

## Využívanie baktérií rodu *Bacillus* v úprave silikátových surovín

Iveta Štyriaková<sup>1</sup>

### *The use of Bacillus genus to dressing of silicate raw materials*

*Bacteria of Bacillus genus from Banská Hodruša ore deposit and from Horná Prievrana kaolin deposit caused a more intensive destruction of silicate minerals by their activity, especially by the metabolites production. Their activity resulted to the development of corrosive and enantiomorphic holes on silicate minerals surface when sulphidic minerals were released and the metals were extracted into solution.*

*The monitoring of Bacillus spp. occurrence in various deposits with silicate minerals composition suggested that these bacteria can be found in several deposits and waste dumps with silicate minerals at Slovakia. The widest species representation was detected in samples from the Horná Prievrana kaolin deposit.*

*The experiments with primary silicates showed either a more intensive destruction of silicate minerals accompanied by sulphides releasing from these minerals or a more intensive metals extraction from sulphidic minerals after ore dressing. The important percentage of precious metals extraction (30% of gold and 30% of argentine) from silicate minerals can suggest a possibility of the regulation of cyanides use in precious metals winning. A process for biological removal of elements from the samples was the result of the cultivation of organic acids - producing strains of the genus Bacillus. However, these bacteria synthesized also polysaccharides during bioleaching. Extensive acidic mucopolysaccharide films, which entrapped mineral particles, were identified by the ruthenium red staining. Ore bioleaching can not compete with physical and chemical methods in the rapidity of metal extraction from rich ores without ecological criterion. However, biotechnology becomes an alternative way in metals extraction from poor ores or wastes from the economical as well as the ecological view.*

*The laboratory experiments with secondary silicates confirmed various forms of iron binding in kaolins and an important influence of the iron binding form on the Fe releasing during the bacterial leaching of kaolin. The release of the structural element, dissolved Fe from mica, and Fe from oxyhydroxides were used as indicators of the mineral dissolution and beneficiation of kaolin quality in this study report. They confirmed that bacteria of Bacillus genus are capable of a significant (52%) iron removal in different times from kaolin either found as oxyhydroxides or also when it is bound in the mica structure. The significant enrichment by fine-grained fraction as a result of bacterial leaching is important also for the quality improvement of kaolins. These experimental results are important also for a possible development of a new industrial technology of kaolin raw material treatment.*

*Bacteria and fungi interact with clay minerals and synthesize an array of organic compounds that have been shown to affect the mobility of metal ions.*

**Key words:** silicate, bacteria, bioleaching, gold, kaolin.

### Úvod

V súčasnosti je banský priemysel po zavedení trhového hospodárstva v našej krajine v štádiu geologicko-ekonomického prehodnocovania ložísk nerastných surovín. Zlaté a strieborné rudy sú v súčasnosti ťažené na ložisku Banská Hodruša. Biolúhovaniu zlata metabolickými produktami mikroorganizmov sa začína venovať väčšia pozornosť kvôli jeho potenciálnemu významu pre priemyselnú aplikáciu, špeciálne v budúcej regulácii používania kyanidov.

Nerudné nerastné suroviny predstavujú nový základný surovinový zdroj s pozoruhodnými zásobami, vyskytujúcimi sa na Slovensku. Z hľadiska akumulácie ílových surovín majú najväčší význam Lučenecká kotlina, Východoslovenská kotlina, Košická kotlina a kotliny stredoslovenských neovulkanitov. Lučenecká kotlina je najvýznamnejšou oblasťou výskytu kaolínov, žiaruvzdorných a kameninových ílov v Západných Karpatoch. Zníženie kvality kaolínov spôsobuje prítomnosť oxidov železa vo forme zátekov a množstvo ílovitých slŕd, ktoré úzko súvisí s obsahom a pomerom alkalických zložiek a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Kraus et. al., 1971).

Veľký význam a využitie v rôznych odvetviach priemyslu by mali ílové minerály, patriace kryštalochemicky a kryštalograficky k definovanému druhu vrstevnatých silikátov, keby neobsahovali nežiaduce prímesi. Vzhľadom na požiadavky zlepšovania kvalitatívnych vlastností nerudných surovín, zohľadňujúcich ekonomické a ekologické kritérium, vyžaduje ich spracovanie novými netradičnými technologickými spôsobmi predúpravy. Perspektívy nevyčerpatelnosti zásob, možnosti meniť vlastnosti primárnej suroviny podľa účelu využitia postupmi, ktoré prebiehajú v prírodnom prostredí za účasti mikroorganizmov pri genéze silikátov, sú inšpiráciou pre hlbšie štúdium využívania biotransformačných procesov tejto skupiny minerálov v biotechnológiách.

Baktérie rodu *Bacillus* sú najviac rozšírené pôdne mikroorganizmy, ktoré sa veľmi rýchlo rozmnožujú, intenzívne produkujú rôzne metabolity, najmä rôzne organické kyseliny. Ich izolácia a kultivácia nie je zložitá, sú flexibilné a prístupné umelým zásahom, ktoré môžu meniť ich vlastnosti. Zúčastňujú sa procesu transformácie silikátových minerálov, anorganických aj organických materiálov a tvorby nových sekundárnych ložísk, čo dáva predpoklady pre ich praktické využitie v predúprave nerastných surovín a spracovaní odpadov v priemysle.

<sup>1</sup> Ing. Iveta Štyriaková, Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice  
(Recenzované v roku 2000)

Česká a Slovenská republika má dobré podmienky pre úspešný rozvoj biometalurgie. Rozsiahle zásoby chudobných rúd, množstvo hald a priemyselného odpadu predstavujú z hľadiska biometalurgie rozsiahly surovinový zdroj (Absolínová et al., 1984).

## Materiál a metódy

### Bansko - hodrušské koncentráty

Pre experimentálne štúdium boli použité koncentráty, ílovité minerály a odpady. Práškové a zrnité vzorky boli získané po úprave rudy z ložiska v Banskej Hodruši a predstavujú flotačný koncentrát (FC), flotačný odpad (FW) a gravitačný koncentrát (GC). V tabuľkách č. 1,2,3 sú uvedené hlavné minerály a chemické zloženie koncentrátov a odpadu.

Tab.1. Mineralogické a chemické zloženie flotačného koncentrátu (FC) Banská Hodruša pred biolúhovaním.  
Tab.1. Mineralogical and chemical composition of flotation concentrate (FC) before bioleaching.

Mineralogické zloženie	Hmotnostné %	Chemické zloženie	Hmotnostné %
Kremeň	20,0	SiO <sub>2</sub>	20,00
Pyrit	42,5	Zn	3,62
Sfalerit	5,4	Cu	0,57
Galenit	3,5	Pb	3,00
Chalkopyrit	1,7	S	25,47
Zlato	štruktúrne viazané	Fe	26,53
Veľkosť častíc [μ]	10 – 100	Au [g.t <sup>-1</sup> ]	120,00

Poznámka: V FC bol obsah Mn nižší ako 0,1% a preto tieto percentá nie sú zahrnuté v tabuľke 1.

Tab.2. Mineralogické a chemické zloženie flotačného odpadu (FW) Banská Hodruša pred biolúhovaním.  
Tab.2. Mineralogical and chemical composition of post-flotation waste (FW) before bioleaching.

Mineralogické zloženie	Hmotnostné %	Chemické zloženie	Hmotnostné %
Kremeň	50 - 60	SiO <sub>2</sub>	73,49
Živce	2 - 5	Zn	0,15
Pyrit	0,3	Cu	0,034
Sfalerit	0,08	Pb	0,069
Galenit	0,2	S	0,26
Rodonit	0,5 - 1,0	Fe	2,01
Zlato	štruktúrne viazané	Al	1,14
Veľkosť častíc [μm]	10 - 100	Mn	0,3
		Au [ppm]	2,6

Tab.3. Mineralogické a chemické zloženie gravitačného koncentrátu (GC) Banská Hodruša pred biolúhovaním.  
Tab.3. Mineralogical and chemical composition of gravitational concentrate (GC) before bioleaching.

Mineralogické zloženie	Hmotnostné %	Chemické zloženie	Hmotnostné %
Kremeň	45 - 60	SiO <sub>2</sub>	71,12
Živce	2 - 6	Zn	0,22
Pyrit	6,3	Cu	0,064
Sfalerit	0,3	Pb	1,64
Galenit	1,9	S	3,82
Chalkopyrit	0,2	Fe	3,65
Rodonit	0,1 - 0,5	Al	1,36
Zlato	štruktúrne viazané	Mn	0,47
Veľkosť častíc [μm]	100 - 1000	Au [ppm]	59,30

### Kaolínová surovina

Zvetrávaním hornín vznikajú veľké množstvá kaolinických ílov, kremenných pieskov a slúd, ako aj iných minerálov, zvlášť oxidov železa a titánu. Oxyhydroxidy železa a sludy sa často nachádzajú uložené spolu s kaolínmi, kontaminujú a robia kaolíny nevhodné pre komerčné využitie.

Dobývaný kaolín z ložiska Vyšný Petrovec je ekonomicky zaujímavá nerudná surovina, pre jej efektívnejšie využitie je však potrebné zlepšiť jej vlastnosti odstránením nevhodných minerálov, aby bola vhodnou surovinou pre rozsiahlejšie využitie v keramickom priemysle. V tabuľke č.4 je uvedené mineralogické a chemické zloženie vzorky použitej v experimentálnych prácach.

### Metódy

Koncentrácie extrahovaných prvkov zo vzoriek v procese biologicko – chemického lúhovania boli zisťované atómovou absorpčnou spektrometriou na prístroji Spectr. AA – 30 (Varian, Austrália). Mineralogické zmeny boli sledované röntgeno-difrakčnou analýzou na difraktometri DRON 2.0 (Techsnabexport, Rusko), morfológické zmeny

boli študované rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) na prístroji BS 300 (Tesla, Česká republika) a chemické zmeny energio-disperznou analýzou na prístroji EDS 7200/60 (Phillips, Holandsko).

Tab.4. Mineralogické a chemické zloženie laboratórne plavenej vzorky kaolínu z ložiska Vyšný Petrovec obsahujúcej železo viazané v slúde.  
Tab.4. Mineralogical and chemical composition of laboratory elutriated kaolin sample containing iron bound in the lattice of mica.

Mineralogické zloženie	Hmotnostné %	Chemické zloženie	Hmotnostné %
Kremeň	10 - 15	SiO <sub>2</sub>	52,04
Slúda	30 - 40	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,09
Kaolinit	45 - 50	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69
		K <sub>2</sub> O	2,27

## Výsledky a diskusia

### Extrakcia kovov z koncentrátov a odpadu ložiska Banská Hodruša

Vzorky koncentrátov a odpadu (FC, FW, GC) boli lúhované zmesnými kultúrami *Bacillus* spp., ktoré tvorili na agarových platniach okrúhle kolónie, rizoidné kolónie.

Vzorky prešli úpravou v banskom podniku Banská Hodruša, čím sulfidické minerály získali veľkú povrchovú plochu prístupnú pre organické kyseliny produkované bakteriálnymi kultúrami, preto intenzita rozrušovania sulfidov a následná extrakcia kovov je účinnejšia v práškových vzorkách FC, FW a GC.

Zmesné izoláty *Bacillus* spp. odstránili 39% Si, 60% Pb, 43% Zn, 32% Cu, 24% Fe a 13% Ag z FC. Extrakcia zlata nebola zaznamenaná, nakoľko v FC je Au viazané v štruktúrach sulfidických minerálov, ktoré pravdepodobne nie sú rozrušované do takej miery, aby bolo uvoľnené zlato analyzovateľné.

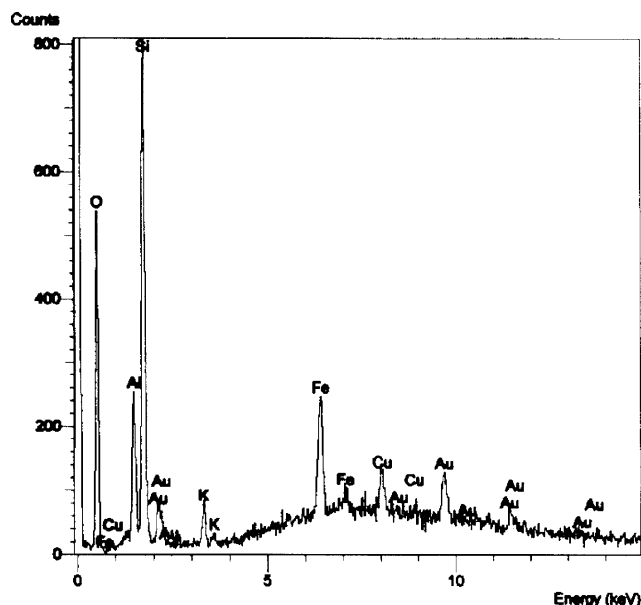
Extrakciou kovov z FW, počas 35 dní lúhovania zmesnou kultúrou, kde je najnižší podiel sulfidických minerálov, bolo odstránené 33% Si, 75% Pb, 76% Zn, 76% Cu, 3% Fe, 9% Al a 82% Mn.

Izoláty *Bacillus* spp. boli schopné odstrániť 30% Si, 59% Pb, 35% Zn, 56% Cu, 78% Mn, 37% Al, 30% Ag a 30% Au z GC.

Baktérie rodu *Bacillus* vyizolované z bansko - štiavnického rudného rajónu sú schopné uvoľňovať Au a Ag z kremenného a silikátového matrixu, čo naznačuje možnosť regulácie používania kyanidov v získavaní drahých kovov.

### Extrakcia železa z kaolínov ložiska Vyšný Petrovec

Biologické odstraňovanie železa z plaveného kaolínu bolo skúšané na vzorke z ložiska Vyšný Petrovec. Baktérie druhu *Bacillus cereus* boli vyizolované z kaolínového ložiska Horná Prievrana.



Obr.1. EDS kvalitatívna analýza povrchu slúdy s annitickým zložením.

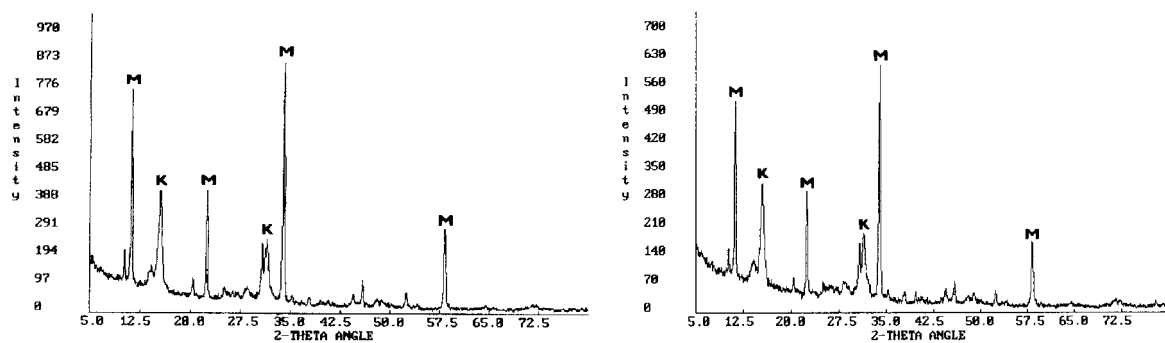
Fig.1. The EDS qualitative analysis of the mica surface with annite composition.

V začiatocnom štádiu bola odskúšaná schopnosť HCl odstrániť Fe zo vzorky KS3. Kyselina extrahovala do roztoku len 5 % Fe, ktoré bolo prítomné v amorfných formách a 12% Al po 6 hodinách lúhovania. Nízka roz-pustnosť železa poukazuje na jeho prítomnosť v štruktúre silikátov.

S aplikáciou REM a EDS bol zdokumentovaný minerálny povrch slúdy s Fe iónmi v jej štruktúre. Slúda s annitickým zložením (obr.1) vo vzorkách kaolínov z ložiska Vyšný Petrovec znehodnocuje kaolínovú surovinu.

Pri predĺžení doby lúhovania na 3 mesiace pôsobili organické kyseliny naprodukované baktériami rodu *Bacillus* intenzívnejšie a zapríčinili zvyšovanie extrakcie Fe zo slúdy. Po 3 mesiacoch lúhovania bola pozorovaná až 52 % extrakcia Fe a len 2% extrakcia Al.

Röntgendifrakčné analýzy základnej a bakteriálne lúhovanej vzorky plaveného kaolínu uvedené na obrázku 2 A - B poukazujú na znížené intenzity difrakčných línií silikátov ako aj slúdy v bakteriálnom lúženci v dôsledku ich čiastočnej deštrukcie, vyvolanej baktériami druhu *Bacillus cereus*.



Obr.2. RTG analýza vzorky plaveného kaolínu (Vyšný Petrovec). A. pred biolúhovaním, B. po 3 mesiacoch lúhovania vzorky baktériami rodu *Bacillus* (M - muskovit, K – kaolínit).  
Fig.2. The RTG analysis of the elutriated kaolin sample (Vyšný Petrovec). A. before bioleaching, B. after 3 months bioleaching by *Bacillus* spp. (M - muscovite, K – kaolinite).

### Záver

Baktérie a plesne adherujú k silikátovým minerálom a syntetizujú množstvo organických zlúčenín, ktoré majú účinok na mobilitu kovových iónov. Výsledky základného výskumu sú významné z pohľadu vývoja nových technológií úpravy nerastných surovín, ako aj z pohľadu prehĺbenia poznatkov o exogénnych procesoch v hypergénnej zóne, kde významnú úlohu v deštrukcii silikátových minerálov zohrávajú aj baktérie rodu *Bacillus*.

*Táto práca vznikla v rámci riešenia grantových úloh Grantovej agentúry VEGA č.2 - 6103 / 99 and VEGA Grant č.5 – 159 / 98.*

### Literatúra

- KRAUS, I., HORVÁTH, I. & DOBRA, E. 1971. Ložiská ílových surovín na Slovensku. *Mineralia Slovaca* 3, 1971, p.12–13.
- ABSOLÍNOVÁ, H., LINZER, E. & KAŠÍKOVÁ, S. 1984. Současné možnosti použití mikroorganismu v biometalurgii, *Hutnícké listy* 3, 1984, p. 187-190.