

BIOŁUGOWANIE, JAKO METODA POZYSKIWANIA METALI RZADKICH I SZLACHETNYCH Z PIRYTU

BIOLEACHING AS A METHOD OF EXTRACTING RARE AND PRECIOUS METALS FROM PYRITE

Anna Choińska-Pulit¹, Justyna Sobolczyk-Bednarek¹

¹„Poltegor-Instytut” Instytut Górnictwa Odkrywkowego, Wrocław

DOI: 10.5604/01.3001.0055.5947

Streszczenie

Kurczące się tradycyjne złoża rud oraz rosnące ilości odpadów przemysłowych stawiają współczesną gospodarkę wydobywczą i hutniczą przed wyzwaniem znalezienia alternatywnych i ekologicznych metod ekstrakcji metali, w tym pierwiastków krytycznych, szlachetnych i ziem rzadkich, których zasoby mogą się wkrótce wyczerpać. Odpowiedzią na te problemy jest geomikrobiologia i proces bioługowania metali z rud siarczkowych, który oferuje bardziej przyjazną dla środowiska i ekonomiczną alternatywę dla tradycyjnych technik górniczych. Rudy piryty często zawierają cenne metale, takie jak nikiel (Ni), kobalt (Co), arsen (As), złoto (Au) i srebro (Ag), które mogą być ługowane przez wyselekcjonowane szczepy mikroorganizmów chemoautotroficznych w postaci monokultury bądź konsorcjum mikroorganizmów. Obecnie proces bioługowania piryty jest szeroko wykorzystywany w hydrometalurgii do ekologicznego pozyskiwania biolikiwiantu (bioutleniacza, np. jonów Fe^{3+} powstałych w wyniku utleniania piryty przez mikroorganizmy) oraz jako efektywna, niskokosztowa metoda odzysku cennych metali z odpadów elektronicznych.

Słowa kluczowe: piryty, chalkopiryty, bioługowanie, metale rzadkie i szlachetne

Abstract

Shrinking traditional ore deposits and increasing amounts of industrial waste present the contemporary mining and metallurgical economy with the challenge of finding alternative and ecological methods for metal extraction, including critical, precious, and rare-earth elements, whose resources may soon be exhausted. The answer to these problems is geomicrobiology and the process of bioleaching metals from sulfide ores, which offers a more environmentally friendly and economical alternative to traditional mining techniques. Pyrite ores often contain valuable metals, such as nickel (Ni), cobalt (Co), arsenic (As), gold (Au), and silver (Ag), which can be leached by selected strains of chemoautotrophic microorganisms in the form of monocultures or microbial consortia. Currently, the process of pyrite bioleaching is widely used in hydrometallurgy for the ecological acquisition of biolixiviant (bio-oxidant, e.g., Fe^{3+} ions formed by the oxidation of pyrite by microorganisms) and as an effective, low-cost method for the recovery of valuable metals from electronic waste (e-waste)..

Keywords: pyrite, chalcopyrite, bioleaching, rare and precious metals

Wprowadzenie

Górnictwo i hutnictwo to niezbędne gałęzie gospodarki w globalnym rozwoju technologicznym, na których w dużej mierze opiera się wiele innych gałęzi przemysłu. Współczesna gospodarka stoi przed poważnym wyzwaniem: tradycyjne złoża rud polimetalicznych i metali nieżelaznych szybko się kurczą, a jednocześnie rośnie ilość odpadów generowanych

przez przemysł wydobywczy i hutniczy. Przewiduje się, że zasoby takich pierwiastków jak srebro (Ag), złoto (Au), cynk (Zn), gal (Ga), german (Ge), arsen (As), cyna (Sn) i antymon (Sb) mogą wyczerpać się w ciągu 50 lat. Te prognozy stanowią wyraźny sygnał, że konieczne jest opracowanie bardziej efektywnych i nowoczesnych metod ekstrakcji metali, zarówno z konwencjonalnych surowców naturalnych, jak i tzw. surowców technogenicznych

(odpadów) [1]. Jednocześnie, wzrastające zapotrzebowanie na metale szlachetne i nieszlachetne w kluczowych sektorach (m.in. elektrotechnika, medycyna, produkcja katalizatorów) wymusza poszukiwanie alternatywnych źródeł.

Rudy siarczkowe

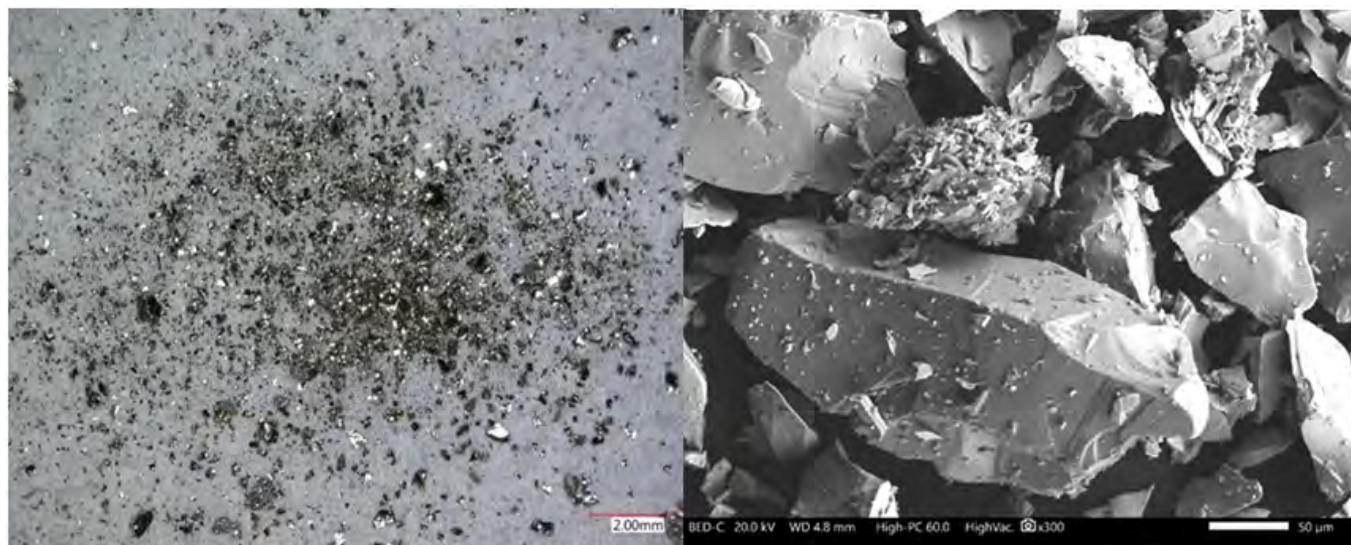
Naprzeciw wzrastającemu zapotrzebowaniu na alternatywne, ekologiczne metody pozyskiwania metali szlachetnych i nieszlachetnych wychodzi geomikrobiologia, która obejmuje badania interakcji mikroorganizmów z minerałami w procesie bioługowania a tym samym uwalniania z ich struktury cennych pierwiastków [1]. Bioługowanie polega na wykorzystaniu mikroorganizmów utleniających żelazo i siarkę do katalizowania rozpuszczania cennych metali z rud siarczkowych tj. piryt czy chalkopiryt [2]. Piryty, siarczek żelaza, jest minerałem powszechnie występującym w Polsce, ale jego znaczenie, jako surowca jest obecnie ograniczone (Rys. 1). Występuje on m.in. w Górach Świętokrzyskich, Górach Kaczawskich i Dolnośląskim Zagłębiu Węglowym, często również, jako minerał towarzyszący w węglach kamiennych (Górny i Dolny Śląsk, Lubelszczyzna). Obecnie w Polsce piryt jest przede wszystkim minerałem towarzyszącym w złożach miedzi Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedziowym (LGOM). Z kolei chalkopiryt jest jednym z głównych surowców do produkcji miedzi i jej związków, a także najbogatszym i najczęściej występującym minerałem miedzi w przyrodzie, stanowiącym około 70% światowych znanych zasobów miedzi [3-6]. Chalkopiryt, siarczek miedzi i żelaza, jest najważniejszym minerałem kruszcowym w Polsce i główną rudą miedzi i srebra eksploatowaną w kraju. Główne i największe jego złoża zlokalizowane jest na Monoklinie Przedsudeckiej i Niece Północnosudeckiej w obrębie LGOM. Dzięki tym złożom Polska jest jednym z czołowych światowych producentów miedzi i srebra. Zasoby bilansowe rud miedzi i srebra są bardzo duże i są stale eksploatowane. Polska jest jednym z czołowych światowych producentów miedzi i srebra, głównie dzięki spółce KGHM Polska Miedź S.A. Utlenianie pirytu jest często konieczne, jako wstępna obróbka rud ogniotrwałych, zanim cenne metale mogą zostać uwolnione z matrycy mineralnej

[7]. Utlenianie pirytu prowadzi do powstania tzw. kwaśnego drenażu kopalnianego (AMD z ang. acid mine drainage), przyczyniając się poważnie do zanieczyszczenia środowiska. Dlatego badania nad ekologiczną alternatywą rozpuszczania pirytu z wykorzystaniem procesów biologicznych mają istotne znaczenie dla hydrometalurgii i ochrony środowiska [7].

Bioługowanie

Rozpuszczanie metali z rud mineralnych pod wpływem mikroorganizmów, a następnie odzyskiwanie metali z roztworu jest znane, jako bioługowanie. Jest to opłacalna metoda odzyskiwania metali z minerałów, w szczególności rudy niskiej jakości i odpadów z obecnych operacji górniczych, wymagająca umiarkowanych nakładów inwestycyjnych i niskich kosztów operacyjnych [8]. Zalety bioługowania rud i koncentratów są porównywane z konwencjonalnymi metodami, takimi jak pirometalurgia. Znajduje to odzwierciedlenie w potencjale przetwarzania złóż niskiej jakości i złóż o znacznej zawartości cennych metali [9-11], ponownym przetwarzaniu odpadów, niższym zużyciu energii, a także korzyściach dla środowiska tj. brak uwalniania toksycznych gazów [12,13].

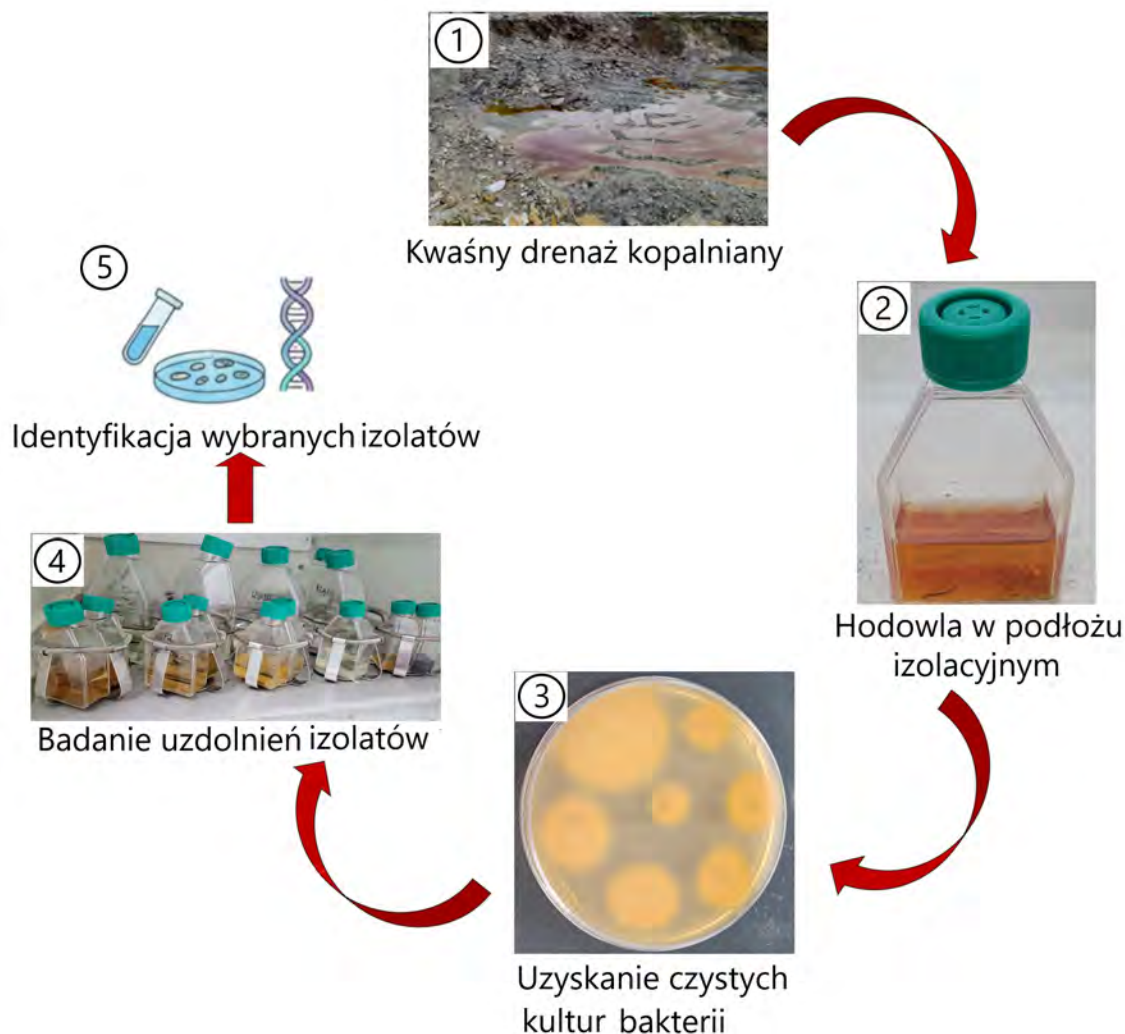
Biologiczny rozkład minerałów siarczkowych możliwy jest przy udziale mikroorganizmów zdolnych do utleniania żelaza tj. *Leptospirillum ferrooxidans*, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Ferroplasma acidarmanu* czy *Thiobacillus ferrooxidans* [14-17]. Mikroorganizmy te najczęściej izolowane są z terenu kopalni danego złoża pirytu czy chalkopirytu. Izolacja mikroorganizmów zdolnych do biosolubilizacji polega np. na pobraniu próbek kwaśnych wód pokopalnianych z okolic złóż pirytu i sprawdzeniu chemoautotroficznych uzdolnień mikroorganizmów na podłożu mineralnym z dodatkiem dwuwartościowych jonów żelaza, która została opisana m.in. w pracy Choińska-Pulit i wsp. (2025) [18]. Rysunek 2 ilustruje przykładową procedurę izolacji i identyfikacji mikroorganizmów zdolnych do utlenienia żelaza Fe^{2+} . Pomarańczowy kolor podłoża hodowlanego potwierdza proces utleniania żelaza w pożywce. Kolejnym etapem badań może być np. hodowla chemoautotroficznych izoaltów w podłożu mineralnym



Rys. 1. Sproszkowany piryt w obrazie mikroskopu optycznego przy 40x krotnym powiększeniu i mikroskopu elektronowego przy 300x krotnym powiększeniu
Fig. 1. Powdered pyrite images: optical microscopy (40x) and scanning electron microscopy (300x)

z dodatkiem pirytu jako jedyne źródła energii dla badanych mikroorganizmów. Przykładowa zmiana koloru takiej hodowli bakterii chemoautotroficznych przedstawiona jest na Rysunku 3 (badania własne).

siarkowego. W warunkach naturalnych minerały siarczkowe utleniają się chemicznie w obecności związków utleniających/tlenu oraz wody. Z kolei mikroorganizmy zużywają Fe^{+2} i SO_2 do metabolizmu, w wyniku, czego powstają jony Fe^{+3} i SO_4^{-2} .



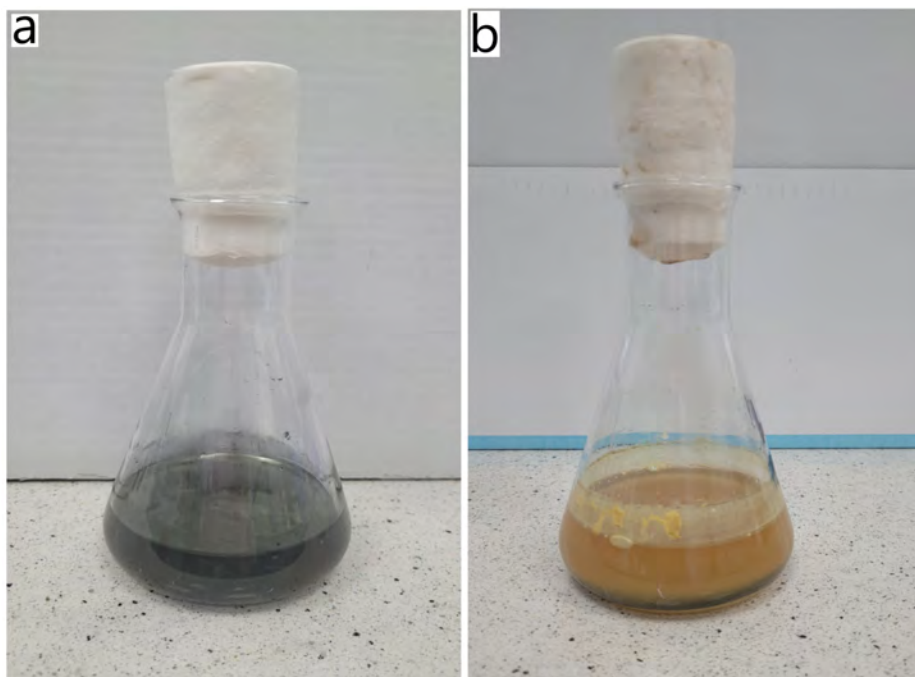
Rys. 2. Schemat procedury izolacji i identyfikacji mikroorganizmów utleniających Fe(II)

Fig. 2. Schematic of the procedure for the isolation and identification of Fe(II) -oxidizing microorganisms

Grupa mikroorganizmów z rodzaju *Acidithiobacillus* odgrywa ważną rolę w rozpuszczaniu Cu , Zn , Fe i As z różnych rud i odpadów [19]. Przyspieszają one rozpuszczanie minerałów siarczkowych, co prowadzi do zwiększonej produkcji kwaśnego drenażu kopalnianego [13, 20]. Bakterie z rodzaju *Acidithiobacillus* uzyskują energię z utleniania siarki i zredukowanych związków siarki lub poprzez utlenianie żelaza dwuwartościowego i wodoru. Biorąc pod uwagę ich właściwości metaboliczne, nadają się do przetwarzania odpadów mineralnych i elektronicznych oraz do odsiarczania gazów i węgla [21]. Najczęściej opisywane bakterie zdolne do bioługowania minerałów siarczkowych należą do gatunku *Acidithiobacillus ferrooxidans*. To Gram-ujemna, acidofilna, chemolitoautotroficzna bakteria uczestnicząca w bioługowaniu i kwaśnym drenażu [22]. Ten mikroorganizm odgrywa kluczową rolę w bakteryjno-chemicznych procesach bioługowania w warunkach mezofilowych. Wykorzystuje Fe^{2+} , H_2S , S^0 , zredukowane związki nieorganiczne siarki i wodór cząsteczkowy, jako źródła energii [23]. W warunkach tlenowych Fe^{2+} i/lub zredukowane związki siarki obecne w rudach utleniane są odpowiednio do Fe^{3+} i kwasu

Ze względu na zwiększone stężenie Fe^{+3} i SO_4^{-2} , następuje rozpuszczanie minerałów siarczkowych i zwiększa się ilość kwaśnej wody. W ten sposób mikroorganizmy pełnią rolę biologicznych katalizatorów [13].

Uzdolnienia mikroorganizmów w kierunku bioługowania związane są z ich metabolizmem jak i ze szczególnymi cechami, związanymi m.in. z produkcją określonych substancji (w szczególności białek). Bakteria *A. ferrooxidans* wykazuje dodatnią chemotaksję w stosunku do pirytu i chalkopirytu [24-26]. Geny kodujące białko chemotaktyczne CheY zostały znalezione w różnych szczepach tego gatunku, tj. 40-kDa flagelina, która pośredniczy w silnej adhezji między komórkami *A. ferrooxidans* a siarką [27]. Kilka szczepów *A. ferrooxidans* może wytwarzać pilusy typu IV, które są niezbędne do ślizgania się bakterii, ich ruchu drgającego, adhezji oraz mają wykrywalną przewodność i służą jako biologiczne nanoprzewody pośredniczące w przenoszeniu elektronów z powierzchni tlenków Fe^{2+} na powierzchnię komórki [28, 29]. Ponadto *A. ferrooxidans* monitoruje gęstość populacji komórek w środowisku za pomocą zjawiska nazywanego z ang. „quorum sensing” (wyczuwanie quorum),



Rys. 3. Przykładowa hodowla bakterii chemoautotroficznych zdolnych do bioługowania pirytu w podłożu mineralnym 9K z dodatkiem sproszkowanego pirytu (a) podłoże mineralne 9K ze sproszkowanym pirytem; (b) płyn pohodowlany po zakończonym procesie bioługowania)

Fig. 3. Representative culture of chemoautotrophic bacteria capable of pyrite bioleaching in 9K mineral medium supplemented with powdered pyrite: (a) 9K mineral medium with powdered pyrite (initial state); (b) post-culture liquid after the completion of the bioleaching process

polegającego na porozumiewaniu się między sobą bakterii za pomocą związków chemicznych. Chemotaksja i wyczuwanie kworum odgrywają ważną rolę w interakcjach bakterii z minerałami podczas bioługowania.

Obecnie proces bioługowania pirytu wykorzystywany jest do pozyskiwania biolikuwiantu z odpadów elektronicznych oraz odzysku metali rzadkich i szlachetnych. Proces ten znajduje też zastosowanie w medycynie.

Biolugowanie odpadów elektronicznych (e-waste)

Pierwiastki ziem rzadkich zostały określone, jako metale krytyczne ze względu na znaczenie gospodarcze oraz ryzyko związane z przerwą w ich dostawie [30]. Popyt na nie rośnie, ponieważ są one niezbędne do produkcji m.in. baterii, magnesów, katalizatorów krakingu, smartfonów i komputerów [31]. La, Ce i Nd to najbardziej poszukiwane pierwiastki ziem rzadkich [32]. Obecnie na całym świecie istnieje zapotrzebowanie na alternatywne ich źródła [33]. Odpady stale generowane przez przemysł zawierają różne stężenia pierwiastków ziem rzadkich i innych metali. Większość (prawie 90%) metali znajduje się w elektroodpadach i zużytych katalizatorach [34, 35]. Dlatego poszukiwane są alternatywne i ekologiczne metody ich ekstrakcji z elektrośmieci.

Proces bioługowania, jako alternatywna metoda ekstrakcji i odzysku cennych metali cieszy się dużym zainteresowaniem przez wyższą wydajność odzysku nawet przy niskim stężeniu metali, co czyni ją opłacalną wśród metod konwencjonalnych [36]. Recykling zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego jest ważnym tematem nie tylko z punktu widzenia przetwarzania odpadów, ale także odzysku cennych materiałów. Przykładem takiego odpadu są płytki drukowane, które stanowią ważne elementy urządzeń elektronicznych, a ich skład jest dość zróżnicowany i zawiera polimery, ceramikę i metale (miedź: 10–20%, ołów: 1–5%,

nikiel: 1–3%) [37]. Piryt może być wykorzystany, jako źródło biolikuwiantu (bioutleniacza) do ekstrakcji cennych metali (np. Cu) z zużytych płytek drukowanych. Wang i wsp. (2009) [38] opisali w swej pracy bakterie *A. ferrooxidans* i *A. thiooxidans*, wyizolowane z kwaśnego drenażu kopalnianego, które wykorzystano następnie do bioługowania metali z płytek drukowanych. Bakterie *A. ferrooxidans* i *A. thiooxidans* nie tylko skutecznie bioługowały miedź z badanego odpadu elektronicznego (99,9% po 9 dobach dla frakcji 0,5–1,0 mm), ale także inne metale drugorzędne, takie jak ołów i cynk.

Mouna i Baral (2020) [35] opisali w swojej pracy proces wymywania pierwiastków ziem rzadkich ze zużytego katalizatora fluidalnego krakingu katalitycznego przy udziale bakterii *A. ferrooxidans*. Maksymalny uzyskany procent wymywania La (11,5 mg La/gm) i Ce (0,211 mg Ce/gm) wyniósł odpowiednio 83% i 23%. Odpowiada to 11,5 mg La/gm, 0,211 mg Ce/gm. Autorzy konkludowali, że wynik ten ma duże znaczenie ekonomiczne ponieważ uzyskane stężenia La były wyższe w porównaniu z wartościami uzyskiwanymi podczas wymywania chemicznego.

Odzysk metali rzadkich i szlachetnych

Piryt jest cennym rezerwuarem dla wielu metali szlachetnych, które mogą być odzyskiwane poprzez bioługowanie. W związku z wyczerpywaniem się znanych złóż złota (Au), pilnym priorytetem staje się jego odzysk. W rezultacie, odpady i materiały niskoprocentowe stają się coraz bardziej atrakcyjnym źródłem tego metalu. Do potencjalnych surowców do odzysku złota zalicza się: łupki węglisto-gliniaste, zawierające złoto, produkty uboczne z procesów metalurgicznych, takie jak odpady hutnicze, żużle i szlasy oraz piryt [39]. Daibova i wsp. 2019 [39] wykazali, że stopień bioługowania Au z łupków węglisto-gliniastych zawierających 2.17 g/t złota oraz z pirytowych surowców technogenicznych zawierających 1,15 g/t (przy ich

przetrzymany w wodzie peptonowej i pożywcze Leten), wyniósł odpowiednio aż 92,17% i 87,83%.

Badania nad bioługowaniem złota z pirytu opisane są również w pracy Vardanyan and Nagdalyan (2009) [40]. Badacze analizowali główne cechy okresowego bioługowania odpornej rudy pirytowej zawierającej złoto ze złoża Tandzut (Armenia). Wykorzystane w badaniach bakterie z gatunku *Sulfobacillus thermosulfidooxidans subsp. asporogenes* 86 i termotolerancyjne bakterie *Leptospirillum* spp. 64, zdolne są do bioługowania pirytu w podwyższonej temperaturze. Ma to istotny wpływ na przebieg procesu, ponieważ utlenianie minerałów siarczkowych jest procesem egzotermicznym, prowadzącym do wzrostu temperatury w bioreaktorze powyżej górnej granicy wzrostu bakterii mezofilowych [41]. Vardanyan and Nagdalyan (2009) [40] przeprowadzili optymalizację warunków procesu bioługowania, gdzie maksymalną szybkość wypłukiwania żelaza uzyskano przy wartości pH 1,8, gęstości pulpy na poziomie 10% i przy początkowym stężeniu utleniacza (Fe^{3+}) wynoszącym 1,3 g/l. Natomiast wspólna hodowla dwóch bakterii *S. thermosulfidooxidans subsp. asporogenes* i *Leptospirillum* spp. przyczyniła się do zwiększenia stopnia wypłukiwania rudy pirytowej do 98,4% w porównaniu z 34,1% w przypadku zastosowania monokultury bakterii z rodzaju *Sulfobacillus*. Odzysk złota w złożu Tandzut z wykorzystaniem tradycyjnej metody cyjanizacji nie przekracza 35%, dlatego opisany wyżej wynik bioługowania stanowi nie tylko bardziej ekologiczną ale również bardziej efektywną alternatywę dla procesu chemicznego.

Podobne wnioski dotyczące większej skuteczności konsorcjów mikroorganizmów w porównaniu z monokulturą opisał Fu i wsp. (2008) [42]. Mieszane kultury składające się z umiarkowanie termofilnych *L. ferriphilum* i *Acidithiobacillus caldus* wyługowywały chalkopiryt bardziej efektywnie niż mezofilne czyste kultury *A. ferrooxidans*. Ponadto bakterie umiarkowanie termofilne, w porównaniu z bakteriami mezofilnymi, efektywniej bioługowały chalkopiryt. Autorzy konkludowali, że powodem, dla którego termofile wypłukiwały chalkopiryt wydajniej niż mezofile, jest wzrost szybkości reakcji wraz ze wzrostem temperatury.

Z kolei Dong i wsp. (2013) [43] opisali bioługowanie różnych siarczków miedzi przez gatunek bakterii *A. ferrooxidans* i ich adsorpcję na minerałach. Badany szczep wyekstrahował odpowiednio 95, 85, 54, 67 i 18% miedzi z djurleitu, bornitu, kowelitu, masywnej miedzi siarczkowej i porfirowego chalkopiryty. Autorzy wykazali, że szybkość wypłukiwania metali związana była z powinowactwem między komórkami *A. ferrooxidans* a minerałami.

Z kolei Kovaříková i wsp. (2019) [21] opisała bioługowanie rud polimetalicznych (zawierających kwarc, chloryt, chalkopiryt, albit i piryt) przy udziale szczepu *A. ferrooxidans* w warunkach hodowli w bioreaktorze Bioflo 310 o pojemności 14L. Próbkę rudy pobrano z miejscowości Zlatý Chlum, w Czechach. Eksperyment trwał 5 tygodni (35 dni) w optymalnych warunkach ustalonych dla bioreaktora. W trakcie procesu uwalniane były Al (47%), Fe (54%) i Cu (28%). Autorzy stwierdzili, że ługowanie bakteryjne rud niskiej jakości może być z powodzeniem stosowane jako alternatywna metoda ekstrakcji, w szczególności do odzyskiwania żelaza. Jediną wskazaną przez nich wadą procesu był stosunkowo długi czas jego trwania.

Badania z zakresu optymalizacji bioługowania pirytu opisane są w pracy Lindström i wsp. (1993) [44]. Optymalizację bioługowania pirytu wsadowego prowadzono przy udziale termofilnej archebakterii bakterii *Sulfobolus acidocaldarius*. Zidentyfikowanymi dominującymi czynnikami były pH, gęstość pulpy i wielkość cząstek. Analiza statystyczna uzyskanych wyników doprowadziła do wniosku, że optymalne warunki wypłukiwania to niskie pH (1,0–1,5), wysoka gęstość pulpy (6–8%) i mały rozmiar cząstek (<20 g). Najwyższa szybkość wymywania wsadowego żelaza po optymalizacji wyniosła 270 mg/l/h dla gęstości pulpy 6070 (w/v), pH = 1,5 i wielkości cząstek < 20µm i była 3,5-krotnie wyższa w porównaniu z szybkością wymywania Fe uzyskaną w standardowych warunkach laboratoryjnych.

Podobne badania z zakresu optymalizacji procesu bioługowania pirytu, ale dla mezofilnych szczepów bakterii, prowadzili także Zhang i wsp. (2008) [7]. Autorzy opisali badania nad szybkością utleniania pirytu w różnych warunkach w obecności *A. ferrooxidans* i *L. ferriphilum*, w których zastosowano różne stężenie pulpy, ilość szczepionki, dodatek Fe^{3+} i początkową wartość pH. Analizując wpływ poszczególnych czynników autorzy wnioskowali, że rosnące stężenie pulpy oraz dodatek Fe^{3+} o wysokim stężeniu oraz dostosowanie wartości pH były niekorzystne dla przebiegu procesu. Podobne wnioski odnośnie wpływu stężenia pulpy na proces bioługowania opisał również Akcil i wsp. (2007) [45]. Natomiast zwiększona ilość szczepionki i wysoka początkowa wartość pH sprzyjały efektywnemu bioługowaniu pirytu. Wnioski te były odmienne w stosunku do wyników badań uzyskanych przez Lindström i wsp. (1993) [44], co wskazuje na istotny wpływ uzdolnień i cech metabolicznych mikroorganizmu na przebieg procesu bioługowania pirytu i skłania do prowadzenia niezależnych testów optymalizacyjnych dla każdego izolatu zdolnego do ługowania tego minerału.

Proces bioługowania pirytu może być również prowadzony w układzie ciągłym, przy udziale większego konsorcjum mikroorganizmów. Taki układ eksperymentalny opisał w swej pracy d'Hugues i wsp. (2008) [46], gdzie proces prowadzono w reaktorach obrotowych z udziałem *Leptospirillum ferriphilum* BRGM1, *Sulfobacillus* sp. BRGM2 oraz *A. caldus* BRGM3. Szczepy bakteryjne dominujące w hodowli były obecne w koncentracji i pochodziły ze złoża na terenie kopalni w Kasese (Uganda). Bakteryjne konsorcjum utrzymywało tę samą wydajność bioługowania na pirycie kobaltowym w zakresie temperatur od 35°C do 45°C. Optymalizacja pożywki pod kątem źródła azotu, miała kluczowe znaczenie dla wydajności biosolubilizacji. Składnik ten jest, bowiem ważny nie tylko dla wzrostu bakterii, ale także dla chemii ługowania, zwłaszcza wytrącania żelaza (III), które może odgrywać rolę w przyleganiu komórek do powierzchni pirytu. Praktyczny wpływ tej pracy na zastosowanie bioługowania w reaktorach mieszańdłowych dotyczy wyboru kultury bakteryjnej (mezofilowej lub umiarkowanie termofilowej) do optymalizacji procesu. Jak wykazano szczepy *L. ferriphilum* i gatunki *Sulfobacillus* są szczególnie dobrze przystosowane do procesu bioługowania w reaktorach z mieszaniem przy wysokim stężeniu ciał stałych.

Efektywność procesu bioługowania pirytu i innych złożów polimetalicznych, przy udziale różnych gatunków

Tab. 1. Przykłady odpadów zawierających metale poddanych bioługowaniu za różnych gatunków bakterii
 Tab. 1. Examples of metal-containing waste subjected to bioleaching by various bacterial species

Typ substratu	Gatunek bakterii	Warunki procesu/ hodowli	Czas trwania procesu (doby)	Efektywność biolugowania	Źródło
Ruda pirytu	<i>S. thermosulfidooxidans</i> <i>subsp. Asporogenes</i> 86 <i>Leptospirillum spp.</i> 64	Kolby wstrząsane	22	Fe 98,5 %	Vardanyan i Nagdalyan (2009) [40]
Koncentrat pirytu	<i>A. ferrooxidans</i>	Kolby wstrząsane	20	Mn 14,7%; Cr 6,6%; Cd 20,4%; Ni 11,0%; Zn 15,0%; Pb 2,1%; Cu 27,4%	Jekić i wsp. (2007) [47]
Koncentrat anilitu	<i>A. ferrooxidans</i>	Kolby wstrząsane	25	Cu 93%	Cheng i wsp. (2008) [48]
Chalkopiryt	<i>Mieszane kultury</i> <i>termofilne L.</i> <i>ferriphilum i A. caldus</i>	Kolby wstrząsane	32	Cu 54,2%	Fu i wsp. (2008) [42]
Bornit	<i>A. ferrooxidans</i>	Kolby wstrząsane	48	Cu 85,0%	Dong i wsp. (2013) [43]
Porfirowany chalkopiryt	<i>A. ferrooxidans</i>	Kolby wstrząsane	48	Cu 18%	Dong i wsp. (2013) [43]
Rudy polimetaliczne (w tym piryt i chalkopiryt)	<i>A. ferrooxidans</i>	Bioreaktor	35	Fe 54%, Cu 28% i Al 47%	Kovaříková i wsp. (2019) [21]
Piryt	<i>A. ferriphilus</i>	Kolby wstrząsane	20	Fe 3,6 mg/l; Au 0,21 mg/l	Choińska-Pulit i wsp. (2025) [18]
Ruda chalkopirytowa niskiej jakości	<i>A. ferrooxidans</i>	Kolumny prześciągowe	80	Szybkość utleniania Fe 500 mg/l/h Cu 27%	Rao i wsp. (2008) [49]
Koncentrat chalkopirytu pirytowego	<i>Mieszana kultura A.</i> <i>ferrooxidans,</i> <i>A. thiooxidans, L.</i> <i>ferrooxidans</i>	Kolby wstrząsane	24	Cu 62,1%	Akcil wi wsp. (2007) [45]
Koncentrat siarczku polimetalicznego (Cu–Zn–Pb–Fe– Ag–Au)	<i>A. ferrooxidans,</i> <i>A. thiooxidans,</i> <i>L. ferrooxidans</i>	Bioreaktor	47	Zn 89%; Cu 83%; Fe 68%	Conić i wsp. (2014) [50]

mikroorganizmów i w zróżnicowanych warunkach przedstawiono w Tabeli 1.

Zastosowania farmaceutyczne

Istnieją nawet prace badawcze dotyczące wpływu roztworów z bioługowania pirytu na osteoblasty, co wskazuje na potencjalne zastosowania farmaceutyczne. Piryty, ważny składnik tradycyjnej chińskiej medycyny, charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością, biodostępnością, co ogranicza jego zastosowania kliniczne i badania eksperymentalne nad mechanizmami działania w zakresie poprawy gojenia złamań. W pracy Zhou i wsp. (2015) [17] przeprowadzono bioługowanie dwóch rodzajów

pirytów z użyciem bakterii *A. ferrooxidans* oraz zbadano bioaktywność pochodnych roztworów w zakresie żywotności i różnicowania osteogenicznego w osteoblastach czaszki szczura. Bioługowanie *A. ferrooxidans* poprawiło zawartość pierwiastków (Fe, Mn, Zn, Cu i Se) w pochodnych roztworach, a roztwory zależnie od stężenia, wpływały na żywotność i różnicowanie osteoblastów. Dane z tego badania stanowią cenną bazę wiedzy do opracowania nowych strategii poprawy biodostępności pirytu i dostarczają wyjaśnienia korzystnego wpływu produktów bioługowania tego minerału na poprawę gojenia kości.

Podsumowanie

Bioługowanie, jako hydrometalurgiczna alternatywa dla pirometalurgii, jest szczególnie opłacalne dla rud niskiej jakości i odpadów technogenicznych (m.in. elektrośmieci, zużytych katalizatorów), oferując niższe koszty, mniejsze zużycie energii i korzyści środowiskowe (brak emisji toksycznych gazów), jednocześnie umożliwiając odzysk metali z trudnych surowców (np. odpady zawierające arsen). Kluczową rolę w procesie bioługowania, wykorzystywanego w celu odzysku metali pełnią bakterie z gatunku *Acidithiobacillus ferrooxidans*, które dzięki

swoim cechom metabolicznym (utlenianie Fe^{2+} i siarki) oraz zjawiskom takim jak chemotaksja i *quorum sensing*, efektywnie przyspieszają rozpuszczanie minerałów. Badania potwierdzają wysoką efektywność bioługowania, często przewyższającą metody chemiczne, np. w przypadku odzysku złota z łupków węglisto-gliniastych (do 92,17%) czy miedzi z płytek drukowanych (do 99,9% po 9 dobach). Wykazano, że konsorcja mikroorganizmów (np. umiarkowanie termofilne szczepy *Leptospirillum ferriphilum* i *Acidithiobacillus caldus*) są często bardziej skuteczne niż monokultury, a optymalizacja warunków procesu (np. pH, temperatura, gęstość pulpy) ma kluczowe znaczenie dla wydajności.

Literatura

- [1] Chen, J., Yao, S. 2005. *Geomicrobiology and its progress*. Geol J Chin Univ, 11(2), 154-166. https://geology.nju.edu.cn/EN/abstract/article_8692.shtml
- [2] Meilin, L., Renman, R., Jiankang, W., Dianzuo, W. 2007. *Thermodynamic properties of bioleaching liquid mixtures with and without mesophilic bacteria at different temperatures*. Rare Materials, 26(4), 528-535. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(08\)60002-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(08)60002-9)
- [3] Kartal, M., Xia, F., Ralph, D., Rickard, W.D.A., Renard, F., Li, W. 2020. *Enhancing chalcopyrite leaching by tetrachloroethylene-assisted removal of sulphur passivation and the mechanism of jarosite formation*. Hydrometallurgy, 191, 105192. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105192>
- [4] Panda, S., Sanjay, K., Sukla, L.B., Pradhan, N., Subbaiah, T., Mishra, B.K., Prasad, M.S.R., Ray, S.K. 2012. *Insights into heap bioleaching of low grade chalcopyrite ores — A pilot scale study*. Hydrometallurgy, 125-126, 157-165. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.006>
- [5] Yang, C., Jiao, F., Qin, W. 2018. *Leaching of chalcopyrite: An emphasis on effect of copper and iron ions*. J. Cent. South Univ., 25 (10), 2380-2386. <https://doi.org/10.1007/s11771-018-3922-5>
- [6] Tian, Z., Li, H., Wei, Q., Qin, W., Yang, C. 2021. *Effects of redox potential on chalcopyrite leaching: An overview*. Minerals Engineering, 172, 107135. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107135>
- [7] Zhang, L., Qiu, G., Hu, Y., Sun, X., Li, J., Gu, G. 2008. *Bioleaching of pyrite by A. ferrooxidans and L. ferriphilum*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18(6), 1415-1420. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60018-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60018-2)
- [8] Watling, H.R. 2006. *The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides - a review*. Hydrometallurgy, 84(1-2), 81-108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.001>
- [9] Chen, P., Yan, L., Leng, F., Nan, W., Yue, X., Zheng, Y., Feng, N., Li, H. 2011. *Bioleaching of realgar by Acidithiobacillus ferrooxidans using ferrous iron and elemental sulfur as the sole and mixed energy sources*. Bioresource Technol, 102(3), 3260-3267. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.11.059>
- [10] Cruz, R., Lazaro, I., Gonzalez, I., Monroy, M. 2005. *Acid dissolution influences bacterial attachment and oxidation of arsenopyrite*. Miner Eng, 18(10), 1024-1031. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.01.015>
- [11] Hol, A., Weijden, R.D., Weert, G., Kondos, P., Buisman, C.J.N. 2012. *Bio-reduction of elemental sulfur to increase the gold recovery from enargite*. Hydrometallurgy, 115-116, 93-97. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.003>
- [12] Johnson, D.B. 2008. *Biodiversity and interactions of acidophiles: Key to understanding and optimizing microbial processing of ores and concentrates*. Trans Nonferrous Met Soc China, 18(6), 1367-1373. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60010-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60010-8)
- [13] Maluckov, B.S. 2017. *The catalytic role of Acidithiobacillus ferrooxidans for metals extraction from mining - metallurgical resource*. Biodiversity Int J., 1(3), 109-119. <https://doi.org/10.15406/bij.2017.01.00017>
- [14] Harneit, K., Göksel, A., Kock, D., Klock, J.H., Gehrke, T., Sand, W. 2006. *Adhesion to metal sulfide surfaces by cells of Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans and Leptospirillum ferrooxidans*. Hydrometallurgy, 83(1-4), 245-254. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.044>
- [15] Edwards, K.J., Hu, B., Hamers, R. J., Banfield, J. F. 2001. *A new look at microbial leaching patterns on sulfide minerals*. Microbiol Ecol, 34(3), 197-206. [https://doi.org/10.1016/S0168-6496\(00\)00094-5](https://doi.org/10.1016/S0168-6496(00)00094-5)
- [16] Jiang, L., Zhou, H., Peng, X. 2007. *Bio-oxidation of pyrite, chalcopyrite and pyrrhotite by Acidithiobacillus ferrooxidans*. Chinese Sci Bull., 52, 2702-2714. <https://doi.org/10.1007/s11434-007-0352-4>
- [17] Zhou, J., Chen, K.M., Zhi, D.J., Xie, Q.J., Xian, C.J., Li, H.Y. 2015. *Effects of pyrite bioleaching solution of Acidithiobacillus ferrooxidans on viability, differentiation and mineralization potentials of rat osteoblasts*. Arch. Pharm. Res., 38, 2228-2240. <https://doi.org/10.1007/s12272-015-0650-3>
- [18] Choińska-Pulit, A., Sobolczyk-Bednarek, J., Kania, M. 2025. *Isolation, Testing and Adaptation of Bacteria to Bioleach Metals from Pyrite*. Minerals, 15(9), 946. <https://doi.org/10.3390/min15090946>
- [19] Natarjan, K.A. 2008. *Microbial aspects of acid mine drainage and its bioremediation*. Trans Nonferrous met Soc China, 18(6), 1352-1360. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60008-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60008-X)

- [20] Akcil, A., Koldas, S. 2006. *Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies*. J Clean Prod, 14(12-13), 1139-1145. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2004.09.006>
- [21] Kovaříková, H., Čablík, W., Vrlíková, V. 2019. *Bacterial Leaching of Polymetallic Ores from Zlatý Chlum Locality*, Journal of the Polish Mineral Engineering Society, 1-6. <http://doi.org/10.29227/IM-2019-01-27>
- [22] Quatrini, R., Appia-Ayme, C., Denis, Y., Ratouchniak, J., Veloso, F., Valdes, J., Lefimil, C., Silver, S., Roberto, F., Orellana, O., Denizot, F., Jedlicki, E., Holmes, D., Bonnefoy, V. 2006. *Insights into the iron and sulfur energetic metabolism of Acidithiobacillus ferrooxidans by microarray transcriptome profiling*. Hydrometallurgy, 83(1-4), 263-272.
- [23] An-na, W., Yan-fei, Z., Chun-li, Z., Yun-jie, D., Yuan-dong, L., Jia, Z., Guo-hua, G., Jian-she, L. 2008. *Purification and enzymatic characteristics of cysteine desulfurase, IscS, in Acidithiobacillus ferrooxidans ATCC 23270*. Trans Nonferrous Met Soc, 18(6), 1450-1457. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60024-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60024-8)
- [24] Zhang, S., Yan, L., Xing, W., Zhang, Y., Chen, P., Wang, W. 2018. *Acidithiobacillus ferrooxidans and its potential application*. Extremophiles, 22, 563-579. <https://doi.org/10.1007/s00792-018-1024-9>
- [25] Chakraborty, R., Roy, P. 1992. *Chemotaxis of chemolithotrophic Thiobacillus ferrooxidans toward thiosulfate*. FEMS Microbiol Lett, 98(1-3), 9-12. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378109792901247>
- [26] Jerez, C.A. 2001. *Chemotactic transduction in biomining microorganisms*. Hydrometallurgy, 59(2-3), 347-356. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00177-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00177-8)
- [27] Ohmura, N., Tsugita, K., Koizumi, J.I., Saika, H. 1996. *Sulfur-binding protein of flagella of Thiobacillus ferrooxidans*. J Bacteriol., 178(19), 5776-5780. <https://doi.org/10.1128/jb.178.19.5776-5780>
- [28] Li, Y., Li, H. 2014. *Type IV pili of Acidithiobacillus ferrooxidans can transfer electrons from extracellular electron donors*. J Basic Microbiol, 54(3), 226-231. <https://doi.org/10.1128/jb.178.19.5776-5780.1996>
- [29] Li, Y.Q., Wan, D.S., Huang, S.S., Leng, F.F., Yan, L., Ni, Y.Q., Li, H.Y. 2010. *Type IV Pili of Acidithiobacillus ferrooxidans are necessary for sliding, twitching motility, and adherence*. Curr Microbiol, 60(1), 17-24. <https://doi.org/10.1007/s00284-009-9494-8>
- [30] Salla, Ahonen, N., Arvanitidis, A., Auer, E., Baillet, N., Bellato, K., Binnemans, G.A., Blengini, D., Bonato, E., Brouwer, S. Brower. 2014. *STRENGTHENING THE EUROPEAN RARE EARTHS SUPPLY-CHAIN Challenges and policy options*. <https://halcea.archives-ouvertes.fr/cea-01550114/document>
- [31] Ferella, F., Innocenzi, V., Maggiore, F. 2016. *Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies*. Resour. Conserv. Recycl., 108, 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.010>
- [32] Roskill. 2018. *Rare earths: Global industry, markets and outlook*, 17th ed., London, UK: Roskill.
- [33] Roskill. 2019. *Rare earths: Global industry, markets and outlook*, (19th ed.), London, UK, 2019.
- [34] Ding, Y., Zhang, S., Liu, B., Zheng, H., Chang, C., Ekberg, C. 2019. *Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts. A review*, Resour. Conserv. Recycl., 141, 284-298. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.041>
- [35] Mouna, H.M., Baral, S.S. 2020. *Bioleaching of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalyst using Acidithiobacillus ferrooxidans*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(1), 104848. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104848>
- [36] Moazzam, P., Boroumand, Y., Rabiei, P., Baghbaderani, S.S., Mokarian, P., Mohagheghian, F., Mohammed, L.J., Razmjou, A. 2021. *Lithium bioleaching: An emerging approach for the recovery of Li from spent lithium ion batteries*. Chemosphere, 277, 130196. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130196>
- [37] Ludwig, C., Hellweg, S., Stucki, S. 2003. *Municipal Solid Waste. Management: Strategies and Technologies for Sustainable Solutions*. Springer, Berlin, 320-322.
- [38] Wang, J., Bai, J., Xu, J., Liang, B. 2009. *Bioleaching of metals from printed wire boards by Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans and their mixture*. Journal of Hazardous Materials, 172, (2-3), 1100-1105. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.102>
- [39] Daibova, E.B., Lushchaeva, I.V., Sachkov, V.I., Karakchieva, N.I., Orlov, V.V., Medvedev, R.O., Nefedov, R.A., Shplis, O.N., Sodnam, N.I. 2019. *Bioleaching of Au-Containing Ore Slates and Pyrite Wastes*. Minerals , 9, 643. <https://doi.org/10.3390/min9100643>
- [40] Vardanyan, N.S., Nagdalyan, S.Z. 2009. *Periodic bioleaching of refractory gold-bearing pyrite ore*. Appl Biochem Microbiol, 45, 401-405. <https://doi.org/10.1134/S0003683809040097>
- [41] Rawlings, D.E., Tributsch, H., Hansford, G.S. 1999. *Reasons why ,Leptospirillum'-like species rather than Thiobacillus ferrooxidans are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores*. Microbiology, 145(1), 5-13. <https://doi.org/10.1099/13500872-145-1-5>
- [42] Fu, B., Zhou, H., Zhang, R., Qiu, G. 2008. *Bioleaching of chalcopyrite by pure and mixed cultures of Acidithiobacillus spp. and Leptospirillum ferriphilum*. International Biodeterioration & Biodegradation, 62(2), 109-115. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2007.06.018>
- [43] Dong, Y., Lin, H., Xu, X., Zhou, S. 2013. *Bioleaching of different copper sulfides by Acidithiobacillus ferrooxidans and its adsorption on minerals*. Hydrometallurgy, 140, 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.05.009>
- [44] Börje Lindström, E., Wold, S., Kettaneh-Wold, N. et al. *Optimization of pyrite bioleaching using Sulfolobus acidocaldarius*. Appl Microbiol Biotechnol 38, 702-707 (1993). <https://doi.org/10.1007/BF00182813>
- [45] Akcil, A., Ciftci, H., Deveci, H. 2007. *Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate*. Miner Eng, 20(3), 310-318. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.10.016>

- [46] d'Hugues, P., Jouliau, C., Spolaore, P., Michel, C., Garrido, F., Morin, D. 2008. *Continuous bioleaching of a pyrite concentrate in stirred reactors: Population dynamics and exopolysaccharide production vs. bioleaching performance*. Hydrometallurgy, 94(1–4), 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.045>
- [47] Jekić, J.S., Beškoski, V.P., Gojgić-Cvijović, G., Grbavčić, M., Vrvić, M.M. 2007. *Bacterially generated $Fe_2(SO_4)_3$ from pyrite, as a leaching agent for heavy metals from lignite ash*. J Serb Chem Soc, 72(6), 615–619. <https://doi.org/10.2298/JSC0706615J>
- [48] Cheng, H., Hu, Y., Gao, J., Ma, H. 2008. *Bioleaching of anilite by Acidithiobacillus ferrooxidans*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 18(6), 1410–1414. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60017-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60017-0)
- [49] Rao, K.S., Mishra, A., Pradhan, D., Chaudhury, G.R., Mohapatra, B.K., et al. 2008 *Percolation bacterial leaching of low-grade chalcopyrite using acidophilic microorganisms*. Korean J Chem Eng, 25(3), 524–530. <https://doi.org/10.1007/s11814-008-0088-0>
- [50] Conić, V.T., Rajčić Vujasinović, M.M., Trujić, V.K., Cvetkovski, V.B. 2014. *Copper, zinc, and iron bioleaching from polymetallic sulphide concentrate* Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 24, 3688–3695. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63516-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63516-0)



Zdj. Lubstów, materiał własny „Poltegor - Instytut”.