

Bożena Pluskota
Zakład Przeróbki Rud
ZB i PM "Cuprum"

BAKTERYJNE ŁUGOWANIE RUD MIEDZI

1. Wprowadzenie

Proces bakteriynego ługowania miedzi wywodzi się ze znanej i stosowanej od dawna metody ługowania chemicznego w środowisku kwaśnym, gdzie rolę utleniacza siarczków miedzi spełnia siarczan żelazowy.

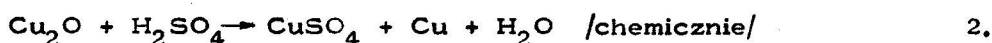
Udział mikroorganizmów w procesach utleniania siarczków odkryto jednak dopiero w latach 50-tych naszego stulecia, kiedy z kwaśnych wód kopalnianych wyizolowano bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* zdolne do utleniania zredukowanego żelaza oraz siarczków miedzi /1/.

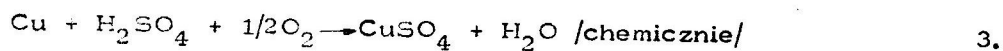
Rosnące w świecie zapotrzebowanie na miedź a równocześnie gromadzenie wskutek eksploatacji rud znacznych zasobów materiałów odpadowych /niskoprocentowe rudy, odpady z procesów wzbogacania/ wywołały gwałtowny wzrost zainteresowania oraz podjęcie badań nad zastosowaniem metody bakteriynego ługowania do odzysku miedzi z tych materiałów.

Efektem tych badań jest zastosowanie metody w skali przemysłowej w USA, Portugalii, Australii, Kanadzie, Jugosławii, a także znaczne rozszerzenie pojęć o roli mikroorganizmów w procesie utleniania siarczków i ługowania.

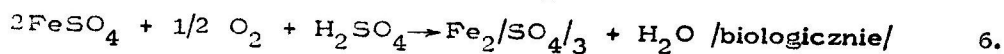
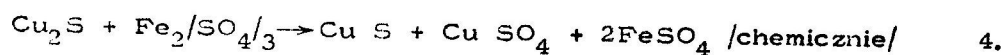
Zasady teoretyczne procesu, reakcje chemiczne, wg których proces zachodzi przedstawione są i omówione w szeregu publikacjach /2,3, 4./ między innymi referował je na VIII Seminarium prof. J. Chmielowski /5/.

Ogólnie biorąc proces zachodzi wg reakcji

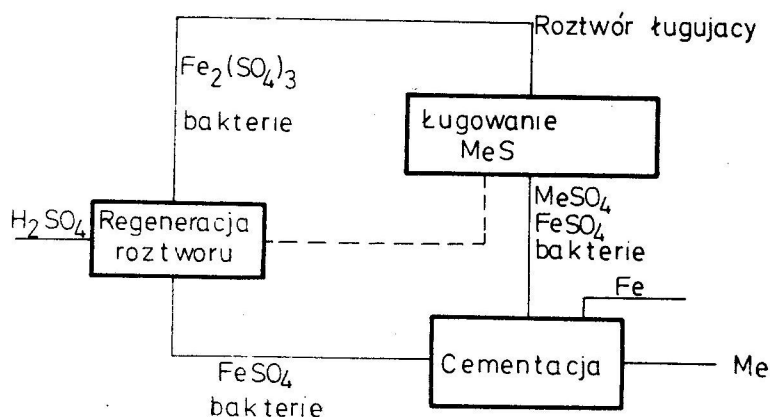




W obecności siarczynu żelazowego w środowisku:



Jak wynika z reakcji bakterie mogą bezpośrednio utleniać siarczki miedzi do rozpuszczalnego siarczynu, lub w przypadku obecności w środowisku siarczynu żelazowego - utleniacza siarczku, regenerować roztwór ługujący poprzez utlenianie zredukowanego żelaza i wydzielającej się siarki elementarnej. Dzięki tym reakcjom następuje wielokrotne przyspieszenie procesu ługowania, a jego przebieg ma charakter cykliczny [5, 6, 7]. Ogólny schemat stosowania procesu przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Ogólny schemat stosowania procesu bakteriologicznego ługowania.

2. Warunki procesu bakteriologicznego ługowania

W optymalnych warunkach można metodą bakteriologicznego ługowania odzyskać ponad 90% miedzi zawartej w materiale ługowanym. Z uwagi na konieczność spełnienia podstawowego warunku utrzymania na odpowiednim poziomie kwasowości środowiska /pH 2,0 - 2,5/ ten typ ługowania stosować można jednak jedynie do rud i odpadów o charakterze kwaśnym, z niewielką ewentualnie domieszką składni-

ków alkalicznych. W przypadku bowiem wapieni, "skały zużywającej kwas", skoki pH jakie się obserwuje stwarzają niekorzystne warunki dla życia bakterii, powodują wytrącanie się jonów żelaza z roztworu oraz pogarszają warunki filtracji roztworu przez osadzanie się niedopuszczalnych soli żelaza i wapnia [8].

Rudy piaskowcowe, zawierają domieszki węglanów stanowiące lepsze ziarn kwasu /spąg piaskowcowy w Zagłębiu Lubińsko-Głogowskim/. Zastosowanie ługowania do odzysku miedzi z tych rud wymaga usunięcia składników węglanowych /zakwaszenie wstępne/ przed wprowadzeniem do roztworu ługującego bakterii i żelaza. Okazało się, że w zależności od ilości składników węglanowych w rudzie, zużycie kwasu wynosi 30 - 50 mg na tonę rudy [5, 9]. Zakwaszenie rudy można również uzyskać na drodze biochemicznej. Przeprowadzone badania wykazały, że możliwe jest zmniejszenie zużycia kwasu o 25-50% przez dodanie do rudy siarki elementarnej i wprowadzenie bakterii [rys. 2, 3] [10, 12]. Proces jest jednak długotrwały szczególnie w przypadku konieczności uzupełnienia połowy ilości kwasu potrzebnego do pełnego zakwaszenia.

Problem kosztu kwasu siarkowego wydaje się być nieaktualny po uzyskaniu pozytywnych wyników prób zastosowania kwasów odpadowych [rys. 4]. Nie stwierdzono szkodliwego wpływu zanieczyszczeń kwasów odpadowych na przebieg ługowania z Zakładów Chemicznych Oświęcim oraz kwasów odpadowych z huty "Legnica".

Efektywny przebieg procesu ługowania uzależniony jest od szeregu czynników, z których najważniejsze to:

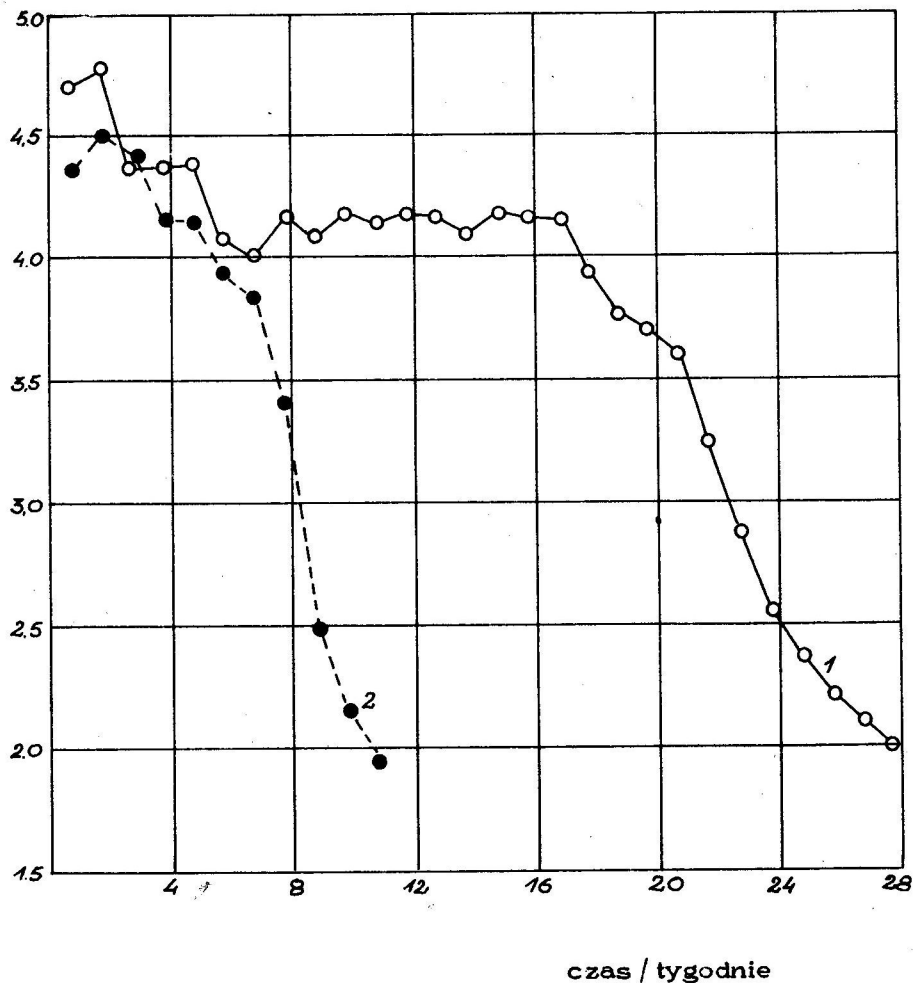
- pH roztworu ługującego
- zawartość żelaza w roztworze
- aktywność szczepów bakteryjnych
- temperatura
- aeracja
- objętość roztworu ługującego.

Są to czynniki, które bez większych trudności można regulować i tym samym wpływać również na szybkość procesu ługowania.

Regulacja pH

Badania wykazały, że optymalne pH roztworu ługującego leży w granicach 2,0 do 2,5. Regulację pH prowadzi się najczęściej przez

stosowanie roztworów wodnych kwasu siarkowego. Znane są przykłady [8] dodawania do ługowanej siarczkowej rudy miedzi pirytu, z którego bakterie produkują kwas i same regulują pH środowiska.

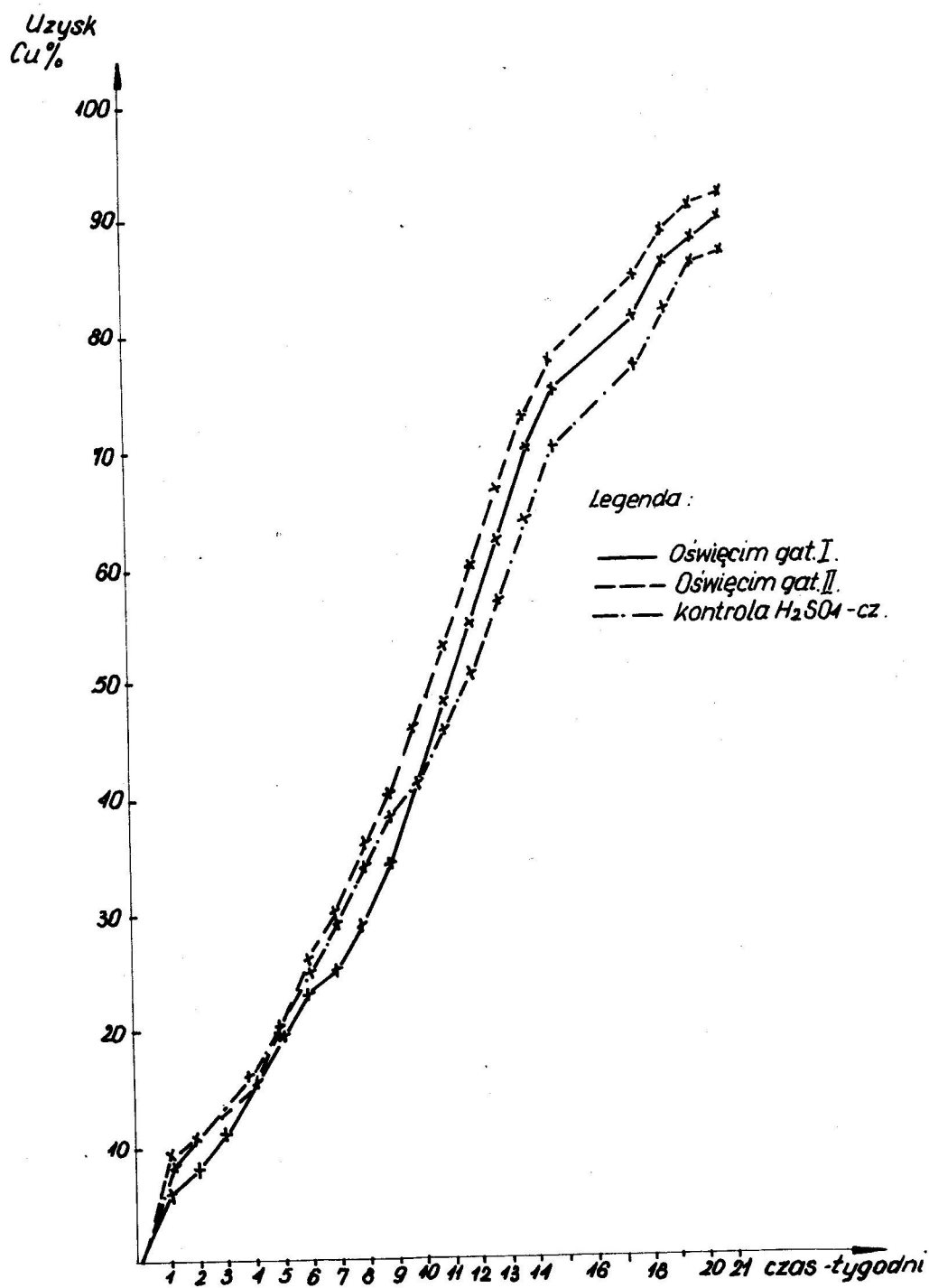


Rys. 2. Zmiany pH w czasie procesu bakteryjnego zakwaszania rudy.

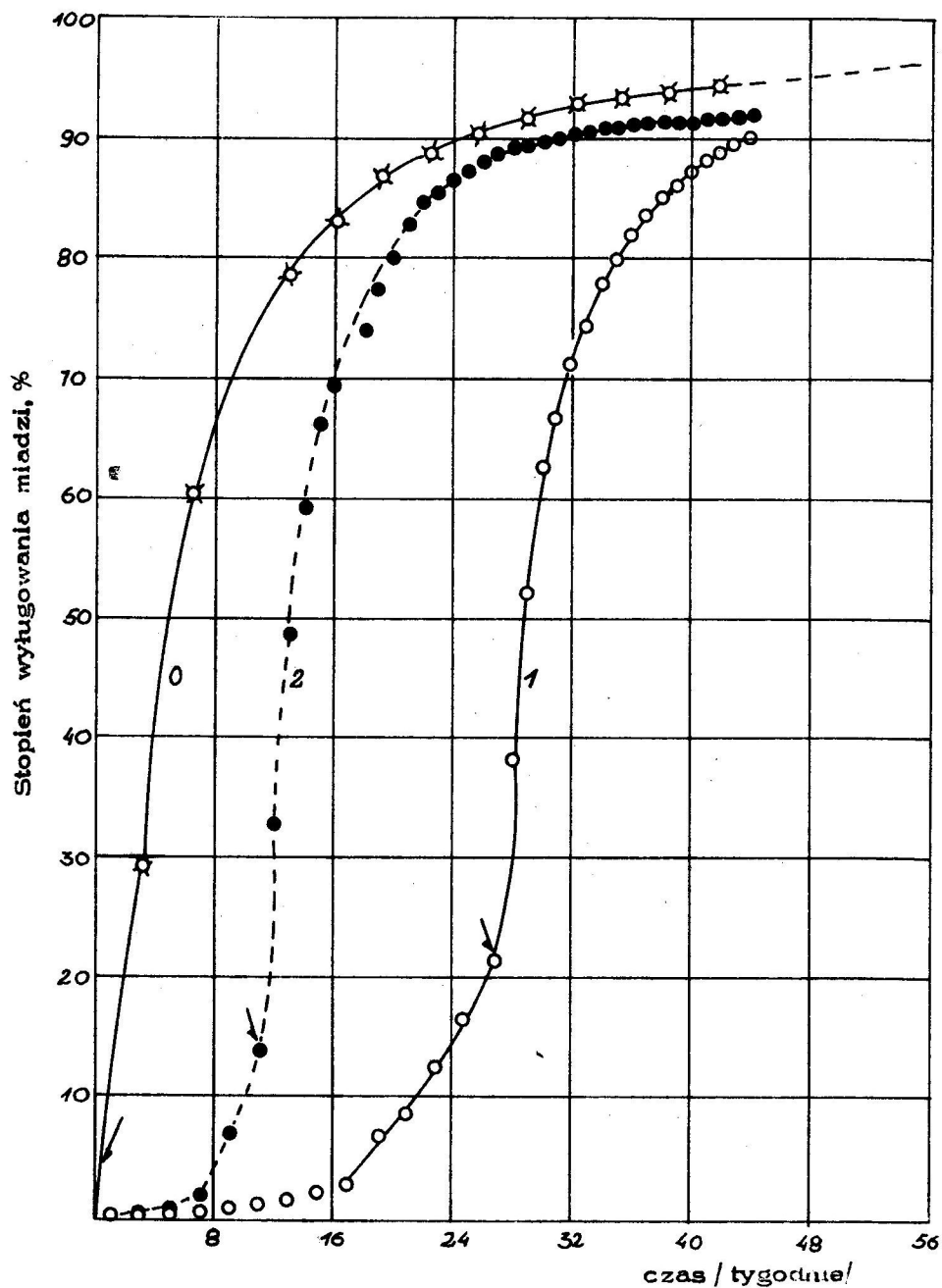
- ruda częściowo zakwaszona kwasem siarkowym

1 - zużyto 50% ilości H_2SO_4 koniecznej do pełnego zakwaszenia

2 - zużyto 75% ilości H_2SO_4 koniecznej do pełnego zakwaszenia



Rys. 4. Wyniki ługowania rudy piaskowcowej w próbach zastosowania odpadowych kwasów siarkowych z "Zakł. Chem. - Oświęcim".



Rys. 3. Ługowanie miedzi z rudy zakwaszanej bakteryjnie

0 - próba kontrolna /zużycie H_2SO_4 - 100%/

1,2 - próby zakwaszone bakteryjnie /zużycie H_2SO_4 - 50 i 75%/

- wprowadzenie bakterii *Thiobacillus ferrooxidans* i żelaza

Fe^{2+} - 2g/l /w chwili uzyskania pH - 2,0/

Stężenia jonów żelaza

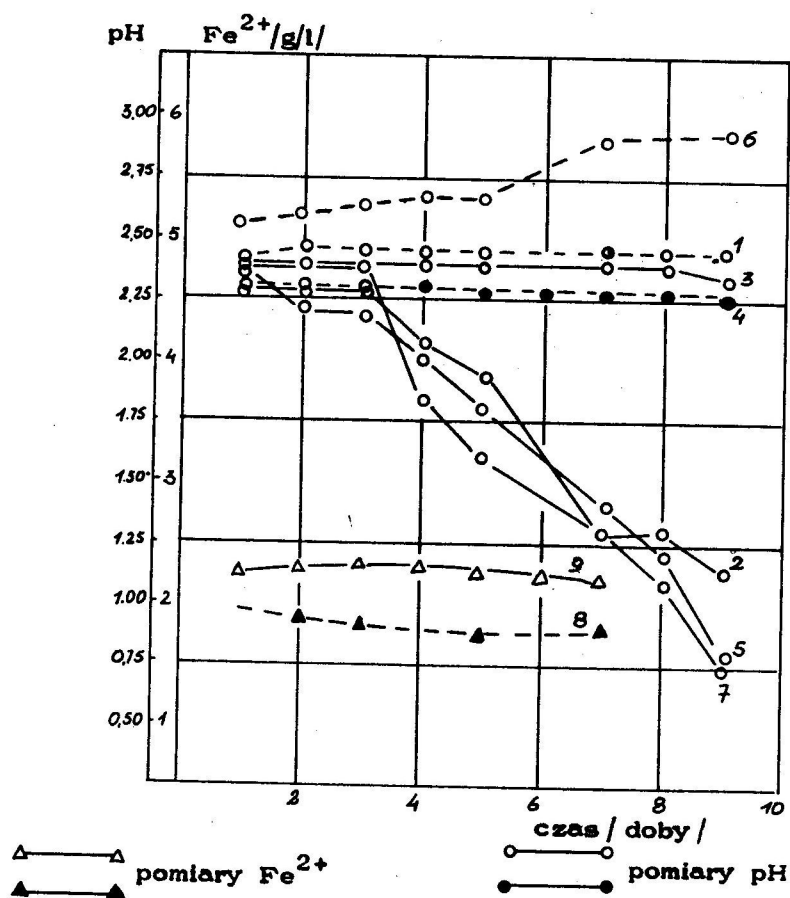
Odpowiednie stężenie żelaza w roztworze jest istotne dla przebiegu procesu ługowania z dwu względów. Jony żelaza Fe^{2+} stanowią źródło energii dla stosowanych bakterii, a utlenione przez nie do Fe^{3+} są jednym z najbardziej efektywnych utleniaczy minerałów siarczkowych. Optymalne stężenie wynosi 2 g/l roztworu [8, 13, 14]. Wyższe stężenia żelaza stwarzają niebezpieczeństwo hydrolizy i wytrącenia się żelaza w postaci trudno rozpuszczalnego $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Osad ten zmniejsza przepuszczalność zwału [utrudnia filtrację] a osadzając się na powierzchni minerału utrudnia kontakt roztworu i bakterii z minerałem. Nadmiar jonów żelaza w roztworze wpływa również niekorzystnie na proces cementacji zwiększając zużycie żelaza i co się z tym wiąże koszty procesu. Korzyści wynikające z ewentualnego zwiększenia efektywności procesu utleniania siarczków są więc połowiczne i krótkotrwałe [8, 15].

Bakterie

W procesie ługowania w środowisku kwaśnym biorą udział bakterie siarkowe z rodzaju *Thiobacillus*. Są to mikroorganizmy samożywne. Tzn. budują swe substancje białkowe wykorzystując tlen i dwutlenek węgla z atmosfery, a azot z soli nieorganicznych /amonowych względnie azotanowych/. Do rozwoju konieczne są im jeszcze śladowe ilości fosforanów, soli magnezu, wapnia i potasu, które występują zwykle w wodach powierzchniowych i kopalnianych. Energię do procesów wiązania tlenu i dwutlenku węgla czerpią z reakcji utleniania siarki elementarnej, żelaza oraz siarczków metali.

Badania wykazały [rys. 5], że bakterie *Th. thiooxidans* wykorzystują jako źródło energii przede wszystkim siarkę elementarną. Wprowadzone do roztworu jony żelaza Fe^{2+} nie zostały utlenione. Bakterie *Th. ferrooxidans* [rys. 6] intensywnie utleniają żelazo, a wmiarę ubytku Fe^{2+} w roztworze, utleniają siarkę elementarną wywołując obniżenie pH roztworu.

Zastosowanie mieszanki bakterii *Th. thiooxidans* i *Th. ferrooxidans* pozwala uzyskać pozytywne wyniki zarówno utlenienia żelaza jak i utlenienia siarki [rys. 7].



Rys. 5. Utlenianie siarki i żelaza przez bakterie *Th. thiooxidans*.

Pomiary pH

- 1, 4, 6 - próby kontrolne
- 4 - wpływ $FeSO_4$ / 5 g/l/
- 6 - wpływ siarczków
- 2, 3, 5, 7 - próby z bakteriami
- 3 - wpływ $CuSO_4$ / 5 g/l/
- 5 - wpływ $FeSO_4$ / 5 g/l/
- 7 - wpływ siarczków

Pomiary Fe^{2+}

- 8 - próba kontrolna
- 9 - próba z bakteriami

Prócz wymienionych składników pokarmowych i źródła energii należy jeszcze zapewnić odpowiednią kwasowość /pH - poniżej 3,0/, gdyż przy pH = 6,0 bakterie tracą zdolność utleniania siarki i żelaza natomiast przy pH 9,0 - giną. Wymagają ponadto dobrej wilgotności środowiska oraz temperatury 25 - 35°C.

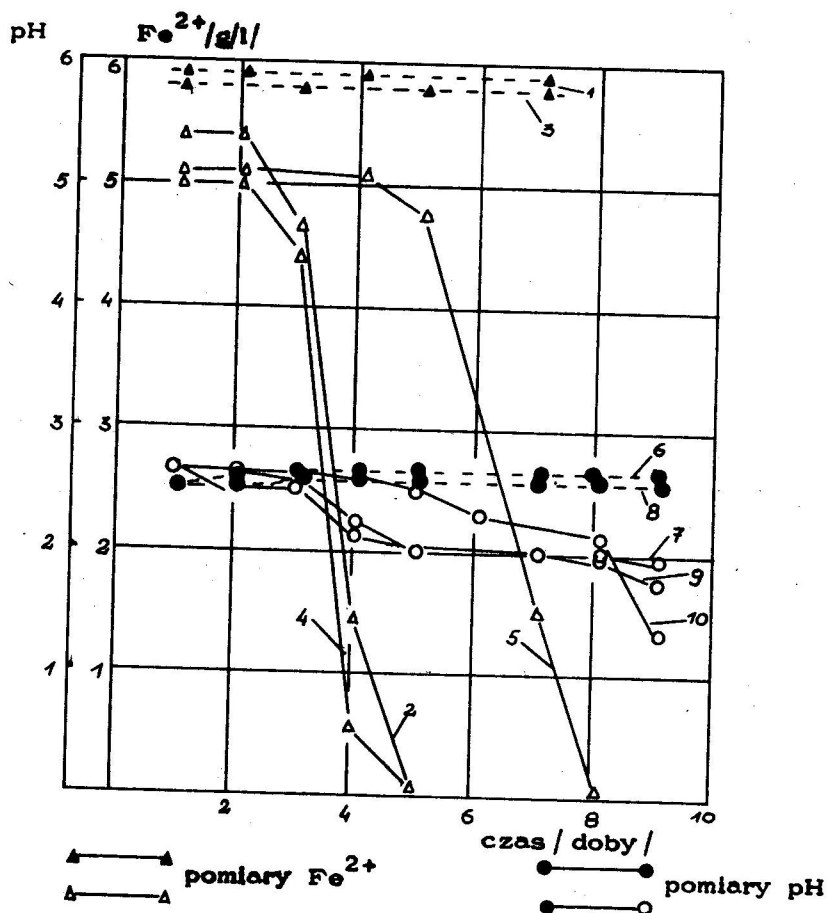
Charakterystyczną cechą bakterii *Thiobacillus* jest ich niespotykana w świecie mikroorganizmów, odporność na duże stężenia jonów metali oraz kwasu siarkowego.

Badania wykazały, że znoszą one stężenie jonów Fe - 40 g/l, Cu i Zn - 20 g/l, H_2SO_4 - 18 g/l [15]. Obserwowany na rys. 5 i 6 hamujący wpływ $CuSO_4$ wynika z zastosowania uderzeniowej dawki [5 g/l]. W przypadku stopniowego wzrostu stężenia jonów metali w środowisku, względnie wstępnej adaptacji bakterii do większych stężeń jonów metali nie obserwuje się zaburzeń w procesach utleniania i ługowania. Wzbogacenie roztworów ługujących w niewielkie ilości soli fosforanowych [K_2HPO_4] i amonowych [$NH_4/2SO_4$] /rzędu 1 g/l/ wpływa korzystnie na rozwój bakterii a tym samym na intensywność procesu ługowania [11].

Stosowane mikroorganizmy wyizolować można z wód powierzchniowych zawierających żelazo lub siarkę, z wód kopalni pirytu, chalkopirytu, siarki. Przy czym okazało się, że bakterie wyizolowane z otoczenia złoża rudy miedzi są aktywniejsze w procesie ługowania miedzi od wyizolowanych np. z kopalni pirytu /rys. 8/. Świadczy to o zachodzeniu wstępnej adaptacji do jonów metalu w środowisku naturalnym.

Temperatura

Utlenianie siarczków miedzi siarczanem żelazowym zachodzi najenergiczniej w temperaturze 50°C, w tej temperaturze jednak tracą aktywność mikroorganizmy. Stwierdzono eksperymentalnie, że dla działania układu utleniającego bakterie - siarczan żelazowy optymalna temperatura to ok. 35°C [17]. Zachodzące w czasie ługowania reakcje chemiczne mają charakter egzotermiczny. Przy ługowaniu np. wielkich zwalów rudy z umiarkowaną zawartością siarczków nie ma trudności z utrzymaniem odpowiedniej temperatury, gdyż wydzielające się ciepło powoduje samozagrzewanie się zwalów. Trudności występują przy ługo-



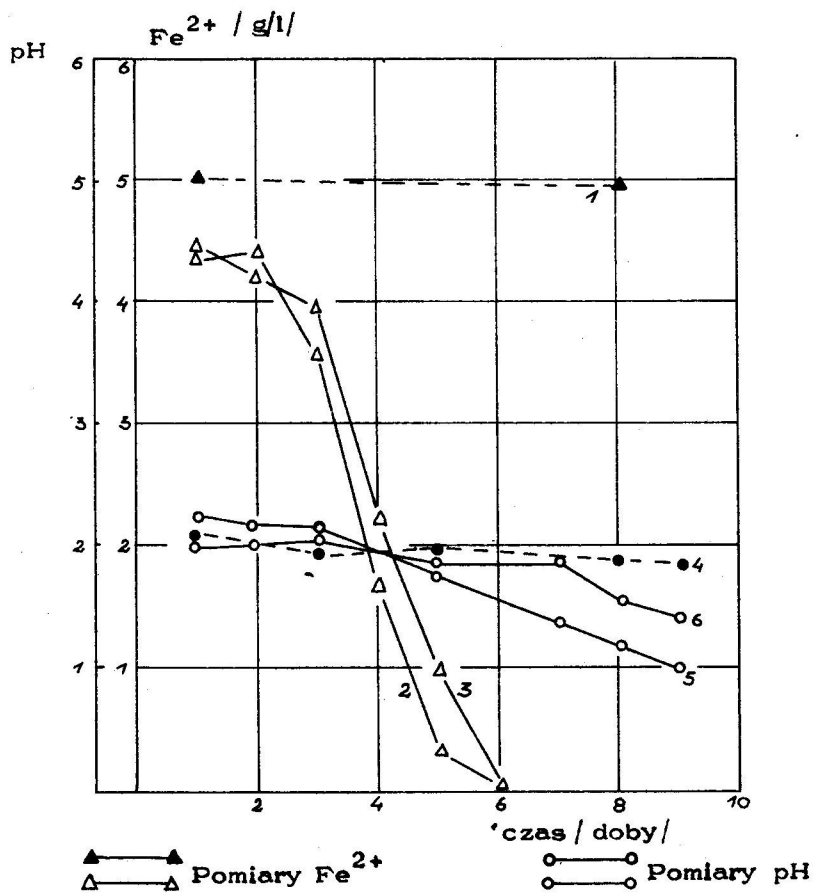
Rys. 6. Utlenianie żelaza i siarki przez bakterie *Th. ferrooxidans*.

Pomiary Fe^{2+}

- 1, 3 - próby sterylne
- 3 - wpływ siarki [S^0 - 10 g/l]
- 2, 4, 5 - próby z bakteriami
- 4 - wpływ siarki
- 5 - wpływ $CuSO_4$ /5 g/l/

Pomiary pH

- 6, 8 - próby sterylne
- 8 - wpływ siarki
- 7, 9, 10 - próby z bakteriami
- 9 - wpływ siarki
- 10 - wpływ $CuSO_4$ /5 g/l/



Rys. 7. Utlenianie siarki i żelaza przez mieszanke bakterii Th.thio-oxidans i Th. ferrooxidans.

Pomiary Fe^{2+}

- 1 - próba sterylna
- 2,3 - próby z bakteriami
- 3 - wpływ $CuSO_4$

Pomiary pH

- 4 - próba sterylna
- 5,6 - próby z bakteriami
- 6 - wpływ $CuSO_4$

waniu małych zwałów lub zawierających znikomą ilość siarczków. W Utah Mines /Konnecott Coop. Corp/ ługowane są zwały /w okresie zimowym pokryte śniegiem/ z sukcesywnym odzyskiem miedzi dzięki bardziej dynamicznemu zraszaniu zwałów w okresie zimowym /8/.

Podczas ługowania materiałów ze znaczną zawartością minerałów siarczkowych, szczególnie pirytu, występuje problem przegrzewania zwałów co również daje w efekcie obniżenie intensywności procesu ługowania.

Dla samych bakterii najbardziej szkodliwe są częste skoki temperatury poniżej zera /zamrażanie i odmrażanie/. Najbardziej sprzyjające warunki pod względem temperatury zapewnia w naszym klimacie prowadzenie procesu w kopalni, gdzie przy stałej temperaturze 30°C można prowadzić proces z dużą intensywnością bez względu na skalę i porę roku.

Wpływ napowietrzania

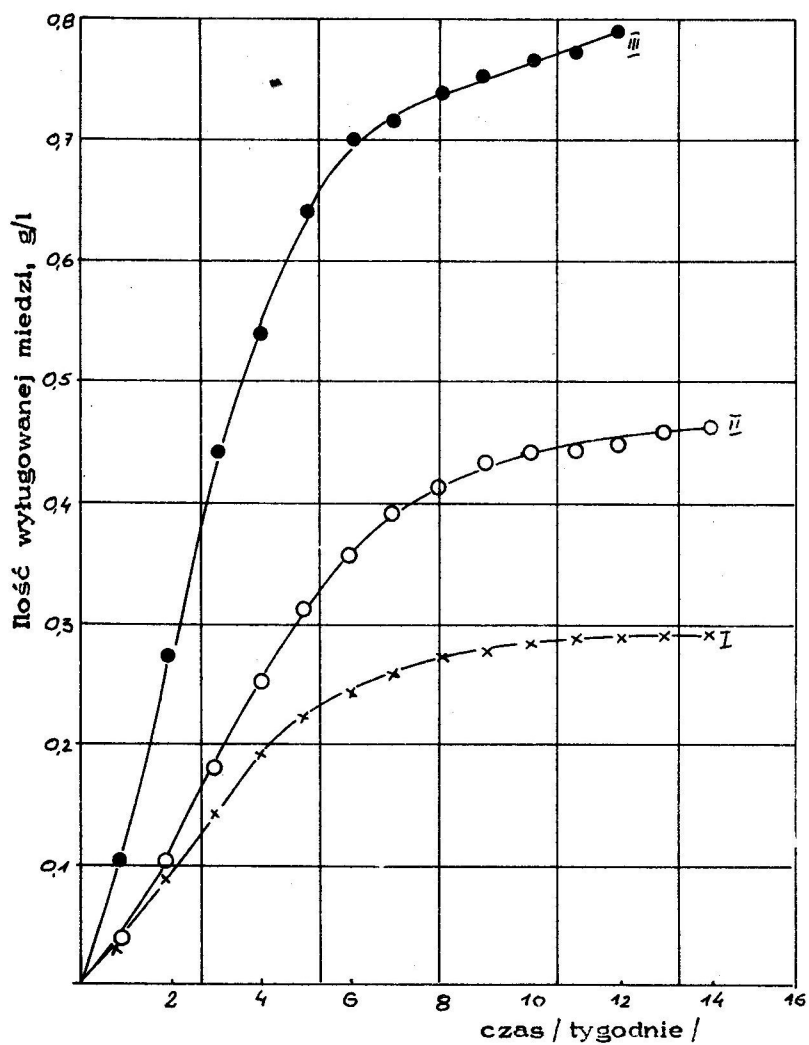
Zawartość tlenu w roztworze ługującym jest istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość i efekt ługowania, nie wymaga jednak specjalnej kontroli i regulacji.

Wystarczające napowietrzenie roztworów uzyskuje się stosując zraszający system rozprowadzenia roztworu po powierzchni materiału ługowanego z ewentualnym napowietrzeniem roztworu w czasie regeneracji /8,17/.

Innym sposobem zapewnienia odpowiedniej aeracji jest w przypadku ługowania zwałów okresowe prowadzenie procesu tzn. podział zwału na sektory i kolejne zraszanie poszczególnych sektorów /15,18/.

Ilość roztworu ługującego

Objętość roztworów stosowana do ługowania mimo zamkniętego obiegu ulega zmianom, które należy korygować. W trakcie prowadzenia procesu obserwuje się straty roztworu przede wszystkim wskutek parowania oraz ucieczki roztworu w przepuszczalne podłoże. Część roztworu np. po cementacji jest odrzucana w celu zmniejszenia ilości zanieczyszczeń. Straty roztworu reguluje się świeżą wodą stosując często w tym celu wodę kopalnianą, jeżeli nie wykazuje zbyt dużego zasolenia szkodliwego dla bakterii i samego procesu ługowania.



Rys. 8. Ługowanie rudy pozabilansowej przy pomocy różnych kultur bakteryjnych.

- I - próba sterylna /bez bakterii/
- II - próba z bakteriami
- III - próba z kulturą bakteryjną wyizolowaną z wód powierzchniowych rejonu Lubina

Na rys. 9 przedstawiono wyniki badań przydatności wody kopalnianej /mieszanka wód ZG Lubin i Polkowice/ LGOM w procesie ługowania. Próby ługowania poprzedzone były badaniami hodowli bakterii z zastosowaniem tych wód. W obu przypadkach stwierdzono, że nasze wody kopalniane można stosować w procesie ługowania. Potwierdziły to również przeprowadzone w kopalni Lubin próby ługowania na skalę ćwierć techniczną /ok. 2,5 t rudy pozabilansowej/ /12/.

Istotnym czynnikiem wpływającym na szybkość i efektywność procesu ługowania jest także rodzaj rudy. Chodzi tu przede wszystkim o rodzaj minerałów siarczkowych, wielkość ziarn minerałów oraz stopień rozproszenia.

Liczne badania prowadzone nie tylko w powiązaniu z procesami bakteriologicznego ługowania wykazały, że najłatwiej i najszybciej ługuje się miedź z chalkozynu /15/, trudniej wg kolejności z bornitu, kowelinu i chalkopiryty.

Szybkość procesu odzysku miedzi z rudy będzie więc zależała od rodzaju minerałów siarczkowych występujących w rudzie.

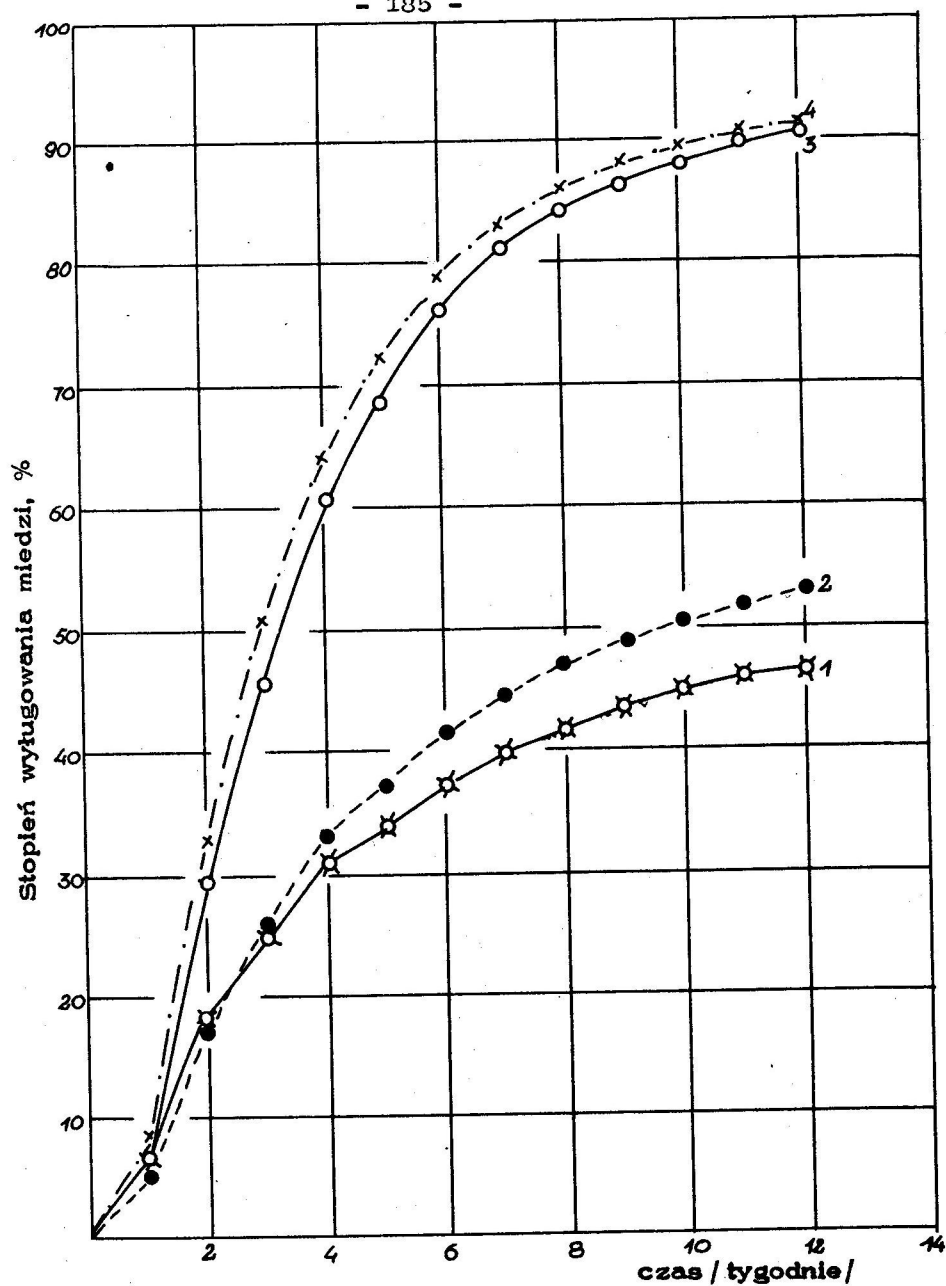
Większą powierzchnię kontaktu roztworu z siarczkami miedzi zapewnia drobne uziarnienie minerałów. Wiąże się to z kolei ze stopniem rozproszenia minerałów i koniecznością rozdrabniania materiału do ługowania. Z uwagi na ekonomikę procesu uwzględnia się ten parametr w odniesieniu do konkretnego materiału tylko w przypadku, gdy okazuje się to nie do uniknięcia.

Praktycznie można prowadzić ługowanie przy uziarnieniu materiału nawet do 2000 mm, gdyż o penetracji roztworu do materiału decydują siły kapilarne i dyfuzja /18/.

Zastosowanie bakteriologicznego ługowania w skali przemysłowej

W zależności od sposobu składowania materiałów odpadowych metodą ługowania stosuje się do odzysku miedzi z pozabilansowej rudy i nadkładów kopalń odkrywkowych, składowanych w postaci zwałów na powierzchni /ługowanie zwałów/ oraz z ubogich rud /kopalnie głębinowe/ gromadzonych w starych wyrobiskach w kopalni /ługowanie podziemne/.

Przykłady i wyniki stosowania metody /w oparciu o dane 8, 15 i 17/ przedstawiono w tablicy 1.



Rys. 9, Zastosowanie wody kopalnianej do procesu bakteryjnego ługowania.

1,2 - próby kontrolne /bez bakterii/

1 - woda wodociągowa

2 - woda kopalniana

3,4 - próby z bakteriami

3 - woda wodociągowa

4 - woda kopalniana

Materiał ługowany zawiera od 0,2 - 0,3% miedzi. Znane są przykłady ługowania rudy bogatej /20/. W Południowej Rodezji zastosowano metodę ługowania od odzysku miedzi z rud bilansowych. Wobec uzyskiwania roztworów o dużej zawartości miedzi /10 g/l/ zastosowano 2-stopniową cementację miedzi z roztworu /1-stopień stężenie miedzi spada do 1 g/l, a w 2-stopniu z 1 g/l do 0,1 g/l/.

W Kopalni Kananea /Meksyk/ /21/, gdzie ługowaniem objęto zasoby ubogiej rudy w kopalni oraz zwały na powierzchni /ogółem 40 mln t - 0,2% Cu/ - zastosowano wspólny zbiornik - rezerwuuar dla roztworów ługujących z kopalni i na powierzchni. Przy nadmiarze roztworu do zraszenia urobionej rudy w kopalni kieruje się go po cementacji miedzi na zwały.

Przeprowadzona przez IILN i ZD "Cuprum" próba ługowania podziemnego 2,5 t rudy dała wyniki upoważniające do przeprowadzenia próby przemysłowej /19, 22/.

Z rudy piaskowcowej o zawartości średnio 0,87% Cu odzyskano po około 1,5 roku prowadzenie próby 79,5% miedzi w postaci miedzi cementacyjnej. Odzysk metali liczony od zawartości początkowej i końcowej Cu w rudzie wynosił 87,4%.

Próba przemysłowa obejmie ługowaniem 1000 t piaskowcowej rudy pozabilansowej.

Wyniki próby będą podstawą do pełnej analizy ekonomicznej stosowania metody w naszych specyficznych warunkach /charakter rudy, sposób zalegania, głębokość zalegania itp./. Pozwolą one również rozstrzygnąć ostatecznie o możliwościach wdrożenia metody ługowania w skali przemysłowej do odzysku miedzi z pozabilansowej rudy piaskowcowej.

Bakteryjne ługowanie miedzi w środowisku obojętnym lub słabo alkalicznym

Szeroko prowadzone ostatnio badania w zakresie ługowania mają przede wszystkim na celu wyjaśnienie mechanizmu utleniania siarczaków, siarki i żelaza przez bakterie, określenie możliwości zastosowania metody do odzysku innych metali, intensyfikację procesu ługowania miedzi itp.

Tablica 1. Przykłady stosowania metody ługowania bakteriynego w skali przemysłowej

Miejsce stosowania	Wariant ługowania	Typ minerałów miedzi	Odzysk miedzi roczny/t
Nevada /Melli Gibson/	zwały i podziemne	Chryzokola i siarczki	21.500
Bingham /Utah/	zwały	utlenione i siarczki	do 72.000
Arizona /Rey/	podziemne i zwały	chalkozyn, chalkopiryt i utlenione	od 1956 - 24000
Arizona /Silver Bell/	zwały	j.w. i azuryt	ok. 18.000
Hiszpania /Rio Tinto/	zwały	chalkozyn chalkopiryt kowelin, piryt	ok. 9.000
Portugalia /San Domingo/	podziemne	-	ok. 670
Australia /Ram Jungle/	zwały	chalkopiryt chalkozyn bornit	brak danych, ługowaniu poddano zwały - 250 tys. t rudy
Meksyk /Kananea/	zwały i podziemne	chalkozyn piryt	9.600
ZSRR Diegtiearsk	zwały i podziemne	chalkopiryt chalkozyn piryt	w latach 1964-1965 ok. 400t

Niezależnie od tego, z uwagi na znaczne zasoby rud i materiałów odpadowych o charakterze alkalicznym, rozpoczęto intensywne poszukiwania szczepów bakteryjnych zdolnych do ługowania miedzi w tym środowisku.

W Stanach Zjednoczonych opatentowano metodę ługowania z zastosowaniem bakterii *Th. thioparus* [23]. Bakterie te utleniają siarczki miedzi przy pH 7,0 - 9,0.

Zasadniczą trudnością jaka występuje przy stosowaniu tych bakterii jest wytrącanie się utlenionej miedzi z roztworu. Po etapie ługowania konieczne jest przemywanie materiału np. roztworem amoniaku w celu odzysku miedzi w roztworze.

W ZSRR wyizolowano typ bakterii zdolny do ługowania w środowisku słaboalkalicznym, który nazwano *Thiobacillus "Y"* [3].

Badania prowadzone są również w Polsce, gdzie opracowanie efektywnej metody odzysku miedzi w środowisku obojętnym lub słabo alkalicznym objęłoby znacznie szerszą bazę surowcową, a przede wszystkim odpady flotacyjne zgromadzone w stawie osadowym.

Brak dotąd jednoznacznych danych, badania prowadzone są w skali laboratoryjnej i trudno na tym wstępnym etapie wnioskować o efektywności czy ekonomice procesu.

Podsumowanie

Proces ługowania za pomocą bakterii rodzaju *Thiobacillus* jest stosunkowo dobrze poznany i coraz szerzej stosowany do odzysku miedzi z ubogich rud i materiałów odpadowych o charakterze kwaśnym jako metoda efektywna i tańsza od konwencjonalnych metod przeróbki rud.

W Polsce metoda może znaleźć zastosowanie w wariantcie ługowania podziemnego pozabilansowej rudy piaskowcowej.

Większe perspektywy wdrożenia w naszych warunkach ma opracowywana metoda ługowania bakteryjnego w środowisku słabo alkalicznym. Z uwagi na wstępny charakter prowadzonych badań i brak danych, trudno przewidzieć czy będzie ona równie efektywna i prosta w stosowaniu jak ługowanie bakteryjne w środowisku kwaśnym.

Literatura

1. A. Colmer, M. Hinkle, Science, 1947, nr 106, 253.
2. W. I. Iwanow i wspłpr., Mikrobiologija, 30, 1961, 688.
3. G. I. Karawajko, Uspiechi Mikrobiologii, Izd. Nauka, Moskwa 1970.
4. N. N. Lalikowa, Mikrobiologija, 29, 1960, 773.
5. J. Chmielowski i współpr., VIII Semin., "Fiz.-chem. problemy przeróbki kopalin" - Gliwice, 1969.
6. B. Pluskota, K. Żmudziński, Rudy i Metale Nieżelazne, 1969, nr 1, 34.
7. P. A. Trudinger, Minerals Science and Engineering, 3, 1971, nr 4, 13.
8. J. T. Woodcock, Proceedings of Australasian Inst. of Mining and Metall., 1969, nr 224, 67.
9. K. Żmudziński, B. Pluskota, W. Wasilewski, Sprawozdanie IMN, Nr 1212/II/67.
10. K. Żmudziński, B. Pluskota, Wł. Madej, Sprawozdanie IMN, nr 1347/I/68.
11. B. Pluskota, K. Żmudziński, Sprawozdanie IMN, Nr 1347/II/70.
12. K. Żmudziński, B. Pluskota, Biuletyn IMN, 1970, nr 3, 17.
13. J. D. Corrick, J. A. Sutton, U.S. Bureau of Mines, Raport of Invest. 6714, 1965, 21.
14. W. I. Iwanow, Mikrobiologija, 31, 1962, 795.
15. A. I. Kolabin, Dobycza póżnych iskopajemych podziemnym wyszczęłaczowaniem, Atomizdat, Moskwa, 1969.
16. E. E. Malouf, J. D. Prater, Journal of Metals, 13, 1961, 353.
17. G. I. Karawajko, S. I. Kuzniecowa, A. I. Gołomzik, Rol mikroorganizmów w wyszczęłaczowaniu metali z rud, Izd. Nauka, Moskwa, 1972.
18. K. Żmudziński, B. Pluskota, Sprawozd. z wyjazdu do Jugosławii w ramach prac RWPG, Gliwice, 1972.
19. A. Sikora, Sprawozdanie ZD KGHM, Nr 19/TW, 1971.
20. Mining Magazin, 113, 1965, 405.
21. P. C. Weed, Mining Engineering, 1956, nr 7, 721.
22. B. Pluskota, Sprawozdanie IMN, nr 1347/III/72.
23. A. A. Mayling, US Patent, nr 3, 455, 679.