

# Wykorzystanie mikroglonów ekstremofilnych *Cyanidioschyzon merolae* i *Galdieria sulphuraria* w odzysku metali z kwaśnych wód kopalnianych (AMD) jako alternatywnego źródła surowców krytycznych

The use of extremophilic microalgae *Cyanidioschyzon merolae* and *Galdieria sulphuraria* in the recovery of metals from acid mine drainage (AMD) as an alternative source of critical raw materials

Ewa Izabela Borowska, Weronika Urbańska\*

**Słowa kluczowe:** kwaśne wody kopalniane, surowce krytyczne, odzysk metali, fikoremediacja, geomikrobiologia

## Streszczenie

Zrównoważona gospodarka surowcami stanowi obecnie największe wyzwanie, w kontekście utrzymania i wprowadzania nowych technologii użytku codziennego. Stale rosnące zapotrzebowanie, a jednocześnie wyczerpywanie naturalnych zasobów wielu różnych pierwiastków, przyczynia się do coraz częściej obserwowanych kryzysów na globalnym rynku surowcowym. Obecnie najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest recykling odpadów, w celu odzysku surowców wtórnych, możliwych do ponownego wprowadzenia do obiegu materiałowego. Niemniej jednak korzystną alternatywę może stanowić także pozyskiwanie surowców z polimetalicznych wód kopalnianych, występujących w środowisku naturalnym na terenach powydobywczych. W nawiązaniu do zasad gospodarki obiegu zamkniętego oraz założeń transformacji klimatycznej, dokonano analizy potencjału kwaśnych wód kopalnianych (AMD), jako alternatywnego źródła metali krytycznych i strategicznych dla światowej gospodarki. Wykazano, że tego typu zasoby mogą być efektywnie zagospodarowane poprzez odzysk metali Co, Cu, Li, Ni i Zn w nich zawartych, przy zastosowaniu metod biologicznych - fikoremediacji. Do tego celu po raz pierwszy w literaturze przedmiotu wykorzystano ekstremofilne mikroglony czerwone - *Cyanidioschyzon merolae* i *Galdieria sulphuraria*.

**Keywords:** acid mine drainage, critical raw materials, recovery of metals, phycoremediation, geomicrobiology

## Abstract

Sustainable raw materials management is currently the greatest challenge in the context of maintaining and introducing new technologies for everyday use. The constantly growing demand and, at the same time, the depletion of natural resources of many different elements contribute to increasingly observed crises on the global raw material market. Currently, the most frequently used solution is waste recycling in order to recover secondary raw materials that can be reintroduced into the material cycle. However, obtaining raw materials from polymetallic mine waters occurring in the natural environment in post-mining areas may also be a beneficial alternative. Referring to the principles of the circular economy and the assumptions of climate transformation, the potential of acid mine waters (AMD) as an alternative source of critical and strategic metals for world economy was analyzed. It has been shown that this type of resources can be effectively utilized by recovering the metals Co, Cu, Li, Ni and Zn contained in them using biological methods - phycoremediation. For this purpose, for the first time in the literature, extremophilic red microalgae - *Cyanidioschyzon merolae* and *Galdieria sulphuraria* - were used.

## 1. Wstęp

Stale rozwijająca się gospodarka i szybki postęp cywilizacyjny na przełomie ostatnich dekad zdecydowanie przyczyniły się do zwiększenia zapotrzebowania na nowoczesne technologie, ale i do zanieczyszczenia środowiska. Jednocześnie na przestrzeni ostatnich lat obserwuje się zwiększenie świadomości ekologicznej społeczeństwa, w stosunku do dbałości o środowisko naturalne i najbliższe otoczenie. Wszystkie te aspekty determinują działania

podejmowane na rzecz ochrony środowiska i klimatu, w tym także opracowywanie i wdrażanie nowych strategii formalnoprawnych. Przykładem takich rozwiązań jest pakiet Unii Europejskiej – “Gotowi na 55”, mający na celu dostosowanie i ustanowienie nowych unijnych przepisów, tak aby możliwe było osiągnięcie założeń klimatycznych określonych przez Radę i Parlament Europejski (m.in. redukcji emisji gazów cieplarnianych o co najmniej 55% do 2030 roku) [50].

\*) Ewa Izabela Borowska, Uniwersytet Warszawski, Kolegium Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych, ul. Banacha 2C, 02-097 Warszawa. e-mail: ei.borowska@uw.edu.pl, ORCID 0000-0001-5251-6541, Weronika Urbańska (autor korespondencyjny), Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: weronika.urbańska@pwr.edu.pl, ORCID 0000-0002-6523-7629



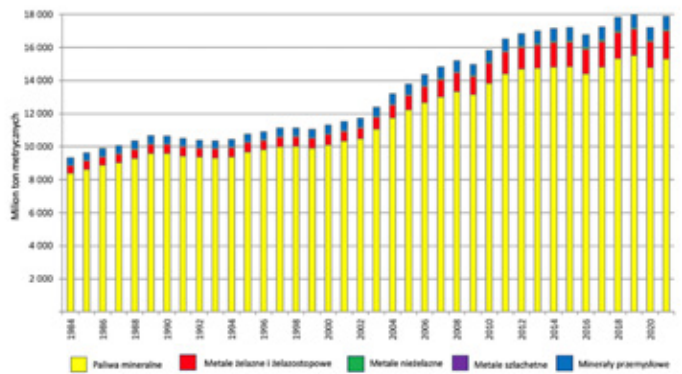
Rys. 1. Typowe środowisko wulkaniczne występowania glonów *Cyanidioschyzon merolae* oraz *Galdieria sulphuraria*. Park Narodowy Lassen Volcanic w Stanach Zjednoczonych. Archiwum własne: Ewa Borowska

Fig. 1. Typical volcanic environment of the algae *Cyanidioschyzon merolae* and *Galdieria sulphuraria*. Lassen Volcanic National Park in the United States. Credit: Ewa Borowska

Rozwój kluczowych sektorów gospodarczych i technologii wpływa na rosnące zapotrzebowanie na surowce, szczególnie metale wchodzące w skład m.in. popularnych urządzeń elektronicznych (telefonów komórkowych, laptopów), nowoczesnych pojazdów hybrydowych i elektrycznych, a także paneli fotowoltaicznych, dronów oraz rakiet kosmicznych i satelit [22]. Sytuacja na rynku gospodarczym przyczynia się zatem do ciągłej, nadmiernej eksploatacji naturalnych zasobów rud metali, co doprowadza do podwyższenia cen tych surowców i problemów z ich wyczerpywaniem. Głównym sposobem mającym zapobiegać zubożeniu naturalnych źródeł surowców jest ich zastępowanie surowcami wtórnymi, zawartymi w odpadach [20]. Obecnie w skali przemysłowej do odzyskiwania surowców metalicznych z odpadów polimetalicznych, np. baterii litowo-jonowych czy obwodów płytek drukowanych, powszechnie stosowane są metody termiczne – pirometalurgiczne oraz chemiczne – hydrometalurgiczne, które pomimo efektywności, mają także negatywny wpływ na środowisko wodne i glebowe, powietrze, klimat oraz organizmy żywe. Jest to głównie związane z wykorzystaniem silnych reagentów chemicznych, powstawaniem niebezpiecznych odpadów wtórnych oraz emisji toksycznych gazów [56][18][35]. Dlatego też stale trwają poszukiwania innych, nowych metod odzysku metali, które charakteryzowałyby się redukcją negatywnego oddziaływania tego typu procesów na środowisko naturalne, z jednoczesnym zachowaniem zadowalającej efektywności i wydajności w stosunku do odzyskiwanych surowców. Szczególnie obiecującą i ciekawą alternatywę w tym kontekście stanowi proces biolugowania i bioremediacji (z wykorzystaniem mikroorganizmów), w tym fitoremediacji i fikoremediacji, czyli oczyszczania ścieków lub przetwarzania odpadów za pomocą mikro lub makro glonów[49], a w szczególności organizmów ekstremofilnych, zdolnych do bytowania w warunkach ekstremalnych (np. skrajne wartości pH i temperatury, wysokie

stężenia metali ciężkich): bakterii, grzybów, glonów czy roślin [6][36][17][30]. Wykorzystanie metod biologicznych do odzyskiwania metali pozwala na redukcję powstających zanieczyszczeń, przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniej efektywności, w kontekście uzyskiwanych stopni odzysku. Dodatkową zaletą tego typu metod jest także możliwość wprowadzenia, a zarazem zatrzymania surowców wtórnych w obiegu zamkniętym, bez zastosowania innych, dodatkowych i szkodliwych substancji [1][29][51].

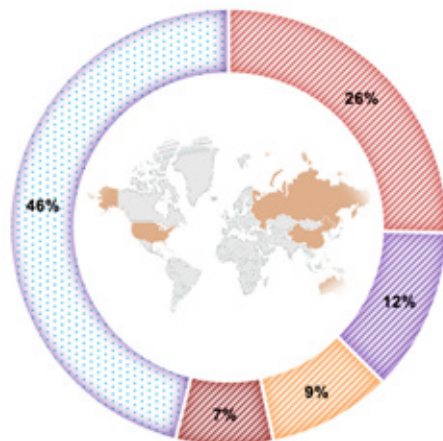
Mineralne surowce krytyczne można podzielić na pięć kluczowych grup: metale żelazne i żelazostopowe, metale nieżelazne, metale szlachetne, minerały przemysłowe i paliwa mineralne [59]. Na rys. 2 przedstawiono światową produkcję górnictwem w latach 1984 – 2021, według grup minerałów (bez minerałów budowlanych), wykazującą tendencję wzrostową wydobywania, szczególnie w zakresie surowców, takich jak paliwa mineralne oraz metale żelazne i żelazostopowe. Ponadto większość surowców pochodzi z czterech krajów – Chin, USA, Rosji i Australii, które dominują w światowym przemyśle wydobywczym, stanowiąc sumarycznie 54% udziału w tym rynku (rys. 3). Dane te podkreślają zatem obserwowane zwiększenie zapotrzebowania na surowce metaliczne w ostatnich dekadach, a co za tym idzie, również konieczność poszukiwania innych niż naturalne, zasobów tych pierwiastków i metod ich pozyskiwania, zapewniając tym samym dywersyfikację źródeł najważniejszych surowców.



Rys. 2. Światowa produkcja górnictwa 1984 – 2021 według grup minerałów (w przeliczeniu na milion ton metrycznych) [59]

Fig. 2. World mining production 1984 – 2021 by groups of minerals (without construction minerals, in Million metric tons) [59]

■ Chiny ■ USA ■ Rosja ■ Australia ■ Inne



Rys. 3. Cztery nacje mające największe znaczenie w przemyśle wydobywczym[59]  
Fig. 3. Four biggest mining nations [59]

Narastającym problemem, ściśle związanym z gospodarką surowcami, oprócz rosnącego zapotrzebowania i wzmoczonego wykorzystywania naturalnych zasobów, jest także ukształtowany krajobraz pogórnicy i zmienione antropogenicznie środowisko naturalne. Wieloletni rozwój przemysłu wydobywczego, doprowadził do zubożenia terenów górniczych, pozostawiając przy tym charakterystyczny krajobraz powydobywczy i jego następstwa w postaci np. Zbiorników poflotacyjnych lub kwaśnych wód kopalnianych (ang. AMD – acid mine drainage) z kopalni metali czy węgla. Odcieki tworzą się z naturalnych procesów środowiskowych, gdzie woda natleniona lub mikroorganizmy oddziałują na minerały siarczkowe: geochemicznie oraz geomikrobiologicznie (tlenowo i beztlenowo), odpowiednio. Obecnie wyróżnia się 4 klasy odcieków: klasa I – odcieki kwaśne (pH = 2,5 – 4,5); klasa II – częściowo utlenione i/lub zneutralizowane (pH = 3,5–6,6); klasa III – neutralne i nieutlenione (pH = 6,5–8,5) oraz klasa IV – utlenione i zneutralizowane/alkaliczne (pH = 6,5–8,5)[55]. W Polsce oprócz nieczynnych kopalni, charakterystycznym krajobrazem pokopalnianym pozostają też hałdy. Szacuje się, że w Polsce występuje obecnie kilkadziesiąt tego typu zwałowisk, z czego najwięcej znajduje się na terenie województw: śląskiego, dolnośląskiego i świętokrzyskiego [45]. Najpopularniejszymi przykładami tego typu terenów są: hałdy i kwaśne odcieki w miejscowości Wieściszowice, będące pozostałością po nieczynnych kopalniach pirytu, [10] obszar tzw. Łuku Mużakowa, znajdujący się na granicy polsko-niemieckiej, gdzie występuje ponad 100 jezior powstałych w wyrobiskach poeksploatacyjnych po dawnych kopalniach węgla brunatnego (Gąsiorowski i in., 2021), teren Gór Izerskich, charakteryzujący się obecnością jednych z największych obszarów zakwaszonych torfowisk, czy hałd i odcieków w okolicach Kielc z dużą zawartością arsenu i metali ziem rzadkich [32]. Do miejsc o podobnej charakterystyce za granicą należą między innymi kwaśne odcieki rzeki Rio Tinto w Hiszpanii, na obszarze tzw. „Pasa Pirytu Iberyjskiego”, gdzie krajobraz powydobywczy rud metali, w tym głównie miedzi, srebra, złota i innych pierwiastków, kształtował się przez około 5 tysięcy lat [40]. Innym przykładem jest także nieczynna kopalnia Iron Mountain w Redding w Kalifornii, gdzie niegdyś wydobywano złoto, miedź, cynk, srebro i piryt [5]. Terenami charakteryzującymi się krajobrazem pogórnicy jest też region górniczy w północnym Ontario, będący największym aktywnym składowiskiem odpadów poflotacyjnych metali nieszlachetnych w Kanadzie [39] oraz jeziora Paitu i Tafang, powstałe na skutek utleniania odpadów kopalnianych przez mikroorganizmy w pobliskim terenie kopalni żelaza Nanshan w prowincji Anhui w Chinach [60]. Krajobraz powydobywczy występuje również w dolinie rzeki Loddon w środkowej Wiktorii w Australii, gdzie w XIX wieku prowadzono wydobywanie złota [26] oraz w obszarze rzeki Crocodile znajdującej się w zachodnim dorzeczu łańcucha górskiego Witwatersrand w południowej Afryce, gdzie wydobywano złoto w kopalni Harmony [58]. Pomimo prowadzonych analiz geochemicznych i hydrogeologicznych, odcieki wydobywające się ze składowisk pokopalnianych, wciąż stanowią niezagospodarowane źródło różnych cennych pierwiastków, w tym surowców krytycznych, których wykorzystanie mogłoby stanowić alternatywę do uzupełnienia naturalnych zasobów surowców lub ich wtórnych odpowiedników uzyskiwanych z recyklingu odpadów. W ostatnich latach fitoremediacja, mykoremediacja czy inżynieria genetyczna, przyczyniają się do niwelowania odpadów pogórnicych za pomocą procesów naturalnych lub ulepszenia już istniejących metod biologicznych [3][11]. Ciekawym aspektem, w kontekście biologicznego odzysku metali, jest również możliwość wykorzystania mikroorganizmów naturalnie występujących na terenach powydobywczych, czyli zaadaptowanych do procesów biotransformacji, unieszkodliwiania lub magazynowania, np. metali ciężkich [4][7]. Można zatem wnioskować, że kwaśne wody kopalniane, oprócz odpadów polimetalicznych, stanowią obecnie jedno z najlepszych źródeł metali z najnowszej listy surowców krytycznych i strategicznych dla gospodarki [45], a zarazem najłatwiejszych

w odzysku za pomocą metod biologicznych. W nawiązaniu do obecnych trendów przemysłowych i badawczych w zakresie poszukiwania alternatywnych źródeł zasobów metali oraz metod ich odzyskiwania, które będą miały mniejszy wpływ na środowisko naturalne, niż powszechnie stosowane metody termiczne i/lub chemiczne, przebadano próby odcieków pokopalnianych, pobranych z terenów nieczynnej kopalni pirytu w Wieściszowicach (woj. dolnośląskie) w kontekście ich potencjału surowcowego oraz możliwości zastosowania w biologicznym odzyskiwaniu metali krytycznych i strategicznych, jako sposobu zagospodarowania odpadów wydobywczych. Dotychczas najbardziej popularne techniki stosowane w tym zakresie to filtracja i selektywny odzysk, chemiczna neutralizacja czy metody bazujące na reakcjach elektrochemicznych. Według raportu Najwyższej Izby Kontroli z 2018 r. [38], zagospodarowanie odpadów wydobywczych polega obecnie na: rekultywacji terenów oraz podziemnym składowaniu w wyrobiskach górniczych (28 367,3 tys. ton); składowaniu w obiektach unieszkodliwiania odpadów wydobywczych (26 926,6 tys. ton), unieszkodliwiania lub przekazaniu w celu dalszego wykorzystania (15 249,7 tys. ton), z czego ostatni sposób pozostaje ciągle na najniższym poziomie. W niniejszym artykule po raz pierwszy zastosowane mikroglony czerwone z terenów wulkanicznych w procesie fikoremediacji. Glony czerwone z rzędu Cyanidiales mają unikatowe cechy komórkowe, pozwalające im na efektywny odzysk substancji, w tym metali z roztworów o wysokich stężeniach Wybrane gatunki (Cyanidioschyzon merolae i Galdieria sulphuraria) sprawdzono pod względem potencjału biotransformacji wybranych metali [19],[23].

## 2. Materiały i metody

### 2.1. Charakterystyka badanego obszaru

Obszar badań zlokalizowany jest w miejscowości Wieściszowice, w Rudawach Janowickich na terenie Sudetów Zachodnich w południowo-zachodniej Polsce. Pod koniec XVIII w. na terenie tym eksploatowano złoża okruszczonych pirytem łupków kwarcowo-serycytowo-chlorytowych w kompleksie trzech wyrobisk kopalnianych. Wydobywanie rudy pirytowej prowadzono metodą odkrywkową w kopalni „Gustaw” założonej w 1796 r. oraz za pomocą systemu wyrobisk podziemnych w kopalni „Nadzieja” z 1785 r. i „Nowe Szczęście” z 1793 r. Eksploatowane złożo przerabiano na żelazo, miedź i siarkę, w celu produkcji wotriolu, czyli stężonego kwasu siarkowego (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Produkcja, w latach 1852–1925, sięgała ponad 200 ton koncentratu [12]. Kopalnie zamknięto w 1925 r. ze względu na konkurencję tańszych pirytów z innych złóż [45]. Pozostałością po dawnych kopalniach są cztery stawy u podnóża Wielkiej Kopy (871 m n.p.m.) w Rudawskim Parku Krajobrazowym (woj. Dolnośląskie) nazywane Kolorowymi Jeziorkami – jeden z najpopularniejszych przypadków drenażu kwaśnych skał i kopalń w Polsce. Kolorowe Jeziorka (Żółte, Fioletowe, Niebieskie i Zielone) powstały na skutek zalania wyrobisk kopalnianych przez pobliskie potoki. Najmniejsze – Zielone Jeziorko powstało po zalaniu kopalni „Gustaw”, jest położone najwyżej (730 m n.p.m.) i okresowo wysycha. Najgłębsze – Jeziorko Niebieskie (635 m n.p.m.) to pozostałość po Kopalni „Nowe Szczęście”. Dwa ostatnie Jeziorka: Fioletowe i Żółte (560 m n.p.m.) stanowią pozostałości po wyrobisku „Nadzieja”. Wszystkie Jeziorka charakteryzują się niskim pH (2,3–5,7) i zmieniającym się stężeniem jonów żelaza i jonów siarczanowych (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), co potwierdza obecność rud pirytu (FeS<sub>2</sub>) na omawianym terenie [10].

Geologicznie obszar badań należy do kompleksu metamorficznego Rudaw Janowickich położonego w Sudetach Zachodnich (północna część Masywu Czeskiego) [31]. Jednostka stanowi wschodnią pokrywę wtargnięcia granitoidu waryscyjskiego. Głównymi skałami są łupki metamorficzne, amfibolity, gnejsy, fyllity i marmury dolomitowe. Wśród łupków wyróżnia się łupki kwarcowo-chlorytowe, łupki serycytowo-chlorytowe, łupki chlorytowe, łupki chlorytowe z wtrąceniami węglanowymi, łupki kwarcowo-skaleniove i łupki mikowe

(fyszczkowe). Głównym i dominującym minerałem kruszcowym jest piryt, którego stężenie w skale może sięgać 80%. Mineralizacja pirytu zachodzi w obrębie łupków chlorytowo-sercytowych. Mineraliami uzupełniającymi w złożu są chalkopiryt ( $\text{CuFeS}_2$ ), bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), sfaleryt ( $\text{ZnS}$ ), galena ( $\text{PbS}$ ) i pirotyt ( $\text{FeS}$ ) obecne jako wtrącenia w pirycie. Strefa wietrzenia pirytu bogata jest w minerały siarczanowe takie jak gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), melanteryt ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) i epsomit ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) [12][14].

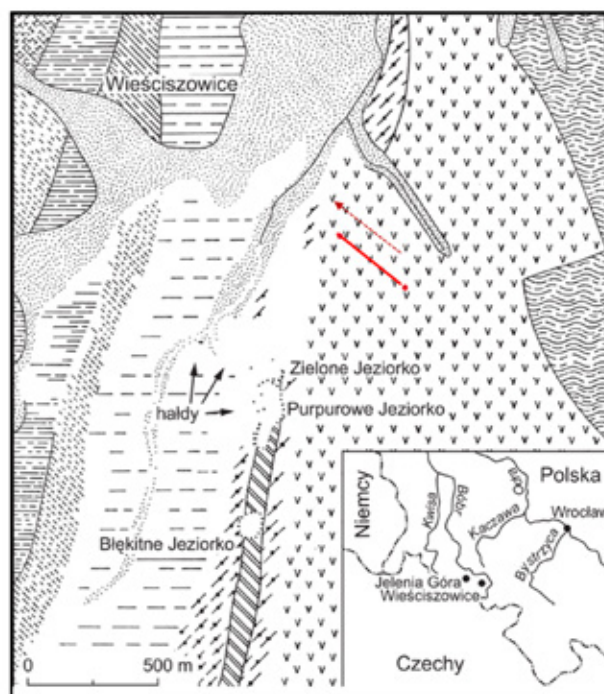
Warunki hydrogeologiczne obszaru objętego badaniami charakteryzują się podziałem na strefy, co wynika ze zmian związanych z wysokością terenu nad poziomem morza. Wody podziemne występują w trzech strefach głębokości: w pokrywie zwietrzeniowej z górną częścią spękanych skał krystalicznych, w skałach głębiej spękanych oraz w głębokich uskokach tektonicznych. Najczęściej strefy te są połączone układami, ale także tworzą izolowane obszary. Wody powierzchniowe są wystawione na działanie pierwiastków śladowych od samego źródła aż do ujścia [31]. Strefowość obszaru wiąże się ze zmiennością warunków sezonowych. Średnia roczna temperatura na wysokości 450–600 m n.p.m. wynosi  $6,5^\circ\text{C}$ , a średnie roczne opady wynoszą 700 mm. Na wysokości 600–800 m n.p.m. średnie opady wynoszą 820–840 mm, a powyżej 800 m maksymalna temperatura  $4,5^\circ\text{C}$  przy średnich opadach 1100 mm [12]. Rudawy Janowickie formują wyniesiony masyw hydrogeologiczny zbudowany ze spękanych skał metamorficznych. Pokrycie masywu stanowią dość cienkie pozostałości wietrzenia i aluwialne osady w dolinach rzek [57][28]. Wietrzenie minerałów wskutek utleniania złóż siarczkowych (głównie  $\text{FeS}_2$ ) powoduje obniżenie pH wód do wartości nawet poniżej 3 i wzmacnia wzrost stężenia jonów żelaza ( $\text{Fe}^{2+}$ ) i jonów siarczanowych (VI) ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), co głównie zależy jest od poziomu głębokości wód [24].

W ostatnim trzydziestoleciu Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy podejmował trzykrotnie prace badawcze dotyczące składowisk przemysłowych i hałd w okolicach miejscowości Wieściszowice. Badania prowadzono pod aspektem środowiskowym, surowcowym i pod względem gospodarczego wykorzystania składowanych tam odpadów. Badaną hałdę oznaczono jako obiekt nr 059 Wieściszowice w Geobazie HALDY, prowadzonej przez PIG-PIB. We wspomnianej bazie znajduje się 450 obiektów powiązanych z sudeckim górnictwem i przemysłem przetwórczym węgla kamiennego i rud metali. Zwałowisko jest łatwo zauważalne ze względu na żółtawe zabarwienie. Ponadto widoczne jest wymywanie materiału skalnego z hałdy przez spływającą wodę. Dotychczas Regionalna Dyrekcja Ochrony Środowiska we Wrocławiu nie otrzymała informacji na temat potencjalnego niebezpieczeństwa, pomimo informacji o występujących na omawianym terenie odpadów z przeróbki rud siarczkowych powodujących samoczynne zakwaszenie środowiska w czasie składowania oraz odpadów pochodzących z wydobycia rud metali [45].

## 2.2. Pobór prób kwaśnych odcieków

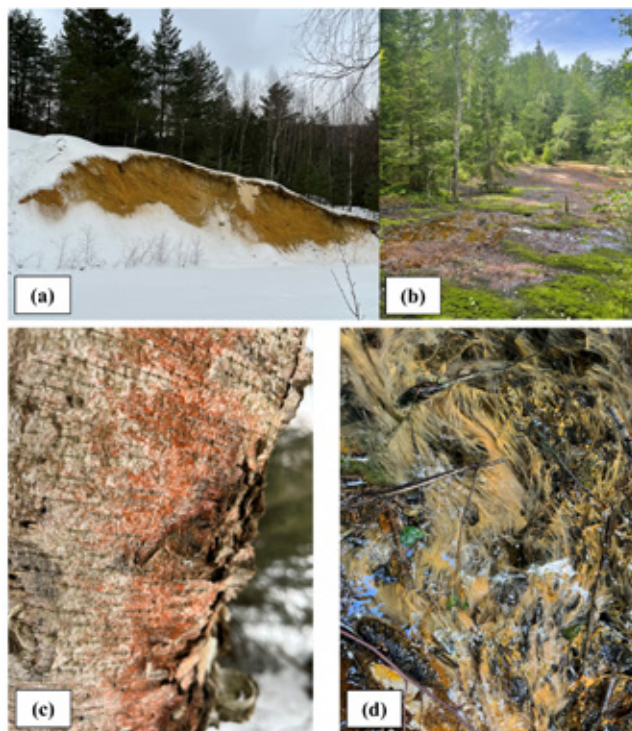
Miejscem poboru prób była hałda pokopalniana nieopodal wsi Wieściszowice (Sudety południowo-zachodnie, woj. dolnośląskie; współrzędne: (50.8319331, 15.9731387)). Hałda znajduje się na terenie opuszczonej kopalni siarczków, gdzie eksploatowano złoża pirytu, z łupków (rys. 4). Na miejscu przeprowadzono ogólne oględziny terenu oraz wykonano dokumentację zdjęciową, na której wyraźnie wskazano wygląd hałdy oraz odcieku wydobywającego się spod niej (rys. 5). Próbkę do dalszych analiz pobrano w miesiącu zimowym (lutym) w pięciu wybranych miejscach, tj. od punktu najdalej położonego od źródła ujścia odcieku spod hałdy do samego ujścia (oznaczone dalej jako M1-M5). Poboru kwaśnego odcieku dokonano sterylnie za pomocą filtrów strzykawkowych PTFE (wielkość porów  $0,22\mu\text{m}$ ) oraz zakwaszono kwasem azotowym  $\text{HNO}_3$  celem oznaczenia zawartości metali w nich zawartych metodą spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie (ICP-

-OES; Agilent 720). Odciek do pasażu glonów pobrano za pomocą sterylnych systemów do filtracji próżniowej wyposażonych w membranę PES o wielkości porów  $0,22\mu\text{m}$ . Próby przewożono w niskiej temperaturze, w lodzie.



Rys. 4. Miejsce pobierania próbek z hałdy oraz odcieku kwaśnego. Czerwona linia wskazuje hałdę, czerwona strzałka – kierunek odcieku [24], zmodyfikowane

Fig. 4. Sampling place of sampling from the heap and acidic leachate. The red line indicates the heap, the red arrow – the direction of the leachate [24], modified



Rys. 5. Zdjęcia poglądowe przedstawiające: (a) hałdę, (b) miejsce odcieku, (c) zaczerwienie kory drzew przy odcieku, (d) biofilmy w postaci snotytów w odcieku kwaśnym. Archiwum własne: Ewa Borowska.

Fig. 5. Illustrative photos showing: (a) the heap, (b) the leachate site, (c) redness of tree bark near the leachate, (d) biofilms in the form of snotites in the acidic leachate. Credit: Ewa Borowska.

W pobranych próbach odcieków dokonano na miejscu pomiaru podstawowych parametrów, tj. temperatury otoczenia i odcieków, pH, przewodności oraz potencjału redoks (multimetr Elmetron CPC-411, elektrody Hydromet). Ponadto w próbce odcieku z miejsca M5 (ujście odcieku spod hałdy) dokonano oznaczenia składu chemicznego, tj. zawartości azotynów, azotanów, fosforanów, jonu amonowego, amoniaku, żelaza, miedzi, niklu, cynku i srebra przy użyciu testów kuwetowych (WTW i Hach) i spektrometru UV-VIS (Thermo Scientific i Hach). W tej próbce wody kopalnianej oznaczono także siarczany i krzemionkę. Do oznaczenia siarczanów posłużono się metodą strącania siarczanu baru z wykorzystaniem kwasu chlorowodorowego i chlorku baru, a krzemionkę oznaczono metodą z wykorzystaniem kwasu nadchlorowego. W próbach z miejsc M2, M3 i M5 określono stężenia metali złota, srebra, arsenu, kobaltu, miedzi, litu, niklu, wanu i cynku metodą ICP-OES, przy czym roztwory do oznaczenia Ag i Au zatężono wykorzystując roztwór wody królewskiej (mieszanka stężonego kwasu solnego i azotowego w stosunku objętościowym 3:1 w przypadku oznaczania Au i w stosunku 1:3 do oznaczenia Ag) celem poprawy detekcji tych pierwiastków zastosowaną metodą ICP.

### 2.3. Hodowla mikroglonów *C. merolae* i *G. sulphuraria*

*Cyanidioschyzon merolae* 10D (szczep NIES-3377; Kolekcja NIES, Japonia) oraz *Galdieria sulphuraria* (szczep 002; Kolekcja glonów (ACUF), Włochy) zostały zastosowane do odzysku metali z kwaśnej wody kopalnianej. Oba szczepy hodowano w warunkach oświetlenia w cyklu dzień/noc (16h w oświetleniu/8h w ciemności), w barwie świetlnej 4000K i intensywności oświetlenia ~ 50  $\mu\text{mol fotonów m}^{-2}\text{s}^{-1}$  (świetlówki PHILIPS PL-S 11W 840). Do hodowli zastosowano pożywkę Allen 2: 52,24 mL  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 5,4 mL  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 2 mL  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 1,4 mL  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 985 mL ultraczystej wody, 1 mL A1 – pierwiastki śladowe, 4 mL A2 – Fe. Wartość pH do 2,5 ustalono za pomocą  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Minoda i in., 2004). Hodowle prowadzono w sterylnych kolbach Erlenmeyera z gazoprzepuszczalnymi korkami celulozowymi, a inokulum glonów do doświadczenia zostało przygotowane do odpowiedniej gęstości optycznej  $\text{OD}_{750\text{nm}}$  mierzonej spektrofotometrem UV/VIS (DR6000, Hach) do 1,050 (*C. merolae*), pH = 2,30 i 1,273 (*G. sulphuraria*), pH = 2,21. Hodowle prowadzono w temperaturze  $35^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , z przepływem powietrza ( $\text{CO}_2$  z powietrza).

### 2.4. Eksperymenty odzyskiwania metali z odcieków

Do momentu pasażu glonów na odciek kwaśny, pobrane próby przechowywano w lodówce w temperaturze ~  $5^\circ\text{C}$ , bez wcześniejszego dostępu powietrza ze względu na proces utleniania żelaza. Następnego dnia od pobrania prób, przepasażowano glony na odciek ze stacji nr 5 (M5 – bezpośredni wyciek spod hałdy), w stosunku 25mL hodowli *C. merolae* : 25mL odcieku kwaśnego oraz 25mL hodowli *G. sulphuraria* : 25mL odcieku kwaśnego. Próby wstawiono do komory hodowlanej. Pierwszy próbkę roztworu na pomiar zawartości metali Co, Cu, Li, Ni i Zn metodą ICP-OES pobrano po 48 h, następnie w 10 i 20 dniu eksperymentu. Efektywność procesu określono w procentowych stopniach odzysku przy uwzględnieniu stężeń metali w roztworze wyjściowym (odcieku kopalnianym). W 20 dniu eksperyment został zakończony – próby zwirowano, wysuszone i biomasę przekazano do oznaczenia za pomocą metody ICP-OES w celu określenia stopni odzysku badanych metali do biomasy. W tabeli 1 zestawiono pomiary OD oraz pH służące do weryfikacji wzrostu i zmian pH hodowli.

## 3. Wyniki i dyskusja

Na miejscu dokonano wstępnych oględzin badanego terenu badanego oraz punktów poboru prób z hałdy (rys. 5 a, b) oraz wydobywającego się spod niej odcieku. Ponadto, zaobserwowano

Tabela 1. Zestawienie pomiarów parametrów OD i pH hodowli mikroglonów *G. sulphuraria* i *C. merolae*

Table 1. Summary of the OD and pH measurements of the *G. sulphuraria* and *C. merolae* microalgae culture

START		
Gatunek	$\text{OD}_{750\text{nm}}$	pH
<i>C. merolae</i>	1,050	2,30
<i>G. sulphuraria</i>	1,273	2,21
10 DZIEŃ		
<i>C. merolae</i>	1,113	2,15
<i>G. sulphuraria</i>	1,320	2,11
20 DZIEŃ		
<i>C. merolae</i>	1,227	2,53
<i>G. sulphuraria</i>	1,366	2,42

zmiany roślinności, w tym na drzewach w postaci rdzawego koloru na korze, co może sugerować wpływ wysokiego stężenia żelaza (rys. 5 c). W odcieku zaobserwowano także, charakterystyczne biofilmy, uformowane przez mikroorganizmy w postaci snotytyw, charakterystyczne dla kwaśnych odcieków z dużą zawartością żelaza i innych metali.

### 3.1. Parametry oraz skład ilościowo-jakościowy pobranych prób kwaśnych wód kopalnianych (AMD)

W pobranych próbkach odcieków z miejsca poboru M1-M5 dokonano pomiarów podstawowych parametrów wody (tab. 2), na podstawie których stwierdzono, że są one zależne od umiejscowienia punktu pobierania prób. W miejscu M1, czyli najniższej od źródła wypływu odcieku spod hałdy, wartości pH i temperatury odcieku są najniższe w porównaniu do pozostałych prób (odpowiednio, 2.80 i  $0.1^\circ\text{C}$ ) przy stałej temperaturze otoczenia  $-0,5^\circ\text{C}$ . Wraz ze zmianą miejsc poboru w kierunku punktu położonego bliżej wypływu odcieku – M3, wartość pH oraz temperatury wzrasta odpowiednio do wartości 3.03 i  $8.8^\circ\text{C}$ . W punkcie M4 i M5 (ujście odcieku) odnotowano nieznaczny spadek temperatury do  $8.3^\circ\text{C}$  i  $8.1^\circ\text{C}$ , przy czym pH w miejscu M4 było niezmiennie względem M3, a w M5 wynosiło 2.96. Przewodność jest najwyższa w punkcie M1 i wynosi 301 mS. Najniższy odczyn odnotowano dla punktu M2 – 230 mS. W miejscu wypływu odcieku spod hałdy (M5) przewodność wynosiła 273 mS. Z kolei potencjał redoks w tym punkcie był znacząco wyższy niż w pozostałych miejscach poboru (2112 mV, por. M1 – 186.3), co świadczy o największej aktywności elektronów w tym punkcie (indywidua chemiczne utleniają się lub redukują i dalej są wmywane do kolejnych miejsc poboru).

Tabela 2. Podstawowe parametry kwaśnych wód kopalnianych w miejscach poboru M1-M5

Table 2. Basic parameters of acid mine drainage at sampling places M1-M5

Próba	M1	M2	M3	M4	M5
Temperatura otoczenia, $^\circ\text{C}$			0.5		
pH	2.80	2.86	3.03	3.03	2.96
Temperatura odcieku, $^\circ\text{C}$	0.1	0.2	8.8	8.3	8.1
Przewodność, mS	301	230	296	290	273
Potencjał redoks, mV	186.3	166.5	178.8	134.3	2112

W odcieku z miejsca poboru M5 (źródło – ujście odcieku spod hałdy) dokonano także oznaczenia składu chemicznego za pomocą spektrometrii UV-VIS (tabela 3).

Tabela 3. Skład chemiczny odcieku z miejsca poboru M5 (źródło wpływu spod hałdy).

Table 3. Chemical composition of the leachate from sampling place M5 (source of outflow under the heap).

Parametr	Próba	M5
Azotyny (NO <sub>2</sub> ), mg/L		545
Azotany (NO <sub>3</sub> ), mg/L		poniżej 0.14
Fosforany (PO <sub>4</sub> ), mg/L		0.73
Jon amonowy (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ), mg/L		1.4
Amoniak (NH <sub>3</sub> ), mg/L		1.3
Siarczany (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ), mg/L		2094
Krzemionka (SiO <sub>2</sub> ), mg/L		32
Żelazo, mg/L		1.09
Miedź, mg/L		5.1
Nikiel, mg/L		0.746
Cynk, mg/L		0.806
Srebro, mg/L		0.41

Wykazano, że w badanej próbce są obecne podstawowe składniki – azotyny, amoniak, jony amonowe, siarczany oraz krzemionka. Ponadto określono, że w odcieku zawarte są również metale strategiczne takie jak miedź i nikiel, krytyczne – kobalt, szlachetne – srebro oraz cynk, a więc surowce niezbędne dla kluczowych technologii europejskiej i światowej gospodarki. Z tego powodu zdecydowano o dokładniejszym oznaczeniu stężeń tych metali metodą ICP-OES. Pomiarów rozszerzono również o inne metale wpisane na listę surowców krytycznych UE [16] – arsen i wanad, a także złoto (tab. 4).

Tabela 4. Oznaczenie zawartości metali w próbkach wód kopalnianych z miejsc poboru M2, M3 i M5

Table 4. Determination of metal content in mine drainage from sample places M2, M3 and M5

Metal	Próba	M2	M3	M5
		stężenie, mg/kg		
Ag		<0.11*	<0.11*	<0.11* / 0.0048**
Au		<1.0*	<1.0*	<1.0* / <1.0**,**
As		<4.2*	<4.2*	<4.2*
Co		0.319	0.680	0.264
Cu		1.11	1.02	1.01
Li		0.052	0.049	0.050
Ni		0.215	0.189	0.189
V		<0.10*	0.0024	0.0018
Zn		0.538	0.455	0.454

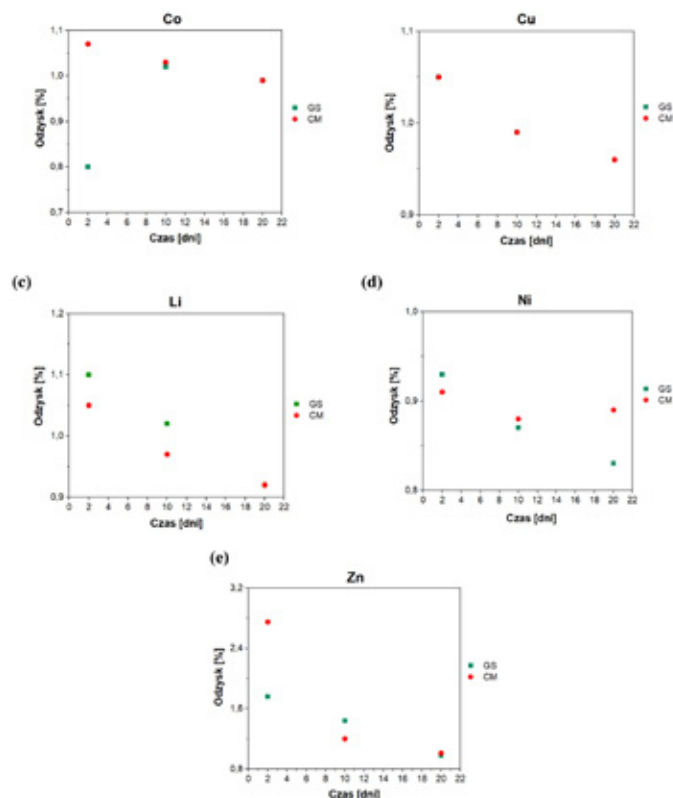
Objaśnienia: \* – poniżej poziomu detekcji, \*\* – wartość po zateżeniu roztworu

Wyniki analizy ICP-OES wykazały, że w badanych odciekach z trzech punktów poboru – M2, M3 i M5 wykryto obecność Co, Cu, Li, Ni i Zn. Ponadto w próbce odcieku z miejsca M5 określono zawartość srebra – w pozostałych punktach poboru stężenia tego

pierwiastka były poniżej poziomu detekcji, przy czym w tych próbach nie wykonywano dodatkowego powtórzenia oznaczenia z odpowiednio zateżonych roztworów. W próbach odcieków z miejsc M2 i M5 wykazano również obecność wanadu. Z kolei w przypadku arsenu we wszystkich trzech poborach stężenia okazały się być poniżej poziomu wykrywalności zastosowanej metody oznaczenia. Nie oznacza to jednak, że metale te nie występują w badanych odciekach, ponieważ brak wykrywalności może być związany z zakresem metody ICP-OES i wymaga powtórzenia analizy pod tym kątem z zastosowaniem spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS) stosowanej do szczegółowej analizy pierwiastków śladowych.

### 3.2. Stopnie odzysku metali z badanych kwaśnych wód kopalnianych

We wszystkich roztworach uzyskanych po biologicznym odzyskiwaniu Co, Cu, Li, Ni i Zn z wykorzystaniem mikroglonów czerwonych – *G. sulphuraria* i *C. merolae* wykazano obecność badanych metali już w ciągu pierwszych 2 dni trwania eksperymentów (rys. 6 a-e). Najwyższy stopień odzysku kobaltu (rys. 6 a) dla prób z wykorzystaniem *G. sulphuraria* otrzymano w 10 dniu procesu (1.0%), a dla prób z *C. merolae* – w 2 dniu eksperymentów (1.1%). Z kolei w przypadku miedzi (rys. 6 b) uzyskano zbliżone wyniki dla obu serii eksperymentów, przy czym najwyższy odzysk odnotowano w 2 dniu (1.1% zarówno dla *G. sulphuraria*, jak i *C. merolae*). Najlepszą efektywność odzyskiwania litu, niklu i cynku (rys. 6 c-e) uzyskano również w początkowej fazie eksperymentu, tj. w 2 dniu procesu biologicznego, zarówno dla prób z wykorzystaniem *G. sulphuraria* (Li: 1.1%, Ni: 0.9%, Zn: 1.8%), jak i *C. merolae* (Li: 1.1%, Ni: 0.9%, Zn: 2.8%).



Rys. 6. Stopnie odzysku metali: (a) Co, (b) Cu, (c) Li, (d) Ni i (e) Zn z badanych odcieków do roztworu z zastosowaniem *G. sulphuraria* (GS) i *C. merolae* (CM)

Fig. 6. Recovery rates of metals: (a) Co, (b) Cu, (c) Li, (d) Ni and (e) Zn from the tested mine leachates into solution using *G. sulphuraria* (GS) and *C. merolae* (CM)

Ze względu na uzyskane niskie stopnie odzysku metali do roztworów, zbadano także potencjał biomasy w biosorpcji (tab. 5), celem potwierdzenia hipotezy, że metale podczas eksperymentów

były odzyskiwane nie tylko do roztworów wodnych ale i biomasy. Największy potencjał w tym kontekście potwierdzono poprzez gatunek *C. merolae*, który nie ma ściany komórkowej, co może sugerować szybszy i bardziej efektywny odzysk. W próbie tej odnotowano ponad sześciokrotnie większy odzysk dla kobaltu i prawie pięciokrotnie większy odzysk dla niklu (tab. 5), co oznacza, że w niskim pH glony te odzyskują większą ilość Co i Ni. Według [23], potencjał mikroglonów czerwonych z rzędu Cyanidiales, w stosunku do remediacji wód czy gleby z metali jest bardzo wysoki, gdyż poszczególne gatunki mają różne cechy wynikające z środowiska, w którym zamieszkują. Zastosowano zatem gatunki rosnące w różnych niszach ekologicznych, jak skały (endolitycznie) *G. sulphuraria*, czy w wodach kwaśnych tworząc biomasę – *C. merolae*. Ponadto za pomocą metody ICP-OES przetestowano nie tylko bezpośredni wyciek spod hałdy, ale także wodę kilka metrów dalej, w miejscu zaobserwowanych biofilmów bakteryjnych (rys. 5 d). Obserwowane snotyty mogą wpływać na ilość metali w odcieku, ze względu na przemiany geomikrobiologiczne. Planowane są dalsze prace badawcze, mające na celu zsekwencjonowanie i wyselekcjonowanie bakterii ekstremofilnych, w celu optymalizacji odzysku metali za ich pomocą w warunkach laboratoryjnych. Kwaśne wody kopalniane (AMD) to wyjątkowa nisza ekologiczna dla mikroorganizmów przystosowanych do niskiego pH i metali toksycznych. Mikroorganizmy te posiadają unikatowe cechy, ułatwiające przetworzenie i odzysk metali z większą efektywnością [21].

Tabela 5. Oznaczenie zawartości Co, Cu, Li, Ni i Zn odzyskanych z badanych kwaśnych wód kopalnianych do biomasy glonów *G. sulphuraria* (GS) i *C. merolae* (CM)  
Table 5. Determination of Co, Cu, Li, Ni and Zn content recovered from tested acid mine drainage into the biomass of *G. sulphuraria* (GS) and *C. merolae* (CM)

Próbka	Metal				
	Co	Cu	Li	Ni	Zn
stężenie, mg/kg					
<i>G. sulphuraria</i>	2.19	11.2	poniżej zakresu detekcji	2.21	148
<i>C. merolae</i>	14.0	11.1	12.4	9.64	180

Teren Wieściszowice jest jednym z wielu miejsc w Polsce, gdzie występują składowiska odpadów powydobywczych. Zgodnie z danymi jakie podaje Najwyższa Izba Kontroli, na terenie kraju zidentyfikowanych jest ponad 150 takich obiektów i jednym z głównych, negatywnych efektów powstawania odpadów wydobywczych jest wyłączenie obszarów zajętych na ich składowanie z wykorzystania społeczno-gospodarczego [37]. Przykładem takiego obszaru jest kopalnia „Wiśniówka” w okolicach Kielc w Górach Świętokrzyskich. Teren wyróżnia obecność dwóch stref mineralizacji pirytu, którego utlenianie generuje obecność kwaśnych odcieków kopalnianych. Naukowcy potwierdzili występowanie w badanych tam odciekach metali takich jak As (7.02–22.2 mg/L), Co (0.572–1.62 mg/L), Cr (0.368–0.954 mg/L), Cu (2.40–7.80 mg/L), Mn (0.706–1.60 mg/L), Zn (0.060–0.380 mg/L) i Ni (0.586–1.85 mg/L). Odczyn pH, podobnie jak w przypadku nieprzebadanych do tej pory odcieków dawnej kopalni pirytu w Wieściszowicach, wskazuje wartość poniżej 4, co jest charakterystyczne dla tego typu środowisk [32]. Innym przykładem są jeziora znajdujące się w Łuku Mużakowa w zachodniej części Polski, w pobliżu granicy z Niemcami w województwie lubuskim. Jeziora pochodzenia antropogenicznego są pozostałością po eksploatacji węgla brunatnego. Skład chemiczny wód tych jezior wynika głównie z intensywnego wietrzenia pirytu, który występuje w skałach brunatnych, tworzących wały zbiorników [25]. Podobnie jak w kwaśnych odciekach w Wieściszowicach w jeziorach w Łuku Mużakowa potwierdzono obecność jonów NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (0,01-0,06 mg/L), NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (0,01-0,07 mg/L), NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (0,08-1,59 mg/L), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (12,09-444,02 mg/L) oraz Fe<sup>3+</sup> (0,13-86,97 mg/L) [41]. Ponadto, charakterystycznym pod względem występowania zakwaszo-

nych odcieków w Polsce jest obszar Gór Izerskich, gdzie znajdują się jedne z największych torfowisk. Naukowcy wykazali, że pH odcieków wynosi od 3,9 do 4,1, podobnie jak w przypadku przebadanych odcieków w Wieściszowicach. Inną wspólną cechą badanych terenów jest obecność metali takich jak Cu (3,9–24 mg/kg), Fe (320–8530 mg/kg) i Zn (31–120 mg/kg) [48]. Kolejnym przykładem występowania metali ciężkich w składowiskach pokopalnianych jest kopalnia węgla brunatnego Bełchatów, które charakteryzuje się znaczną wilgotnością i zawartością popiołu. Na tym obszarze również została potwierdzona obecność metali, tj. Cr (48,2-157 mg/kg), Co (11,9-30,6 mg/kg), Ni (34,1-74 mg/kg), Cu (29,2-55,1 mg/kg), Zn (66,6-393,5 mg/kg), As (9,4-95,5 mg/kg) i Pb (17,9-127 mg/kg) [13]. Ponadto, interesującym obszarem na terenie Polski, gdzie występują odpady wydobywcze z przemysłu miedziowego, jest też Żelazny Most – największe w Europie składowisko odpadów poflotacyjnych, które stanowi element ciągu technologicznego produkcji miedzi. W próbkach odcieków poflotacyjnych zidentyfikowano obecność Cu (4,89 mg/L), Pb (12,10 mg/L), Ni (0,45 mg/L), Cr (0,25 mg/L), Zn (1,56 mg/L) i Mn (1,82 mg/L)[2]. Z kolei duże stężenia arsenu wykryto na terenie objętym dawnym górnictwem i przeróbką rud w Radzimowicach (woj. dolnośląskie), gdzie badano próbki osadów dennych cieku Olszanka, w których maksymalne stężenie As wynosiło 5170 mg/kg [27].

#### 4. Podsumowanie

Stale rozwijający się postęp technologiczny determinuje zapotrzebowanie na różnego rodzaju surowce, szczególnie metale krytyczne i strategiczne, niezbędne w najważniejszych sprzętach użytku codziennego i technologiach przemysłowych. Konieczność zapewnienia ciągłych dostaw tego typu surowców wpływa na wyczerpywanie ich naturalnych zasobów i determinuje konieczność poszukiwania alternatywnych rozwiązań. Obecnie najczęściej dyskutowane jest przetwarzanie odpadów polimetalicznych w celu odzysku metali w nich zawartych i wprowadzenia ich do powtórnego obiegu w postaci surowców wtórnych, zastępując tym samym zasoby naturalne. Niemniej jednak, nie tylko odpady różnego rodzaju produktów stanowią źródło surowców krytycznych i strategicznych. W niniejszej publikacji przedstawiono, że alternatywnym zasobem metali mogą być kwaśne wody kopalniane. Wykazano, że przebadane odcieki, stanowiące pozostałość po dawnych wyrobiskach wydobywania pirytu w miejscowości Wieściszowice, stanowią naturalne źródło poszukiwanych surowców metalicznych, takich jak kobalt, miedź, lit, nikiel, cynk, srebro czy wanad. Ponadto w badanych roztworach potencjalnie mogą znajdować się również śladowe ilości złota i arsenu, których stężenia nie zostały dokładnie określone, ze względu na ograniczenia metody ICP-OES (zakres detekcji jest zbyt wysoki dla pierwiastków śladowych). Większość ze stosowanych obecnie technologii odzysku metali z takich źródeł, wykorzystuje w tym celu metody chemiczne lub chemiczno-fizyczne. Jedną z lepszych alternatyw jest bioremediacja, w tym fikoremediacja oparta na mikroglonach i makroglonach. Do badań, których rezultaty przedstawiono w publikacji, użyto dwóch gatunków mikroglonów ekstremofilnych (*Cyanidioschyzon merolae* i *Galdieria sulphuraria*) z terenów wulkanicznych, mających naturalne predyspozycje do odzysku metali. Gatunki zastosowane do odzyskania surowców metalicznych z odcieków pokopalnianych zostały w tym kontekście wykorzystane po raz pierwszy, co stanowi nowość naukową w literaturze przedmiotu i zarazem określa zasadność prowadzenia dalszych badań w tym zakresie. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów potwierdzają, iż zastosowane mikroorganizmy mają znaczny potencjał do odzysku metali z kwaśnych wód kopalnianych, zarówno biotransformując (przetwarzając) metale, jak i magazynując je do biomasy. Wykazano, iż gatunek *C. merolae*, niemający ściany komórkowej, ma potencjał do szyb-

szego odzysku w stosunku do gatunku posiadającego ścianę komórkową – *G. sulphuraria*. Można zatem wnioskować, że udowodniony potencjał surowcowy odpadów powydobywczych, w postaci naturalnych odcieków pokopalnianych, może stanowić atrakcyjną alternatywę do pozyskiwania metali, w stosunku do standardowego recyklingu odpadów polimetalicznych, takich jak np. zużyte sprzęty elektroniczne czy baterie. Tym samym wykorzystanie tego typu odcieków może przyczynić się do stworzenia nowych, innowacyjnych systemów odzysku surowców. Należy jednak podkreślić, że tworzone systemy odzyskiwania metali powinny być nie tylko korzystne ekonomicznie i efektywne względem stopnia odzysku, ale i charakteryzować się znacznie mniejszym wpływem na środowisko naturalne niż konwencjonalnie stosowane w gospodarce odpadami metody termiczne i chemiczne. W myśl najnowszych koncepcji ekologicznych i rozwiązań formalno-prawnych oraz zasad zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym, wpisuje się wykorzystanie metod biologicznych z zastosowaniem mikroorganizmów ekstremofilnych, których przykładem są omawiane w niniejszym artykule mikroglony czerwone – *Cyanidioschyzon merolae* i *Galdieria sulphuraria* mające duży potencjał w odzysku metali, co wykazano w omówionych eksperymentach laboratoryjnych. Wykorzystanie procesów bioremediacji jest podstawą do stworzenia kompleksowego i jednocześnie bezpiecznego dla środowiska naturalnego systemu odzysku z wód kopalnianych, co pozwoli na dodatkowe pozyskanie metalicznych surowców krytycznych i strategicznych wykorzystywanych w kluczowych technologiach światowego przemysłu. ■

## LITERATURA

- [1] Adetunji, Adegoke Isiaka, Paul Johan Oberholster, Mariana Erasmus. „Bioleaching of Metals from E-Waste Using Microorganisms: A Review”. *Minerals* 13(6) (2023): 828. <https://doi.org/10.3390/min13060828>.
- [2] Andrusikiewicz, W. „Research on Purification Effect of Saline Mine Water from the Mines KGHM ‘Polska Miedź’ S.A.” *Inżynieria Mineralna*, 15(2) (2014): 245–49.
- [3] Ankit, Kuldeep Baudh, John Korstad. „Phycoremediation: Use of Algae to Sequester Heavy Metals”. *Hydrobiology* 1(3) (2022): 288–303. <https://doi.org/10.3390/hydrobiology1030021>.
- [4] Apramatha, Made Sandra, Astri Rinanti, Ratnaningsih Ratnaningsih, Astari Minarti, Sarah Aphirta, Lutfia Rahmiyati, Sheilla Megagupita Putri Marendra, Thalia Sunaryo. „Acid Mine Drainage Neutralization Effort in Mud Media by *Lactobacillus Casei* Bacteria and *Dekkera Bruxellensis* Fungi”. *Journal of Ecological Engineering* 24(8) (2023): 277–86. <https://doi.org/10.12911/22998993/166556>.
- [5] Bao, Zhongwen, Carol J. Ptacek, i David W. Blowes. „Extracting resources from abandoned mines”. *Science* 381(6659) (2023): 731–32. <https://doi.org/10.1126/science.abn5962>.
- [6] Brahim, Raoua Ben, Hasna Ellouzi, Khaoula Fouzai, Nedra Asses, Mohammed Neffati, Jean Marc Sabatier, Philippe Bulet, Imed Regaya. „Optimized Chemical Extraction Methods of Antimicrobial Peptides from Roots and Leaves of Extremophilic Plants: *Anthyllis Sericea* and *Astragalus Armatus* Collected from the Tunisian Desert”. *Antibiotics* 11(10) (2022): 1302. <https://doi.org/10.3390/antibiotics11101302>.
- [7] Bryan, Christopher George, Susan Therese Largier Harrison. „Microbial Ecology of Bioheaps, Stirred Tanks, and Mine Wastes”. W: *Biomining Technologies: Extracting and Recovering Metals from Ores and Wastes*, red. David Barrie Johnson, Christopher George Bryan, Michael Schlömann, Francisco Figueroa Roberto, 133–49. Cham: Springer International Publishing, 2023. [https://doi.org/10.1007/978-3-031-05382-5\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-031-05382-5_7).
- [8] C.m.g, Abiahu, V. I. Fagorite, I. C. Oli. „Mine waste: sources, problems and mitigations” *EPH – International Journal of Applied Science* 5(3) (2019): 1–7. <https://doi.org/10.53555/eijas.v5i3.112>.
- [9] Carrara, Samuel, Silvia Bobba, Darina Blagoeva, Patricia Alves Dias, Alessandro Cavalli, Konstantinos Georgitzikis, Milan Grohol, i in. „Supply Chain Analysis and Material Demand Forecast in Strategic Technologies and Sectors in the EU – A Foresight Study”. JRC Publications Repository, 2023. <https://doi.org/10.2760/386650>.
- [10] Chudy, Krzysztof, Magdalena Worsa-Kozak, Agnieszka Wójcik, Christian Wolkersdorfer, Wojciech Drzewicki, Dominika Konsencjus, Danuta Szyszka. „Chemical variations in mine water of abandoned pyrite mines exemplified by the Colorful Lakes in Wieściszowice, Sudetes Mountains, Poland”. *Journal of Hydrology: Regional Studies* 38 (2021): 100974. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2021.100974>.
- [11] Chugh, Mohita, Lakhman Kumar, Maulin P Shah, Navneeta Bharadvaja. „Algal Bioremediation of heavy metals: An insight into removal mechanisms, recovery of by-products, challenges, and future opportunities”. *Energy Nexus* 7 (2022): 100129. <https://doi.org/10.1016/j.nexus.2022.100129>.
- [12] Costa, Maria R., Henryk Marszałek, Eduardo Ferreira da Silva, Agata Mickiewicz, Mirosław Wąsik, Carla Candeias. „Temporal Fluctuations in Water Contamination from Abandoned Pyrite Wieściszowice Mine (Western Sudetes, Poland)”. *Environmental Geochemistry and Health* 43(8) (2021): 3115–32. <https://doi.org/10.1007/s10653-021-00809-1>.
- [13] Czech, T., A. Marchewicz, A. T. Sobczyk, A. Krupa, A. Jaworek, Ł. Śliwiński, D. Rosiak. „Heavy metals partitioning in fly ashes between various stages of electrostatic precipitator after combustion of different types of coal”. *Process Safety and Environmental Protection* 133 (2020): 18–31. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.033>.
- [14] Duchnowska, Magdalena. „Mining-Induced Anthropogenic Transformations of the Wielka Kopa Massif—Case Study of Rudawy Janowickie, the Sudetes”. *Sustainability* 14(2) (2022): 874. <https://doi.org/10.3390/su14020874>.
- [15] Dutta, Deblina, Rahul Rautela, Lohit Kumar Srinivas Gujjala, Debajyoti Kundu, Pooja Sharma, Mamta Tembhare, Sunil Kumar. „A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective”. *Science of The Total Environment* 859 (2023): 160391. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160391>.
- [16] European Commission, 2023. Study on the Critical Raw Materials for the EU 2023. <https://ec.europa.eu/renditions/native> (dostęp: 10.09.2023).
- [17] Fernández-López, Maikel Gilberto, Ramón Alberto Batista-García, Elva Teresa Aréchiga-Carvajal. „Alkaliphilic/Alkali-Tolerant Fungi: Molecular, Biochemical, and Biotechnological Aspects”. *Journal of Fungi* 9(6) (2023): 652. <https://doi.org/10.3390/jof9060652>.
- [18] Gao, Shao-jun, Wei-feng Liu, Dong-ju Fu, Xu-guang Liu. „Research progress on recovering the components of spent Li-ion batteries”. *New Carbon Materials* 37(3) (2022): 435–60. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(22\)60605-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(22)60605-X).
- [19] Gross, Wolfgang, Jan Küver, Gilbert Tischendorf, Nicolas Bouchaala, Wilhelm Büsch. „Cryptoendolithic growth of the red alga *Galdieria sulphuraria* in volcanic areas”. *European Journal of Phycology* 33(1) (1998): 25–31. <https://doi.org/10.1080/09670269810001736503>.
- [20] Hagelūken, Christian, Daniel Goldmann. „Recycling and Circular Economy-towards a Closed Loop for Metals in Emerging Clean Technologies”. *Mineral Economics* 35(3) (2022): 539–62. <https://doi.org/10.1007/s13563-022-00319-1>.
- [21] Huang, Li-Nan, Jia-Liang Kuang, Wen-Sheng Shu. „Microbial Ecology and Evolution in the Acid Mine Drainage Model System”. *Trends in Microbiology* 24(7) (2016): 581–93. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2016.03.004>.
- [22] JRC Publications Repository, 2023. Supply chain analysis and material demand forecast in strategic technologies and sectors in the EU – A foresight study. <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC132889> (dostęp: 10.09.2023).
- [23] Kharel, Hari Lal, Ina Shrestha, Melissa Tan, Mohammad Nikookar, Negar Saraei, Thinesh Selvaratnam. „Cyanidiales-Based Bioremediation of Heavy Metals”. *BioTech* 12(2) (2023): 29. <https://doi.org/10.3390/biotech12020029>.
- [24] Konsencjus, Dominika, Krzysztof Chudy, Magdalena Worsa-Kozak. „Zmienność stężenia żelaza i siarczanów w profilach pionowych Kolorowych Jeziorok w Wieściszowicach (Rudawy Janowickie) – wyniki. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 451 (2012): 145–52.
- [25] Labus, Krzysztof, Sylwia Lutyńska. „Kinetic Models of AMD in the Area of Post-mining Lakes in the Eastern Part of Muskau Arch”. *Procedia Earth and Planetary Science, 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15, 17* (2017): 948–51. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2017.01.033>.
- [26] Lawrence, Susan, Peter Davies, Greg Hil, Ian Rutherford, James Grove, Jodi Turnbull, Ewen Silvester, Francesco Colombi, Mark Macklin. „Cha-



- acterising Mine Wastes as Archaeological Landscapes". *Geoarchaeology* 38(4) (2023): 389–405. <https://doi.org/10.1002/gea.21958>.
- [27] Lewińska, Karolina, Agata Duczmal-Czernikiewicz, Anna Karczewska, Agnieszka Dradrach, Muhammad Iqbal. „Arsenic Forms in Soils of Various Settings in the Historical Ore Mining and Processing Site of Radzimowice, Western Sudetes". *Minerals* 11(5) (2021): 491. <https://doi.org/10.3390/min11050491>.
- [28] Liber-Makowska, Elzbieta, Barbara Kielczawa. „Modelling of Selected Hydrodynamic and Hydrochemical Parameters of a Geothermal Water System: An Example of Cieplie Therapeutic Waters". *Environmental Earth Sciences* 79(12) (2020): 289. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-08947-y>.
- [29] Manikandan, S., D. Inbakandan, C. Valli Nachiyar, S. Karthick Raja Namavayam. „Towards sustainable metal recovery from e-waste: A mini review". *Sustainable Chemistry for the Environment* 2 (2023): 100001. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2023.100001>.
- [30] Marchetto, Francesca, Sergio Santaefemia, Magdalena Lebedzińska-Arciszewska, Małgorzata A. Śliwińska, Magdalena Pich, Eliza Kurek, Aleksandra Naziębło, i in. „Molecular Mechanisms of Heavy Metal Adaptation of an Extremophilic Red Alga Cyanidioschyzon Merolae". *bioRxiv* (2023). <https://doi.org/10.1101/2023.02.24.529964>.
- [31] Mickiewicz, Agata, Henryk Marszałek. „Groundwater Geochemical Evolution under the Influence of Polymetallic Deposit in Czarnów (Western Sudetes, SW Poland)". *Environmental Earth Sciences* 75(6) (2016): 464. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4974-6>.
- [32] Migaszewski, Zdzisław M., Agnieszka Gałuszka, Sabina Dołęgowska. „Extreme Enrichment of Arsenic and Rare Earth Elements in Acid Mine Drainage: Case Study of Wiśniówka Mining Area (South-Central Poland)". *Environmental Pollution* 244 (2019): 898–906. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.106>.
- [33] Migaszewski, Zdzisław M., Agnieszka Gałuszka, Sabina Dołęgowska. „Arsenic in the Wiśniówka acid mine drainage area (south-central Poland) – Mineralogy, hydrogeochemistry, remediation". *Chemical Geology* 493 (2018): 491–503. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.027>.
- [34] Minoda, Ayumi, Rei Sakagami, Fumi Yagisawa, Tsuneyoshi Kuroiwa, i Kan Tanaka. „Improvement of Culture Conditions and Evidence for Nuclear Transformation by Homologous Recombination in a Red Alga, Cyanidioschyzon merolae 10D". *Plant and Cell Physiology* 45(6) (2004): 667–71. <https://doi.org/10.1093/pcp/pch087>.
- [35] Mishra, Gautam, Rohit Jha, Arunabh Meshram, Kamalesh K. Singh. „A review on recycling of lithium-ion batteries to recover critical metals". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(6) (2022): 108534. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108534>.
- [36] Moosakazemi, Farhad, Sina Ghassa, Mohammad Jafari, Saeed Chehreh Chelgani. „Biorecovery for Recovery of Metals from Spent Batteries – A Review". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* (2022): 1–11. <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2095376>.
- [37] Najwyższa Izba Kontroli, 2018. Zabezpieczenie i zagospodarowanie zwalówisk pogórnich. <https://www.nik.gov.pl/plik/id,19973,vp,22593.pdf> (dostęp: 10.09.2023).
- [38] Najwyższa Izba Kontroli, 2019. Haldy górnicze – ukryć trudno, a i pozbyć się niełatwo. <https://www.nik.gov.pl/aktualnosci/haldy-gornicze-ukryc-trudno-a-i-pozbyc-sie-nielatwo.html?fbclid=IwAR3PtUH3IYy-NuahFzUSMnL7zX8cEhNWF6pAiT37M7hIDfvh03qwhzumSw> (dostęp: 10.09.2023).
- [39] Nkongolo, K. K., G. Spiers, P. Beckett, R. Narendrula-Kotha. „Inside old reclaimed mine tailings in Northern Ontario, Canada: A microbial perspective". *Ecological Genetics and Genomics* 23 (2022): 100118. <https://doi.org/10.1016/j.egg.2022.100118>.
- [40] Ollás, Manuel, José Miguel Nieto. „Background Conditions and Mining Pollution throughout History in the Río Tinto (SW Spain)". *Environments* 2(3) (2015): 295–316. <https://doi.org/10.3390/environments2030295>.
- [41] Oszkinis-Golon, Małgorzata, Marcin Frankowski, Andrzej Pukacz. „Macrophyte Diversity as a Response to Extreme Conditions in the Post-Mining Lakes of the Muskau Arch (West Poland)". *Water* 13(20) (2021): 2909. <https://doi.org/10.3390/w13202909>.
- [42] Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, 2018. Nowa baza danych o dolnośląskich haldach. <https://www.pgi.gov.pl/aktualnosci/display/10454-nowa-baza-danych-o-dolnoslaskich-haldach-2.html> (dostęp 10.09.2023).
- [43] Państwowy Instytut Geologiczny, 2023. Surowce chemiczne. Piryty. <http://surowce-chemiczne.pgi.gov.pl/pyryty-sudety.htm> (dostęp: 10.09.2023).
- [44] Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, 2023. Odpady wydobywcze i przemysłowe. <https://cbdportal.pgi.gov.pl/haldy/> (dostęp: 10.09.2023).
- [45] Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, 2023a. Surowce krytyczne w nowym rozporządzeniu i wykazie komisji europejskiej. <https://www.pgi.gov.pl/aktualnosci/display/14403-surowce-krytyczne-w-nowym-rozporzadzeniu-i-wykazie-komisji-europejskiej.html> (dostęp: 10.09.2023).
- [46] Parafiniuk, Jan, Rafał Siuda, Andrzej Borkowski. „Sulphate and Arsenate Minerals as Environmental Indicators in the Weathering Zones of Selected Ore Deposits, Western Sudetes, Poland". *Acta Geologica Polonica* 66(3) (2016): 493–508.
- [47] Patil, Ajay B., Rudolf P. W. J. Struis, Christian Ludwig. „Opportunities in Critical Rare Earth Metal Recycling Value Chains for Economic Growth with Sustainable Technological Innovations". *Circular Economy and Sustainability* 3(2) (2023): 1127–40. <https://doi.org/10.1007/s43615-022-00204-7>.
- [48] Pech, Paweł, Bronisław Wojtuń, Aleksandra Samecka-Cymerman, Ludmiła Polechońska, Alexander J. Kemper. „Metals in Plant Functional Types of Ombrotrophic Peatlands in the Sudetes (SW Poland)". *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 82(4) (2022): 506–19. <https://doi.org/10.1007/s00244-022-00928-5>.
- [49] Phang, Siew-Moi, Wan-Loy Chu, Reza Rabiei. „Phycoremediation". W: *The Algae World*, red. Dinabandhu Sahoo i Joseph Seckbach, 357–89. Cellular Origin, Life in Extreme Habitats and Astrobiology. Dordrecht: Springer Netherlands, 2015. [https://doi.org/10.1007/978-94-017-7321-8\\_13](https://doi.org/10.1007/978-94-017-7321-8_13).
- [50] Rada Europejska, 2022. Europejski Zielony Ład. <https://www.consilium.europa.eu/pl/policies/green-deal/> (dostęp: 10.09.2023).
- [51] Rautela, Rahul, Bholu Ram Yadav, Sunil Kumar. „A review on technologies for recovery of metals from waste lithium-ion batteries". *Journal of Power Sources* 580 (2023): 233428. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233428>.
- [52] Richter, Jessika Luth. „A Circular Economy Approach Is Needed for Electric Vehicles". *Nature Electronics* 5(1) (2022): 5–7. <https://doi.org/10.1038/s41928-021-00711-9>.
- [53] Sagrillo Pimassoni, Yasmim, Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima, Luciana Harue Yamane, Renato Ribeiro Siman. „The recovery of rare earth elements from waste electrical and electronic equipment: A review". *Hydrometallurgy* 222 (2023): 106156. <https://doi.org/10.1016/j.hydro-met.2023.106156>.
- [54] Song, Duanmei, Jiadong Yu, Mengmeng Wang, Quanyin Tan, Kang Liu, Jinhui Li. „Advancing recycling of spent lithium-ion batteries: From green chemistry to circular economy". *Energy Storage Materials* 61 (2023): 102870. <https://doi.org/10.1016/j.enstm.2023.102870>.
- [55] Thisani, Sandisiwe Khanyisa, Daramy Vondi Von Kallon, Patrick Byrne. „Geochemical Classification of Global Mine Water Drainage". *Sustainability* 12(24) (2020): 10244. <https://doi.org/10.3390/su122410244>.
- [56] Wang, Yuqing, Ning An, Lei Wen, Lei Wang, Xiaotong Jiang, Feng Hou, Yuxin Yin, Ji Liang. „Recent progress on the recycling technology of Li-ion batteries". *Journal of Energy Chemistry* 55 (2021): 391–419. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.05.008>.
- [57] Wąsik, M., M. Wąsowski. „Hydrogeological parameters of rocks drained by the old mine workings in the area of Miedzianka and Ciechanowice (Western Sudetes)". *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 31(2) (2015): 173–90.
- [58] Windisch, Jakob, Andreas Gradwohl, Beric Michael Gilbert, Quinton Marco Dos Santos, Gabriele Wallner, Annemarie Avenant-Oldewage, Franz Jirsa. „Toxic Elements in Sediment and Water of the Crocodile River (West) System, South Africa, Following Acid Mine Drainage". *Applied Sciences* 12(20) (2022): 10531. <https://doi.org/10.3390/app122010531>.
- [59] World Mining Data, 2023. <https://world-mining-data.info/wmd/downloads/PDF/WMD2023.pdf> (dostęp: 10.09.2023).
- [60] Xin, Ruirui, Joseph Frazer Banda, Chunbo Hao, Huiyuan Dong, Lixin Pei, Dongyi Guo, Pengfei Wei, Zerui Du, Yi Zhang, Hailiang Dong. „Contrasting seasonal variations of geochemistry and microbial community in two adjacent acid mine drainage lakes in Anhui Province, China". *Environmental Pollution* 268 (2021): 115826. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115826>.