Fig. 11). Chemical oxidation of native antimony was not observed.

The first signs of dissolution by ATF bacteria were observed after 7 days of biological-chemical oxidation of stibnite Sb_2S_3 (Fig. 12a). The etching-patterns and triangular-shaped caves appeared after

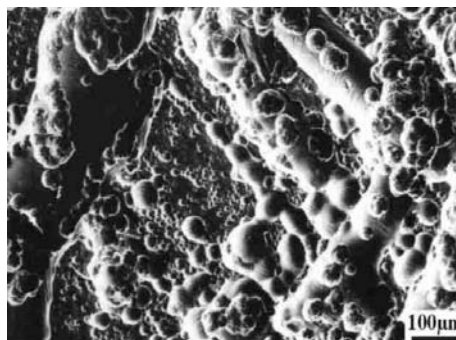
sposób ługowania podkreśla strukturę krystalograficzną stibnit. Po 10 dniach ługowana w miejscu kontaktu stibnit ze sfalerytem nastąpił intensywny rozkład i powstawanie kawern (Rys.13).

10 days of leaching (Fig. 12b) arranged in the lines parallel with axis c of stibnite needle. Such progress of leaching reflected the stibnite crystallographic structure. On the contact of stibnite with sphalerite there was an intensive dissolution and creation of hollows after 10 days of leaching (Fig. 13).



Rys. 9
Obraz z mikroskopu elektronowego kolomorficznych wzorów na matrycy ziarna antymonu po 6 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

Fig. 9
SEM secondary electron image of the colomorphous-like etching-patterns at the native Sb surface after 6 days of biological-chemical leaching



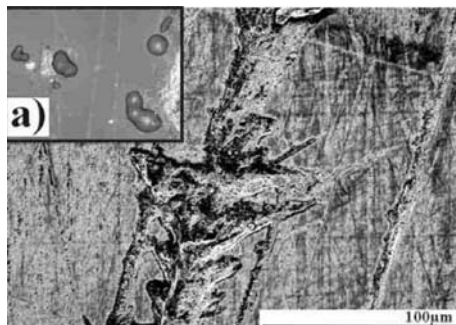
Rys. 10
Wytrawione powierzchnie podkreślające trygonalną strukturę mineralną rodzimego antymonu po 10 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

Fig. 10
Etching-patterns highlighting the trigonal mineral structure of native Sb after 10 days of biological-chemical leaching



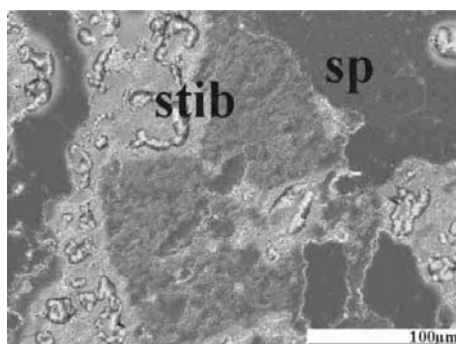
Rys. 11
Koncentryczne linie kulistego kształtu na powierzchni rodzimego antymonu po 18 dniach ługowania biologiczno-chemicznego. Obraz z mikroskopu elektronowego

Fig. 11
Concentrically lined globular shapes at the surface of native Sb after 18 days of biological-chemical leaching. SEM secondary electron image



Rys. 12
Trojkątne kształty linii wzorów na powierzchni stibnitru po 10 dniach utleniania biologiczno-chemicznego
a) dotowanie bakterii *ATF* na powierzchnię stibnitru po 7 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

Fig. 12
Triangular-shaped etching-patterns at the stibnite surface after 10 days of biological-chemical oxidation.
a) Attachment of *ATF* bacteria to the stibnite surface after 7 days of biological-chemical leaching



Rys. 13
Zaobserwowany rozkład stibnitru (stib) na granicy kontaktu ze sfalerytem (sp) po 10 dniach ługowania jako wynik efektu galwanicznego

Fig. 13
Preferential dissolution of stibnite (stib) on the contact with sphalerite (sp) as a result of galvanic effect after 10 days of leaching

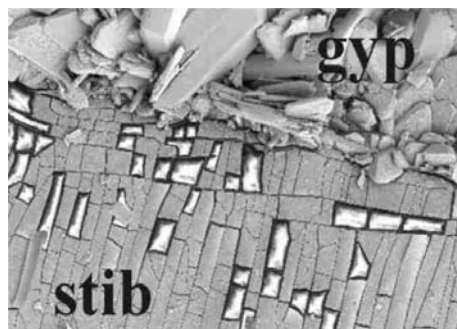
Wytrawienia podkreślające strukturę krystaliczną minerału wystąpiły po 5–10 dniach chemicznego ługowania stibnitru (Rys. 14). Po 18 dniach w warunkach ługowania na powierzchni stibnitru (Rys.15) wzdłuż żył węglanowych zostały utworzone kryształy gipsu.

Etching-patterns highlighting the crystal structure were observed after 5–10 days of chemical leaching of stibnite (Fig. 14). The gypsum crystals were formed along the carbonate veins after 18 days of leaching and the intensive mineral dissolution was observed at the stibnite surface (Fig.15).



Rys. 14
Obraz z mikroskopu elektronicznego wytrawionych kształtów (refleksy struktury kratowej) na powierzchni stibnitru po 10 dniach ługowania chemicznego

Fig. 14
SEM secondary electron image of the etching-patterns (reflecting the lattice structure) at the stibnite surface after 10 days of chemical leaching

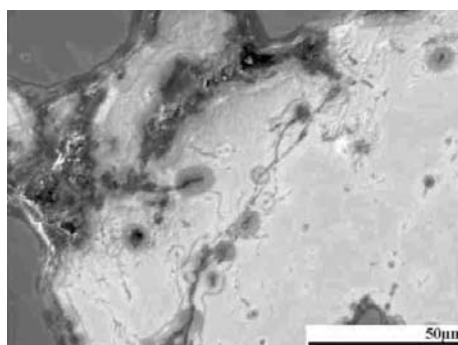


Rys. 15
Powstawanie euhedralnych kryształów gipsu na wytrawionej powierzchni stybnitu po 18 dniach ługowania chemicznego

Fig. 15
Creation of the euhedral gypsum crystals on the contact with tiled-like-etched surface of stibnite after 18 days of chemical dissolution

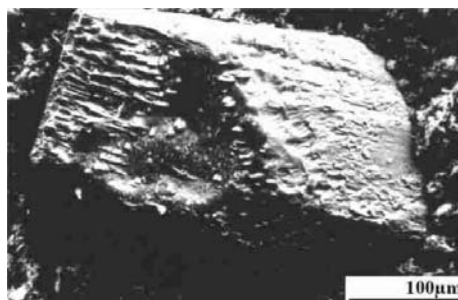
Ługowanie biologiczno-chemiczne gudmundytu jest stosunkowo szybkie. Oddziaływanie bakterii na powierzchnię kryształu (Rys. 16) i tworzenie obrazu rozkładu jako kręgów w obwodzie minerału oraz wzdłuż pęknięć można było zaobserwować po 7 dniach ługowania biologiczno-chemicznego. Ukształtowane w formie kwadratu kawerny i liniowe wgłębienia w strukturze kryształu gudmundytu uformowały się po 18 dniach biologiczno-chemicznego utleniania (Rys.17). W kontrolnym doświadczeniu zaobserwowano powierzchniowe wytrawienie po 18 dniach utleniania chemicznego gudmundytu (Rys.18).

Biological-chemical dissolution of gudmundite is relatively fast. The attachment of bacteria to the surface of crystal (Fig. 16) and the creation of dissolving rims on the mineral circuit and along the mineral cracks were possible to observe after 7 days of biological-chemical oxidation. The square-shaped-caves and linear depressions following the gudmundite crystal structure formed after 18 days of biological-chemical oxidation (Fig.17). The surface etching was observed in the control experiment after 18 days of chemical oxidation of gudmundite (Fig.18).



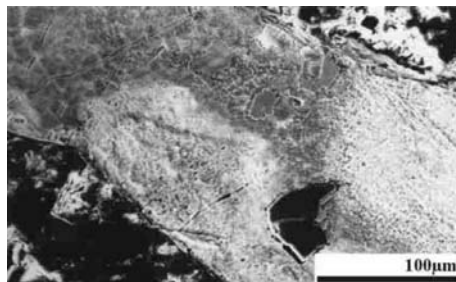
Rys. 16
Dotowanie bakterii ATF na powierzchni gudmundytu po 10 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

Fig. 16
Attachment of ATF bacteria to the gudmundite surface after 10 days of biological-chemical leaching



Rys. 17
Obraz z mikroskopu elektronowego wytrawionej powierzchni gudmundytu po 18 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

Fig. 17
SEM secondary electron image of the etched gudmundite surface after 18 days of biological-chemical degradation

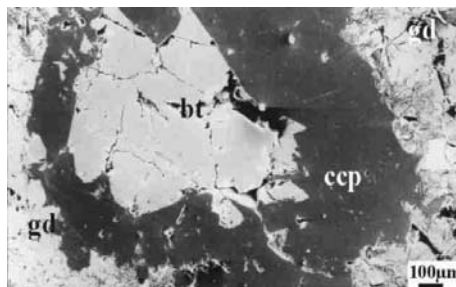


Rys. 18
Wytrawiona powierzchnia gudmundytu po 18 dniach
ługowania chemicznego

Fig. 18
Etched gudmundite surface after 18 days
of chemical leaching

Bertierit $\text{FeS}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ trudniej ulega ługowaniu biologiczno-chemicznemu porównaniu z gudmundytem (Rys. 19). Pierwsze oznaki wytrawienia pojawiły się na powierzchni kryształów po 18 dniach utleniania. Po 21 dniach zaobserwowano intensywny biologiczny-chemiczny rozkład. Znaczący rozkład chemiczny zaczął się po 30 dniach.

Berthierite $\text{FeS}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$ seemed more resistant to biological-chemical and chemical oxidation in comparison with gudmundite (Fig.19). The first signs of etching appeared at the crystals surface only after 18 days of oxidation. The intensive biological-chemical dissolution was observed after 21 days. The significant chemical dissolution began markedly after 30 days.



Rys. 19
Niezakłócona powierzchnia chalkopiryty (ccp), słabo wytrawiona powierzchnia bertierytu (bt) oraz wyraźnie utleniona powierzchnia gudmundytu (gd) po 18 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

Fig. 19
Non-interfered chalcopyrite surface (ccp), weakly etched berthierite surface (bt) and markedly oxidised gudmundite surface (gd) after 18 days of biological-chemical leaching

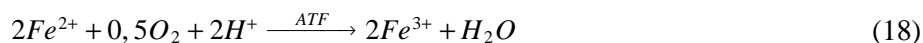
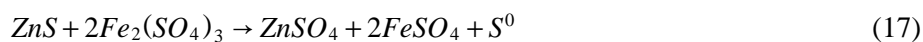
Biologiczno-chemiczne utlenianie sfalerytu

Torma (1977, 1987), Boon i Heijnen (w: De Silva i in. 2003) oraz inni autorzy opisują bezpośredni i pośredni mechanizm ługowania biologiczno-chemicznego sfalerytu następującymi reakcjami:

– mechanizm bezpośredni:



– mechanizm pośredni:



Biological-chemical oxidation of sphalerite

Torma (1977, 1987), Boon and Heijnen (in: De Silva et al., 2003) and others described the direct and indirect mechanism of biological-chemical oxidation of sphalerite as follows:

– direct mechanism:

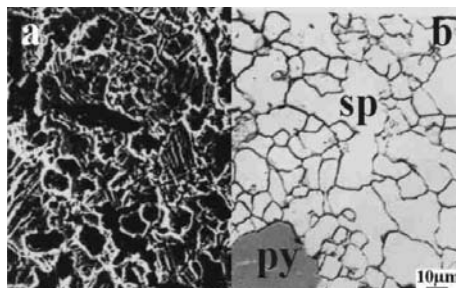
– indirect mechanism:

W mieszanym mechanizmie ługowania bakterie regenerują jony Fe^{3+} i bezpośrednio utleniają siarkę elementarną do anionu siarczanowego (V). Ten pośredni mechanizm biologiczno-chemicznego ługowania można odnieść do innych minerałów o składzie $Me^{2+}S^2$, gdzie Me^{2+} reprezentuje różne dwuwartościowe jony metalu (Boon i Heijnen w: De Silva i in., 2003).

Po 18 dniach zaobserwowano efekt ługowania biologiczno-chemicznego sfalerytu wzdłuż inkluzji na pojedynczych ziarnach. Powierzchnia kryształów została znacząco wyżłobiona po 25 dniach ługowania (Rys 20a). Żadne istotne zmiany biodegradacji nie zostały zaobserwowane na euhedralnych inkluzjach kryształów pirytu (z wyjątkiem wytrawionych powierzchni). W końcowej fazie utleniania biologiczno-chemicznego sfalerytu w ciągu 40 dni wytrawiona powierzchnia kryształu odkryła strukturę sieci tetraedrycznej (Rys. 21, 22).

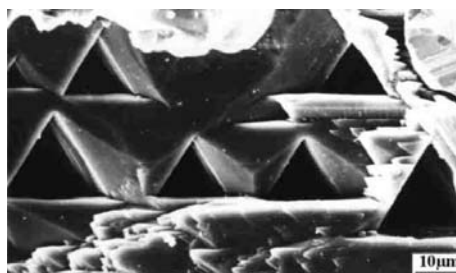
In the mixed mechanism bacteria regenerate Fe^{3+} ions and directly oxidise the elementary sulphur to sulphate anion. This indirect mechanism of biological-chemical leaching may be applied to other minerals with the composition $Me^{2+}S^2$, where Me^{2+} represents different bivalent metal ions (Boon and Heijnen in: De Silva et al., 2003).

The signs of dissolution along the inclusions of individual grains of mineral aggregate were possible to observe during experiments in biological-chemical oxidation of sphalerite after 18 days of leaching. The surface of crystals was channelled markedly after 25 days of leaching (Fig. 20a). However, no significant signs of biodegradation were observed on the euhedral inclusions of pyrite crystals (except for the etching-patterns). The final phase of biological-chemical oxidation of sphalerite is the intensive crystal etching after 40 days uncovering the tetrahedral structure of lattice (Fig. 21, 22).



Rys. 20
a) Wyżłobiona powierzchnia agregatów sfalerytu po 25 dniach ługowania biologiczno-chemicznego w środowisku zawierającym ATF;
b) Rozkład sfalerytu (sp) wzdłuż inkluzji po 20 dniach ługowania chemicznego. Brak oznak trawienia lub rozkładu na powierzchni pirytu (py)

Fig. 20
a) Channelled surface of the sphalerite aggregate after 25 days of biological-chemical leaching in ATF containing medium;
b) Sphalerite (sp) dissolution along the inclusions after 20 days of chemical leaching. There are no signs of etching or dissolution at the pyrite (py) surface



Rys. 21
 Wytrawiona struktura kryształu sfalerytu po 40 dniach biologiczno-chemicznego ługowania w obecności bakterii ATF. Obraz z mikroskopu elektronowego

Fig. 21
 Etched sphalerite crystal structure after 40 days of biological-chemical leaching in ATF containing medium. SEM secondary electron image

Po 20 dniach ługowania chemicznego zaobserwowano jedynie umiarkowane wytrawienie powierzchni sfalerytu (Rys. 20b). Powierzchnia kryształów została równomiernie wytrawiona po 25 dniach ługowania. Po 10 dniach ługowania intensywny rozkład sfalerytu

Only moderate etching and channels on inclusions at the sphalerite surface were possible to observe after 20 days of the chemical leaching (Fig. 20b). The surface of crystals was evenly etched after 25 days of leaching. After 10 days of leaching the

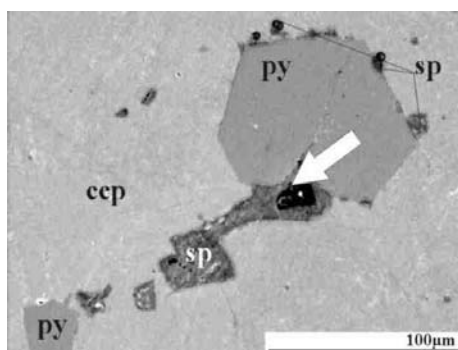
stwierdzono tylko w miejscu kontaktu sfalerytu z pirytem i chalkopirytem (Rys. 23), prawdopodobnie w wyniku efektu galwanicznego.

intensive dissolution of sphalerite was observed only on the contact of sphalerite, pyrite and chalcopyrite (Fig. 23), probably as a result of galvanic effect.



Rys. 22
Wytrawiona struktura kryształu sfalerytu po 40 dniach ługowania biologiczno-chemicznego w obecności bakterii ATF

Fig. 22
Etched sphalerite crystal structure after 40 days of biological-chemical leaching in ATF containing medium

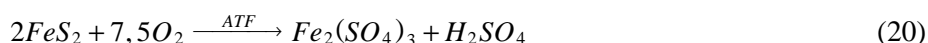


Rys. 23
Zaobserwowany rozkład sfalerytu (sp) na granicy kontaktu z pirytem (py) jako wynik efektu galwanicznego (ccp – chalkopiryt)

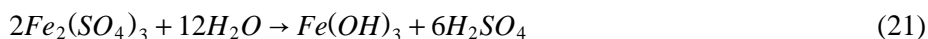
Fig. 23
Preferential sphalerite (sp) dissolution on the contact with pyrite (py) as a result of galvanic effect (ccp – chalcopyrite)

Biologiczno-chemiczne ługowanie piryty

Torma (1958) opisał process biologiczno-chemicznego utleniania piryty przy pomocy następującego równania:



Stwierdził, że przy pewnej koncentracji jonów Fe^{3+} na pożywce o odczynie kwaśnym, część jonów wchodzi w reakcję hydrolizy z utworzeniem w konsekwencji H_2SO_4 (Torma, 1985):



Po 10 dniach ługowania na powierzchni ługowanych biologiczno-chemicznie ziaren piryty zaobserwowano wyłącznie zmiany morfologiczne w postaci zmian powierzchniowych wzdłuż pęknięć (Rys 24). Komórki bakterii utworzyły łańcuchy albo agregaty. Po 25 dniach ługowania powierzchnia ziaren piryty została pokryta szorstką skorupą minerałów

Biological-chemical oxidation of pyrite

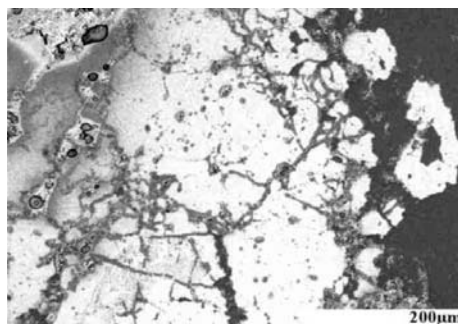
Torma (1958) described the process of biological-chemical oxidation of pyrite in the following summary equation:

He states that if there is a certain concentration of Fe^{3+} ions in the acid environment of the extraction nutrient medium, part of ions is exposed to hydrolytic reactions with the consequent formation of H_2SO_4 (Torma, 1985):

After 10 days of leaching the morphological changes at the surface of biological-chemically leached pyrite grains were possible to observe only along the cracks (Fig. 24). Cells of bacteria formed chains or aggregates. After 25 days of leaching the surface of pyrite grains was covered with the rough crust of secondary minerals. Dissolution was

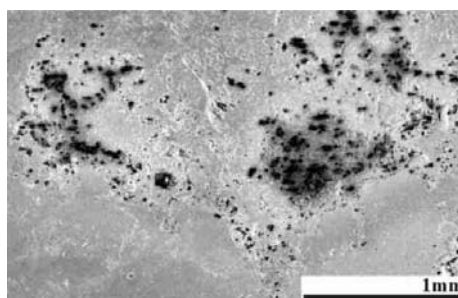
wtórnych. Rozkład został stwierdzony głównie wzdłuż pęknięć i żył. Punktowy rozkład oraz tworzenie kawern wielkości kilku mm stwierdzono tylko na krawędziach i w centrum ziarna. Porowate części kryształu uległy biodegradacji szybciej niż zwarte strefy wzrostu (Rys. 25).

observed mainly along the cracks and veins. The point dissolution and the creation of caves in the size of several μm were possible to observe on the edges and in the centre of grain. The porous parts of the crystal were biodegraded faster than the compact growth zones (Fig. 25).



Rys. 24
Obraz rozkładu w miejscach pęknięć po 10 dniach ługowania z wykorzystaniem metabolizmu bakterii ATF

Fig. 24
Demonstrations of dissolution at the crack points after ATF metabolic activity after 10 days of leaching



Rys. 25
Utworzenie mikropęknięć w porowatych częściach ziaren pirytu po 25 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

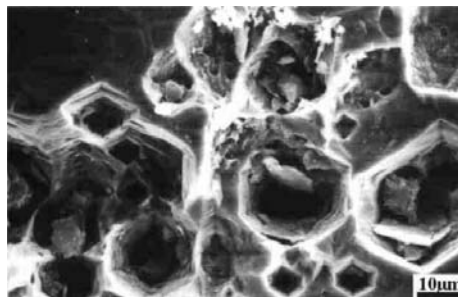
Fig. 25
Creation of small caves in the porous parts of pyrite grains after 25 days of biological-chemical leaching

Kształt kawern zależał od kierunku pojedynczych płaszczyzn krystalograficznych. Hansford i Drossou (1987) stwierdzili, że kawerny o przekroju heksagonalnym (Rys.26), kawerny o przekroju trójkątnym w płaszczyźnie (111) (Rys. 27a) i oktaedryczne, kwadratowe dziury w płaszczyźnie (001) w kubicznych ziarnach pirytu (Rys. 27b) są końcową fazą utleniania biologiczno-chemicznego w punktach węzłowych zdeformowanej sieci krystalicznej.

Po 30 dniach chemicznego utleniania pirytu powierzchnia ziarna wydawała się nienaruszona. Euhedralne kryształy gipsu tworzyły się w miejsce żył kalcytu (Rys.28). Liniowe wgłębienia i zorientowane tunele formowały się stopniowo po około dwóch miesiącach ługowania; utworzyły się, podobnie jak w przypadku arsenopiryту, głównie w strefach bogatych w As. Piryt rozkłada się szczególnie w okolicy inkluzji innych minerałów siarczkowych jako rezultat efektu galwanicznego. Wtrącenia euhedralnego pirytu w węglanach roztwarzają się wolniej, niż ziarna pirytu w kwarcu.

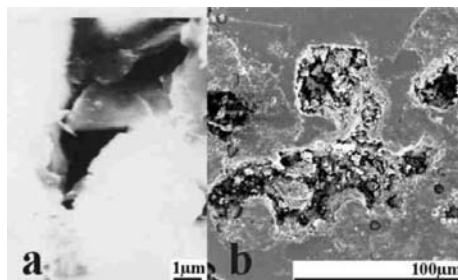
The shape of caves depended on the orientation of individual crystallographic planes. Hansford and Drossou (1987) state that the caves of hexagonal cross-section (Fig. 26), triangular caves on planes (111) (Fig. 27a) and octahedrite and square holes on planes (001) of pyrite cubes (Fig. 27b) are the final phase of biological-chemical oxidation in the points of lattice loop-deformation.

After 30 days of chemical oxidation of pyrite the grain surface seemed intact. Euhedral gypsum crystals form on the places of calcite veins (Fig. 28). The linear depressions and oriented tunnels formed gradually after about 2 months of leaching, which are created, similarly as in case of arsenopyrite, mainly in As-abundant zones. The pyrite dissolves preferentially around the inclusions of other sulphide minerals as a result of galvanic effect. Inclusions of euhedral pyrite in carbonates dissolve slower than the pyrite grains in quartz.



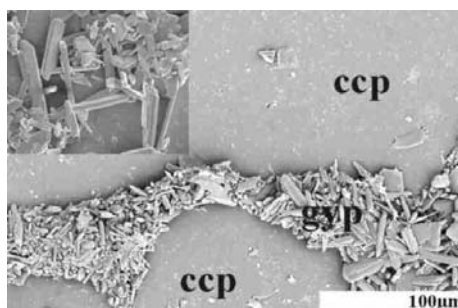
Rys. 26
Pęknięcia heksagonalnych przekrojów poprzecznych w punktach deformacji sieciowej oktahedronów pirytu po 40 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

Fig. 26
Caves of hexagonal cross-section in the points of lattice loop-deformations of pyrite octahedrons after 40 days of biological-chemical leaching



Rys. 27
Postęp utleniania powierzchni kryształu pirytu – obraz z mikroskopu elektronowego
a) tworzenie się trójkątnych rozłamów w płaszczyźnie poślizgu (111)
b) kwadratowo – krzyżowe dziury na płaszczyźnie (001) kubicznych ziaren pirytu

Fig. 27
SEM secondary electron image of oxidation progress at the surface of pyrite crystals
a) Formation of triangle-shaped caves on planes (111)
b) Formation of square-cross-section holes on planes (001) of pyrite cubes



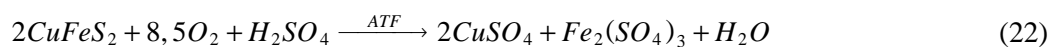
Rys. 28
Tworzenie się euhedralnych kryształitów gipsu (gy) wzdłuż węglanowego spoiwa zawierającego ziarna chalkopiryty (ccp) po 10 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

Fig. 28
Formation of euhedral gypsum crystals (gy) along carbonate cement within chalcopyrite grains (ccp) after 10 days of biological-chemical leaching

Biologiczno-chemiczne ługowanie chalkopiryty

Karavajko (1968) opisała procesy biologiczno-chemicznego utleniania następującymi reakcjami:

- mechanizm bezpośredni biologiczno-chemicznego utleniania:



- mechanizm pośredni utleniania biologiczno-chemicznego:



Biological-chemical leaching of chalcopyrite

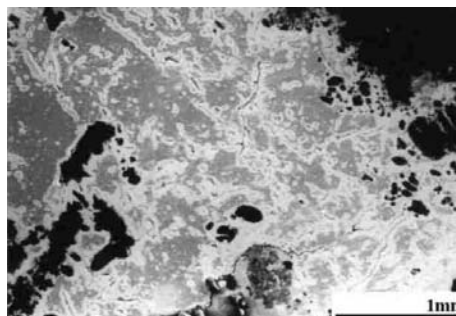
Karavajko (1968) described the processes of chalcopyrite biological-chemical oxidation as follows:

- direct mechanism of biological-chemical oxidation:

- indirect mechanism of biological-chemical oxidation:

Produktem reakcji biologiczno-chemicznego utleniania chalkopiryty, przebiegającej zgodnie z równaniem (23) jest siarka elementarna, inhibitująca powierzchnię ziaren chalkopiryty i odpowiedzialna za zmniejszenie szybkości procesu. Biologiczno-chemiczne utlenianie w obecności bakterii ATF eliminuje zmniejszenia szybkości procesu (Baláž i in., 1991).

Eksperymenty wykazały, że kinetyka procesów utleniania badanych minerałów siarczkowych jest najwolniejsza dla chalkopiryty. Zostało to potwierdzone przez fakt, że nawet po 30 dniach obserwacji utleniania chemiczno-biologicznego stwierdzono tylko słabe wytrawienie powierzchni (Rys. 29).



Rys. 29
Pierwsza matryca powierzchni chalkopiryty po 30 dniach ługowania biologiczno-chemicznego

The product of the chalcopyrite biological-chemical oxidation is according to the reaction (23) the elementary sulphur inhibiting the surface of chalcopyrite grains and is responsible for the process deceleration. Biological-chemical oxidation with ATF bacteria enables this deceleration to eliminate (Baláž et al., 1991).

The experiments showed that the kinetics of oxidation processes in the set of studied sulphide minerals is the slowest for chalcopyrite. This was confirmed by the fact that even after 30 days of chemical and biological-chemical oxidation there was only a weak etching of surface observed (Fig. 29).

Fig. 29
First etching patterns of chalcopyrite surface after 30 days of biological-chemical leaching

Dyskusja

W pracach autorów: Trtíková i in. (1999), Trtíková (1999) i Andráš i in. (2004) wykazano, że istnieją dwa typy kwaśnego odcieku z kopalń w rejonie złoża Pezinok:

- pierwszy typ – skrajnie kwaśny ($\text{pH} < 3$), wody kopalniane związane z osadowym masywem piryty-pirotynu,
- drugi typ – obojętne wody kopalniane ($\text{pH}=5,5-7,0$) związane z mineralizacją Sb-węglanową.

Aktywność bakterii *ATT* i *ATF* w pierwszym typie kwaśnych wód kopalnianych jest wysoka. Dla wód obojętnych, które infiltrują przez warstwę osadów złóż antymonu w obszarze wzgórza Kolarsky, intensywność ługowania jest niższa, niż na terenie mineralizacji pirytovej (sztolnia Augustyn i jezioro).

Znaczna ilość żelaza osadza się w formie ochry podczas neutralizacji roztworu. Ochry tworzą barierę geochemiczną i ich powierzchnie służą jako sorbenty dla wielu metali. Nie da się wykluczyć, że podczas ulewnych deszczów i innych wpływów atmosferycznych ochry mogą pokonać otamowania stawów odpadowych i dotrzeć do cieków wodnych.

Koncentrowanie metali ciężkich w wodach z laguny odpadowej może być wynikiem wpływu bakterii beztlenowych, produkujących siarkowodor reagujący z metalami ciężkimi i tworzący minerały

Discussion

Research studies of Trtíková et al. (1999), Trtíková (1999) and Andráš et al. (2004) demonstrated that there are two types of acid mine drainage in the region of Pezinok:

- First type – extremely acid ($\text{pH} < 3$) mine waters associated with synsedimentary massive pyrite-pyrotine ores
- Second type – neutral mine waters ($\text{pH}=5.5-7$) associated with Sb-carbonate

The activity of *ATT* and *ATF* bacteria in the first type of acid mine drainage is much higher. It is the neutral waters that percolate through the sludge lagoons of Sb-ores in the Kolarsky hill area and that is why the leaching intensity is much lower than in the area of pyrite-mineralised parts (Augustin adit and the lake).

A considerable amount of Fe precipitates in form of ochres during the neutralisation of solutions. Ochres form the geochemical barrier and their surfaces serve as sorbents of a considerable amount of metals. It is impossible to exclude that during torrential rains and under other influences the ochres may overcome the barriers of the tailings dams and reach the water flows.

Concentration of heavy metals in the waters of sludge lagoons may be influenced by anaerobic sulphate reducing bacteria producing hydrogen sulphide reacting

wtórne (Luptáková, 2001; Luptáková i Kaduková, 2002). W 2005 r. Luptáková po raz pierwszy wyizolowała te bakterie ze stałych próbek strefy redukcyjnej osadników odpadów w złożu Pezinok. Nawet jeżeli zawartość metali w płynących wodach regionu nie przekracza wartości krytycznej, to po dłuższym czasie może nastąpić kumulacja metali w osadach dennych.

Doświadczalne badania biogennej katalizy z punktu widzenia zmian na powierzchni minerałów siarczkowych obecnych w stawach odpadowych potwierdziły znaczne różnice w kinetyce i rozkładzie badanych minerałów.

Zdolność minerałów do reagowania odzwierciedla umiejscowienie powierzchni reaktywnych i wskazuje na relacje tych punktów do energii sieci krystalicznej minerału. Podczas biologiczno-chemicznych procesów utleniania zaobserwowano różne oznaki rozkładu na powierzchniach minerałów, zależne od procesów metabolicznych bakterii. Jako przykład: biologiczno-chemiczne utlenianie pirytu jest zaznaczone poprzez utworzenie charakterystycznych wytrawień – opisanych przez Bennetta i Tributscha (1977), Morina (1990) i Morion i in. (1991). Opisali oni oddziaływanie galwaniczne między różnymi minerałami siarczkowymi, podczas którego elektrony są przenoszone od jednego minerału siarczkowego (anody) do minerału siarczkowego mniej elektroaktywnego.

Według Crundwella (1989) ten efekt może zostać zinterpretowany jako modyfikacja półprzewodnictwa siarczku, wywołanego drobnymi zmianami w strukturze i właściwościach fizycznych (refleksyjność, mikrotwardość, przewodnictwo itd.) minerałów siarczkowych. Galwaniczny efekt przyspiesza rozkład minerałów. Taki też skutek został dostrzeżony podczas eksperymentów prowadzonych na wybranych minerałach siarczkowych pochodzących ze składowisk złoża Pezinok. W pierwszej kolejności rozkład ziaren następował na granicy kontaktu różnych siarczków i wokół inkluzji siarczkowych. Z drugiej strony, zaobserwowano znaczne zmniejszenie szybkości biologiczno-chemicznego utleniania, z tworzeniem gipsu jako zjawiska towarzyszącego neutralizacji składników węglanowych, wchodzących w skład inkluzji siarczkowych.

Wnioski

Procesy rozkładu badanych minerałów podczas utleniania biologiczno-chemicznego w obecności autochtonicznego, acidofilnego szczepu bakterii *ATF* utleniającego siarkę i żelazo, oraz bakterii *ATT*, a także utlenianych chemicznie, są zasadniczo podobne, jednak kinetyka obu procesów jest różna. Korzystniejsza kinetyka biologiczno-chemicznych procesów utleniania badanych minerałów potwierdza biokatalityczny wpływ bakterii autochtonicznych.

with ions of heavy metals producing the secondary minerals (Luptáková, 2001; Luptáková and Kaduková, 2002). In 2005 Luptáková made first isolation of those bacteria from the solid samples of the reducing zone of the sludge lagoon at the Pezinok deposit. The undercritical content of metals in waters, if flowing through the country for a long time, intoxicates river-sediments and gradually increases the metal concentrations as well.

Experimental studies of biogenic catalysis from the point of view of changes in the surface of sulphide minerals in the sludge lagoons confirmed considerable differences in the kinetics and decomposition of studied minerals.

The reaction ability of minerals reflects the distribution of the reactive planes and points at the crystal surfaces and the relation of these points to the energy of mineral crystalline lattice. During the biological-chemical oxidation processes it was possible to observe various signs of dissolution at the mineral surfaces that related to the metabolic processes of bacteria. For instance, the biological-chemical oxidation of pyrite is marked by the formation of characteristic etching-holes described by Bennett and Tributsch (1977), Morin (1990) and Morion et al. (1991). They described the galvanic interaction between different sulphide minerals during which the electrons are transferred from one sulphide mineral (anode) to less electroactive sulphide mineral.

According to Crundwell (1989) this effect can be interpreted as the modification of sulphide semiconductive properties accompanied with the tiny changes in the structure and physical properties (reflection, microhardness, conductivity, etc.) of sulphide minerals. The galvanic effect accelerates the dissolution of minerals. Such an effect was also observed during experiments carried out with the selected sulphide minerals from the heaps at the Pezinok deposit. The preferential dissolution of contact grains was observed at the interface of different sulphide minerals or around the sulphides inclusions. On the other hand, a considerable deceleration of chemical and biological-chemical oxidation with the formation of gypsum as an associate phenomenon was observed as a result of neutralisation effect of inherent carbonate component for sulphide inclusions in carbonates.

Conclusion

The process of decomposition of studied ore minerals during biological-chemical oxidation in the presence of autochthonous, acidophilous, sulphur and iron oxidising *ATF* and *ATT* bacteria and of chemical oxidation is principally similar, but the kinetics of both processes is different. Higher kinetics of biological-chemical oxidation processes of studied minerals confirms the bio-catalytic influence of autochthonous bacteria.

Analiza wyników eksperymentów wykazuje, że biogenna kataliza jest najintensywniejsza w procesie utleniania lelingitu. Inne badane minerały można uszeregować według pogarszającej się kinetyki utleniania następująco: arsenopiryty, antymon rodzimy, stybniit, gudmundyt, bertieryt i sfaleryt. Piryty i chalkopiryty wydają się być najbardziej odporne na ługowanie zarówno chemiczn, jak i biologiczno-chemiczne.

Zaobserwowano dodatnią korelację między szybkością utleniania a zawartością arsenu dla lelingitu, arsenopiryty i piryty. Efekt galwaniczny został zaobserwowany dla niektórych minerałów, na przykład na granicy kontaktu dwóch różnych minerałów albo dwóch stref wzrostu minerałów z różną zawartością składników izomorficznych, na wypolerowanych powierzchniach zawierających arsenopiryty, piryty i gudmundyt. Kryształy euhedralnego piryty w węglanach rozpuszczały się wolniej, niż te same kryształy w kwarcu. Dla niektórych minerałów (głównie piryty) kształt powstałych podczas rozkładu kawern i tuneli jest uzależniony od krystalograficznej orientacji poszczególnych kryształów.

Porównanie utleniania biologiczno-chemicznego z utlenianiem chemicznym pojedynczych minerałów na powierzchniach zglądów umożliwiło znalezienie różnic w mechanizmie ługowania. Wyniki uzyskane podczas biologiczno-chemicznego utleniania w obecności bakterii *ATF* można scharakteryzować:

- bakteryjne ługowanie powoduje tworzenie kawern i trawienie powierzchni prawdopodobnie przy wykorzystaniu bezpośredniego mechanizmu biologiczno-chemicznego utleniania; rozkład przy współdziałaniu mikroorganizmów wiąże się z procesami metabolicznymi zastosowanych bakterii;
- kształt utworzonych kawern zależy od krystalograficznej orientacji wytrawianych powierzchni,
- tworzenie się różnie zorientowanych tuneli, linii i wytrawionych płaszczyzn jest wynikiem udziału utleniania chemicznego.

Na powierzchniach minerałów w obu typach mechanizmów utleniania po pewnym czasie tworzy się nalot wtórnych minerałów

Podziękowania

Autorzy składają podziękowania Pani mgr Natašy Halašiovej za pomoc techniczną w pracach oraz RNDr J. Stankovićovi za dokumentację mikroskopową.

Artykuł jest zrealizowany w ramach grantu Słowackiej Akademii Nauk VEGA (grant nr 2/5148/5) oraz projektu VTP 25 Ministerstwa Edukacji Słowacji.

From the results of experiments it followed that the aspect of biogenic catalysis is the most intensive in the löllingite oxidation process. The other studied minerals are possible to arrange according to the decreasing oxidation kinetics as follows: arsenopyrite, native Sb, stibnite, gudmundite, berthierite, and sphalerite. Pyrite and chalcopyrite seemed to be the most resistant to the biological-chemical as well as chemical oxidation.

The positive correlation between the oxidation rate and As contents was observed for löllingite, arsenopyrite and pyrite. The galvanic effect was observed for some minerals, for instance on the contact of two different minerals or two mineral growth zones with the different content of isomorphic components at the polished sections containing arsenopyrite, pyrite and gudmundite. Euhedral pyrite crystals in carbonates dissolved slower than the same crystals in quartz. For some minerals (mainly pyrite) the shape of dissolving caves and tunnels is dependent on the crystallographic orientation of individual crystal planes.

The comparison of biological-chemical oxidation with chemical oxidation of individual minerals in form of polished sections enabled us to find the differences in the leaching mechanism. The structures formed during the biological-chemical oxidation in *ATF* containing medium are characterised as follows:

- Bacterial leaching causes the creation of caves and point etching-patterns probably formed as a result of direct mechanism of biological-chemical oxidation of the contact dissolution by microorganisms and they relate to the metabolic processes of applied bacteria;
- Shape of created caves depends on the crystallographic orientation of etched planes;
- The formation of various oriented tunnels, lines and dissolving planes is the implication of the chemical oxidation.

After a certain time the coats and crusts of the secondary minerals form at the mineral surfaces for both types of oxidation mechanisms.

Acknowledgements

The authors thank Mgr. Nataša Halašiová for help with technical works and RNDr. J. Stankovič for microscopy documentation.

The article is the part of the grant project of the Slovak Grant Agency for Science VEGA (grant No 2/5148/5) and of the project VTP 25 of the Ministry of Education of the Slovak republic.

Literatura — References

1. Andráš, P., 1995: *Refractory gold in Western Carpathians and effect of bacterial weathering of aquiferous sulphide minerals*. In: *MDSG 94 – Mineral Deposits Studies Group Annual Meeting, Manchester*, 78–79.
2. Andráš, P., Milovská, S., Kušnierová, M., Chovan, M., Adam, M., Šlesarová, A., Hajdučková, L., Lalinská, B., 2004: *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, 8–20.
3. Baláž, P., Kušnierová, M., Varencova, V.I., Mišura, B., 1994: *Mineral properties and bacterial leaching of intensively ground sphalerite and sphalerite-pyrite mixture*. *Int. J. of Mineral Processing*, 40, 273-285.
4. Baláž, P., Špaldon, F., Luptáková, A., Paholič, G., Bastl, Z., Havlík, T., Škrobián, M., Briančin, J., 1991: *Feasibility of a Thiobacillus ferrooxidans bacterial leaching of chemically pre-leached chalcopyrite*. *Int. J. of Mineral Processing*, 32, 133–146.
5. Baláž, P., Tréger, M., 2002: *Antimonit. Slovak Mineral Yearbook, Statistical data to 2001, Spišská Nová Ves – Bratislava*, 35–37.
6. Beijerinck, M.N., 1904: *Über die Bakterien, welche sich im Dunkel mit Kohlensäure als Kohlenstoffquelle ernähren können*. *Zbl. Bakteriologie, Abt. II*.
7. Bennet, J.C., Tributsch H., 1977: *Bacterial Leaching Patterns on Pyrite Crystal Surfaces*. *Journal of Bacteriology*, 134, 310–317.
8. Boyle, R.W., 1979: *The geochemistry of gold and its deposits*. *Bull. Geol. Surv. Canada (Ottawa)*, 280, 584p.
9. Cambel, B., 1959: *Hydrotermálne ložiská v Malých Karpatoch, mineralógia a geochémia ich rúd*. *Acta Geologica Geographica, Comenius University*, 3, 338p.
10. Colmer, A.R., Hinkle, M.E., 1947: *The role of microorganisms in acid mine drainage. A preliminary report*, *Science*, 106, 253p.
11. Crundwell, F.K., 1989: *The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulfide minerals*. *Hydrometallurgy*, 22, 141–157.
12. De Silva, G., Lastra, M.R., Budden, J.R., 2003: *Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena*. *Minerals Engineering*, 16, 199–203.
13. Di Spirito, A.A., Tuovinen, O.H., 1982: *Arch. Microbiol*, 133, 28–33.
14. Ehrlich, H.L., 1990: *Geomicrobiology. 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc. New York*.
15. Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1990: *Chemie der Elemente. Würzburg*.
16. Hansford, G.S., Drossou, M., 1987: *A propagating-pore model for the batch bioleach kinetics of refractory gold-bearing pyrite*. In: *Norris, P.R., Kelly D.P., (Eds), Proceedings of the Int. Symp. on Biohydrometallurgy, Science and Technology Letters, Warwick*, 345–358.
17. Chovan, M., Rojkovič, I., Andráš, P., Hanas, P., 1992: *Ore mineralisation of the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians)*. *Geologica Carpathica*, 43, 275–286.
18. Chovan, M., Khun, M., Vilinovič, V., Šucha, V., Trtíková, S., 1994: *Mineralógia, petrografia a geochémia Au-As-Sb mineralizácie v štôlni Trojárová*. *Manuscript Univerzita Komenského – Bratislava, Geologický prieskum – Spišská Nová Ves*.
19. Karavajko, G.I., 1968: *Bakterijal'nyj sposob vyščelačivanija medi iz rod*. In.: *Zb. Primenenie bakteriálnovo metoda vyščelačivanija cvetnych metalov iz zabalansovych rud. Moskva, Cvetmetinformacija*.

20. Karavajko, G.I., 1972: *Rol' mikroorganizmov v vyščelačivanii metalov iz rud*. Nauka, Moskva.
21. Karavajko, G.I., Grudev, S.N., 1985. *Biotechnology of Metals*. Centre of International Projects GKNT, Moscow, 122p.
22. Kušnierová, M., Andráš, P., Križáni I., 1994: *The influence of the chemical composition and the crystal structure of arsenopyrite and pyrite on the process of bacterial oxidation*. *Mineralia Slovaca*, 26, 272–276.
23. Kušnierová, M., Vašková, H., Štyriaková, I., 1997: *Poznatky o možnosti aplikácie minerálnych biotechnológií pri spracovaní sulfidických rúd Slovenska*. *Acta Montanistika Slovaca*, 3, 273–278.
24. Kušnierová, M., Fečko, P., 2001: *Minerálne biotechnológie I. v ťažbe a úprave sulfidických ložísk*. VŠB-TU Ostrava.
25. Kušnierová, M., Štyriaková, I., 1994: *Biotransformácia sulfidov*. In: *Biohydrometalurgia – III.*, ÚGt SAV Košice, 19–25.
26. Keunen, J.G., Touvinen, O.H., 1981: In: *Starr, M.P., Stolp, H., Trüper, H.G., Balows, A., Schlegel, H.G., (Eds.), The Prokaryotes (1st ed.)*, Springer Verlag, Berlin, 1023p.
27. Lacey, D.Y., Lawson, F., 1970: *Biotechnology and Bioengineering*, 12.
28. Letko, V., Sergejev, V.I., Šimko T.G., 1992: *Prieskum znečistenia horninového prostredia a odkaliska RB Pezinok*, Manuscript, IG PF UK, Bratislava.
29. Lewis, A.J., Miller, J.D.A., 1977: *Canadian Journal of Microbiology*, 23.
30. Luptáková, A., 2001: *Bioakumulácia ťažkých kovov z kyslých banských vôd*. *Acta Avionica*, 4, 104–107.
31. Luptáková, A., Kaduková, J., 2002: *Možnosti biologického odstraňovania medi z odpadových vôd*. *Chemické listy*, 96, 805–808.
32. MacIntosh, M.E., 1978: *J. of Gen. Microbiology*, 105.
33. Mikula, P., 1992: *Správa za obdobie od 21.1.1992 do 31.8.1992 na úlohe Pezinok-Zlatá žila*. Manuscript, Geologický ústav SAV, Banská Bystrica.
34. Morin, D., 1990: *Bacterial leaching of refractory gold sulphide ores*. Manuscript, BRGM, Orleans.
35. Morion, P., Monroy, M., Mustin, C., Berthelin, J., 1991: *Effect of auriferous sulfide minerals structure and composition on their bacterial weathering. Source, transport and deposition of metals*, Balkema, Rotterdam, 561–564.
36. Natarjan, K.A., Imasaki, I., Reid, K.J., 1983: *Progress in Biohydrometallurgy*, 169–183.
37. Nesterov L.J., Bibikov, N.S., 1938: *Kurs elektrorazvedki*, Gonti.
38. Nielsen, A.M., Beck, J.V., 1972: *Science*, 175.
39. Panin, V.V., Karavaiko, G.I., Polkin Z., 1985: *Mechanism and kinetics of bacterial oxidation of sulphide minerals*. *Biogeotechnology of metals*, Centre of International Projects GKNT, Moskva, 197–215.
40. Piovarova, T.A., Golovačneva, R.S., 1985: In: *Karavajko, G.I., Grudev, S.N., Biotechnology of Metals*. Centre of International Projects GKNT, Moscow.
41. Polaňski, A., Smulikowski, K., 1978: *Geochémia*. SPN (Bratislava), 496-497.
42. Polkin, S.I., Adamov, E.V., Panin, V.V., 1982. *Technologie bakterialno vyščelačivanja cvetnych i redkich metallov*. Nedra, Moskva.
43. Pronk, T.T., de Bruyn, J.C., Bos, P., Kuenen, J.G., 1994: *Anaerobic growth of Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl. Environ. Microbiol.*, 58, 2227–2230.
44. Read, S., 2000: *Acid rock drainage. Metals in the New Zealand environment*. University of Otago.

45. Roe, F., Lewandowski, Z., Chen, D., Hughes, R., 1993: *Theoretical and Experimental Studies on Diffusion of Metal Ions and Reaction with Biopolymers*. In: Torma, A.E., Apel, M.L., Brierley, C.L., (Eds.), *Biohydrometallurgical Technologies: Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium, Jackson Hole, Wyoming, Vol. 2*, 145–158.
46. Silverman, M.P., Lundgren, D.G., 1959: *Journal of Bacteriology*, 78.
47. Smirnov, S.S., 1956: *Oxydační pásmo sulfidických ložisek*. ČSAV, Praha.
48. Svešnikov, G.B., 1967: *Elektrochimičeskije procesy na sulfidnyh mestoroždenijach*. Izd. Universiteta Leningrad.
49. Torma, A.E., Gabra, G.G. 1977: *Oxidation of stibnite by Thiobacillus ferrooxidans*. *Antonie van Leeuwenhoek Journale*, 43, 1–6.
50. Torma, A.E., 1987: *Impact of Biotechnology on Metals Extractions*. *Min. Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2.
51. Torma, A.E., 1988: In: *Biotechnology*. Rehm, H.R., Reed, G., (Eds.), Vol. 6b, VCH, Berlin.
52. Trtíková, S., 1999: *Okre železa – produkty zvetrávacieho procesu na Fe a Sb-Au-As ložiskách Malých Karpát*. *Dizertačná práca. Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Bratislava*.
53. Trtíková, S., Chovan, M., Kušnierová, M., 1999: *Oxidation of pyrite and arsenopyrite in the mining wastes (Pezinok – Malé Karpaty Mts)*. *Folia Fac. Sci. Nat., Univ. Mas. Brun. Geologia*, 39, 225–231.
54. Uher, P., Michal, S., Vitáloš, J., 2000: *The Pezinok antimony mine, Malé Karpaty Mts., Slovakia*. *The Mineralogical Record*, 31, 153–162.
55. Winogradsky, S., 1952: *Mikrobiologija počvy*. Moskva, Izd. Russia.
56. Yongzhu, Z., et. al., 1992: *Biooxidation of Two Arsenical Refractory Gold concentrates and Gold Cyanidation*. *Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals, Kalgorlic*, 345–348.