



Wstępna ocena możliwości pozyskiwania pierwiastków wartościowych z wód kopalnianych oraz wód termalnych i leczniczych w Polsce

Lidia Razowska-Jaworek¹, Marcin Pasternak¹, Marcin Karpiński¹,
Zbigniew Będkowski¹, Zbigniew Kaczorowski¹, Irena Wysocka², Przemysław Drzewicz²



L. Razowska-Jaworek



M. Pasternak



M. Karpiński



Z. Będkowski



Z. Kaczorowski



I. Wysocka



P. Drzewicz

Preliminary assessment of possibility of recovering valuable minerals from mine, thermal and therapeutic waters in Poland.
Prz. Geol., 70: 435–448; doi: 10.7306/2022.13

Abstract. Chemical components in groundwater from mine drainage or used in geothermal installations are a potential source of valuable minerals. At the Polish Geological Institute – National Research Institute, a study was carried out to identify the content of elements in mine waters, wells exploiting natural gas and oil as well as geothermal and therapeutic waters in Poland. The aim of the research was to recognize the concentration of potentially useful minerals in groundwater and the possibility of their recovery. It was the first project that focused on the recovery of elements from groundwater on a national scale in Poland. For this purpose, 67 sites were selected, in which 75 water samples were taken and the content of 65 chemical components was determined. Then, the amount of minerals that could be recovered from mine waters and geothermal brines was calculated based on the amount of water pumped in each facility. The calculations involved the approximate efficiency and working time of the recovery installation. As a result of this research, it was found that the mine waters and geothermal brines in Poland contain resources of valuable elements in very different amounts. In more than half of the examined sites, the estimated resources of minerals are present in amounts that are not prospective. However, in 29 sites, mine waters and geothermal brines contain elevated concentrations of several elements, including – B, Br, I, K, Li, Mg and Mn. If they were successfully recovered, they could represent a potential additional income for the mining and geothermal industries. Dębieńsko Desalination Plant of mine waters in Upper Silesia is the most promising potential source of recovery of minerals from mine waters, where the total resources of minerals to be recovered from concentrated brine have been estimated as the highest. Rudna Copper Mine in Lower Silesia is in second place, with one of the highest resources and the largest amount of minerals to be recovered from groundwater. Other sites are: the SOLINO Salt Mine, “Olza” mine water collector, mine waters pumped from abandoned coal mines in the Upper Silesia (in Zabrze, Siemianowice Śląskie, Czeladź, Gliwice), and plants producing geothermal energy in Stargard, Pyrzyce and Bańska. Total amount of mineral resources that can be recovered from waters pumped from the most promising sites is over 72 000 tonnes annually. Taking into account both the ecological aspect and the potential economic benefits of recovering minerals from mine waters and geothermal brines, it is necessary to continue the studies on the recovery of minerals from highly mineralized waters in Poland.

Keywords: groundwaters, mine waters, chemical elements, recovery of minerals from waters, mine drainage

Analiza możliwości pozyskiwania pierwiastków z wód podziemnych była jednym z zadań wykonanych w ramach *Wsparcia działań Głównego Geologa Kraju w zakresie prowadzenia Polityki Surowcowej Państwa*. Jego realizacja obejmowała przeprowadzenie badań mających na celu rozpoznanie zawartości szerokiego spektrum pierwiastków w wodach złożowych kopalń podziemnych i odkrywkowych oraz otworów eksploatujących gaz ziemny i ropę naftową, a także w wodach termalnych i leczniczych. Efektem rzeczowym był raport składający się z 340 stron tekstu

wraz z 13 załącznikami, który zawierał wyniki prowadzonych badań, ocenę możliwości odzysku pierwiastków w poszczególnych obiektach, a także opis wybranych metod odzysku (Razowska-Jaworek i in., 2020).

Celem publikacji jest przedstawienie wyników tego zadania wraz z oceną zasobów, możliwych do pozyskania z wód podziemnych, pierwiastków istotnych dla gospodarki narodowej.

W większości przypadków wysoką mineralizację wód złożowych uznaje się za poważną niedogodność, która

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Górnośląski, ul. Królowej Jadwigi 1, 41-200 Sosnowiec; lidia.razowska-jaworek@pgi.gov.pl

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-750 Warszawa.

stwarza problemy techniczne. Dlatego niektóre instalacje geotermalne posiadają dodatkowe systemy orurowania, tak, żeby podczas pracy jednego systemu drugi był wyłączony w celu usunięcia „kamienia”, co w oczywisty sposób znacznie zwiększa koszty eksploatacji i utrzymania obiektu. Podobnie jest w przypadku wód kopalnianych, gdzie wysokie stężenia metali mogą powodować nie tylko powstawanie osadu lub korozję rur odprowadzających wody na powierzchnię, ale także zanieczyszczenie cieków, do których są zrzucane (Razowska, 2000; Pluta, 2005). Generuje to dodatkowe koszty wymiany i czyszczenia instalacji, a jednocześnie podnosi opłaty związane z zanieczyszczeniem środowiska wodnego. Dlatego zastosowanie odpowiednich technologii umożliwiających pozyskanie wybranych pierwiastków chemicznych może równocześnie posłużyć do oczyszczenia wód kopalnianych czy solanek geotermalnych i tym samym ograniczyć ich negatywny wpływ na środowisko. Odzysk pierwiastków z tych wód można porównać do eksploatacji otworowej, gdzie następuje wymywanie surowca ze złoża, a następnie stosuje się hydrometalurgiczną technikę izolacji i oczyszczania powstałego roztworu w celu pozyskania danego pierwiastka (Bourcier i in., 2009). Pierwsze wzmianki dotyczące przeprowadzonego ługowania miedzi *in situ* w Chinach sięgają X w., a możliwe, że były stosowane już p.n.e. (Mudd, 2000). Przemysłowe zastosowanie takiej techniki wydobywania miało miejsce po raz pierwszy w Larderello we Włoszech na przełomie XIX i XX w., gdzie kwas borowy był pozyskiwany z pary geotermalnej (Mudd, 2000). Baseny sedymentacyjne na terenie Polski również zawierają solanki o wysokich mineralizacjach, które mogą być potencjalnie wykorzystywane do odzysku wybranych pierwiastków użytecznych, takich jak np.: magnez czy potas, jod, brom, bor, stront czy lit (Bojarski, 1978; Bojarski, Sokołowski, 1995; Dowgiałło, 2007; Uliasz-Misiak, 2016; Uliasz-Misiak, Winid, 2018). Pozyskiwanie pierwiastków z solanek prowadzone jest także w Polsce. Na początku lat 70. XX w. uruchomiono produkcję jodu i bromu oraz jodkowej soli leczniczej w Łapczycy k. Bochni. W latach 90. ub. w. roczna produkcja sięgała 506 t soli leczniczej i kąpielowej (Chandij i in., 1988). Z solanek z Inowrocławskiej Kopalni Soli SOLINO pozyskiwany jest sól (przez Ciech Soda Polska) do produkcji sody i chlorku wapnia. W Zakładzie Odsalania w Dębieńsku z solanek pompowanych z wyrobisk kopalnianych produkuje się sól (NaCl). Innym przykładem może być projekt ZERO BRINE (www.zero-brine.eu), w którym technologia odzysku była testowana w Kopalni Węgla Kamiennego *Bolesław Śmiały*, jej celem było zmniejszenie o połowę zużycia energii poprzez zastosowanie kombinacji nanofiltracji, odwróconej osmozy i elektrodializy w celu odzysku surowców zawartych w solankach. Zawartość pierwiastków w wodach naturalnych jest bardzo zróżnicowana – od poniżej 1 ng/l do ponad 100 g/l (kilkanaście procent). Pozyskiwanie pierwiastków wartościowych może być opłacalne wtedy, gdy występują one w odpowiednich ilościach, a definicja ilości ekonomicznych zmienia się wraz z rozwojem technologii pozyskiwania. Przykładowe wartości graniczne wynoszą: 1 g/l dla potasu, 2 g/l dla magnezu, 10 mg/l dla boru, manganu czy litu oraz 200 mg/l dla bromu (Gallup, 1998). W przypadku niższych stężeń ekonomiczność odzysku może być zrekompensovana przepompowaniem odpowiednio dużych ilości wód. Na przykład w zakładzie geotermalnym o mocy 50 MW może przepływać aż 35 tys. m³ solanki na dobę, co przy stężeniu cennego metalu wy-

noszącym zaledwie 1 mg/l daje ok. 30 kg tego surowca dziennie (Gallup, 1998). Świadczy to o tym, że potencjał odzysku może być duży, pomimo stosunkowo niskich stężeń. Wśród cennych surowców, których pozyskiwanie z wód podziemnych warto rozważyć są przede wszystkim: lit, mangan, magnez, cynk, potas, bor, brom, jod, molibden, krzemionka oraz szereg metali ziem rzadkich (Neupane, Wendt, 2017a). O występowaniu i możliwości pozyskiwania pierwiastków z wód podziemnych pisali Płochniewski i Ważny (1971), Dowgiałło (2007), Bojarski (1978, 1996), Uliasz-Misiak i Winid (2018). W swoich pracach zwracali oni uwagę na wysokie zawartości niektórych pierwiastków, w tym: jodu, bromu (ponad 200 mg/l), potasu (do 20 g/l), magnezu (do 4 g/l) i litu (do ponad 100 mg/l), w solankach zarówno paleozoiku czy mezozoiku, jak i neogenu na obszarze całej Polski. Pałys (1969) już ponad 50 lat temu przedstawił wstępne szacunki zawartości i zasobów wymienionych pierwiastków w wodach kopalnianych na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW), sugerując możliwość ich pozyskiwania z równoczesnym odsalaniem w celu oczyszczenia tych wód i produkcji soli. Chudy i Worsa-Kozak (2017) zaprezentowali wstępne wyniki badań nad zawartością wybranych pierwiastków użytecznych w wodach dopływających z górotworu do wyrobisk w obszarze górniczym złóż rud miedzi Sieroszowice i Rudna. Obszerna praca pod redakcją Tomaszewskiej (2018) dotyczyła pozyskiwania użytecznych produktów (np. soli o znaczeniu gospodarczym) wykorzystywanych w kosmetologii czy balneologii z koncentratów powstałych w wyniku zateżania wód geotermalnych. Autorzy zwrócili uwagę, że kluczową rolę w uzyskiwaniu tych produktów będą odgrywały właściwości fizyczne i skład chemiczny wody geotermalnej, zastosowana technika zateżania wód oraz stosowanie lub nie substancji chemicznych w procesie technologicznym. Na szczególną uwagę zasługują projekty realizowane na Podhalu, które dotyczyły odsalania wód geotermalnych wraz z odzyskiem użytecznych składników (Tomaszewska, 2011, 2018; Tomaszewska i in., 2016).

Analiza literatury, raportów i dokumentacji zagranicznych nie była prostym zadaniem, ponieważ tego typu badania są nowatorskie, a w zakładach, w których prowadzi się odzyskiwanie pierwiastków, informacje technologiczne są objęte tajemnicą handlową i często chronione umową patentową. Dotyczy to zarówno informacji na temat zawartości poszczególnych pierwiastków, ich zasobów, jak i metodyki ich odzysku. Najwięcej materiałów dotyczących pozyskiwania pierwiastków pochodzi z USA, mniej z Kanady, krajów Unii Europejskiej czy Japonii. Większość prac dotyczy pojedynczych lokalizacji i wykonywanych badań pilotażowych, często laboratoryjnych. Nieliczne prace mają charakter przeglądowy, podobny do opisywanego w tym artykule. Warto tutaj wspomnieć o publikacji Neupane i Wendt (2017a) dotyczącej oceny zasobów surowców mineralnych możliwych do pozyskiwania z solanek w Stanach Zjednoczonych czy o przeglądowej pracy Bowell i in. (2016). W 2021 r. ukazała się interesująca publikacja Dugamina i in., w której autorzy, na podstawie interpretacji wyników analiz 3 tys. próbek wód pobranych z 48 basenów sedymentacyjnych na świecie, uznali, że wody podziemne w głębokich basenach sedymentacyjnych są potencjalnym, istotnym źródłem litu. Jednak ta praca, podobnie jak większość tego typu, ograniczyła się tylko do jednego pierwiastka – litu. W obszernej publikacji dotyczącej pozyskiwania surowców z nieczynnych kopalń metali w Wielkiej

Brytanii (Bailey, 2016) skupiono się przede wszystkim na technologii odzysku metali w osadnikach oraz wytworzeniu energii dla procesu odzysku. Nordstrom i in. (2017) przedstawili wyzwania związane z odzyskiem surowców z kwaśnych wód kopalnianych (AMD), gdzie największym problemem będzie oddzielenie cennych pierwiastków od bardziej reaktywnych metali, takich jak Fe czy Al. W publikacji dotyczącej wód geotermalnych (Bundschuh, Tomaszewska, 2017) są opisywane możliwości wykorzystania tych wód, jako źródła cennych surowców. Obecnie obserwujemy wzrost zainteresowania odzyskiem pierwiastków, które mają istotne znaczenie dla przemysłu elektronicznego oraz nadchodzącej transformacji energetycznej, m.in. litu czy miedzi (Hermassi i in., 2022, Khalil i in., 2022, Nobahar, 2022). Na szczególną uwagę zasługują również publikacje: Farleya i in. (1980), Maimoniego (1982), Gallupy (1998), Harrisona (2014), Mertineita i Schramma (2019), Kaczmarczyka i in. (2022) oraz Khalila i in. (2022).

METODY BADAŃ

Wytypowanie miejsc opróbowania

Głównym wyznacznikiem do planowania miejsc opróbowania była podwyższona zawartość cennych pierwiastków obserwowana w wodach z głębokich poziomów wodonośnych, rozpoznana otworami badawczymi i eksploatacyjnymi, oraz w wodach pochodzących z odwodnień eksploatowanych złóż kopalni. Pozyskiwanie pierwiastków z wód głębokich poziomów wodonośnych wymaga zarówno szczegółowego rozpoznania, jak i bardzo dużych nakładów finansowych, podjęto decyzję o objęciu badaniami tylko tych obiektów, w których wody podziemne są już wyprawdane na powierzchnię terenu. Wody kopalniane znalazły się w centrum uwagi, ponieważ stanowią produkt uboczny i zazwyczaj stwarzają dużo problemów w działalności górniczej. Ewentualne odzyskiwanie z nich cennych pierwiastków spowoduje przy okazji oczyszczenie tych wód przed ich zrzutem do środowiska. Zakresem badań objęto też wody używane w geotermii, gdyż odzysk pierwiastków z tych wód zapobiegnie rekrystalizacji rozpuszczonych związków chemicznych na elementach wymienników ciepła oraz może ograniczyć ilość wody zatłaczanej do górotworu.

Ze względu na specyfikę budowy geologicznej Polski i występowanie złóż surowców mineralnych miejsca opróbowania były skoncentrowane głównie w południowej i zachodniej części Polski, co było dodatkowo zdeterminowane prowadzoną działalnością górniczą (ryc. 1). Mając na uwadze powyższe założenia, wytypowano 67 miejsc opróbowania na terenie Polski (tab. 1), w tym 27 na terenie GZW (czynne i zamknięte kopalnie węgla kamiennego), 4 kopalnie węgla brunatnego, 11 otworów eksploatujących wody geotermalne lub lecznicze, 9 otworów ujmujących złoża węglowodorów, 8 obiektów związanych z eksploatacją złóż rud metali (rudy miedzi, cynku i ołowiu, żelaza, złota; tab. 1). Pozostałe obiekty są związane z eksploatacją obecną i byłą: siarki, gipsu, soli i uranu, oraz 3 nieczynne studnie i piezometry (tab. 1).

Prace terenowe i pobór próbek wód

Badania terenowe obejmowały 40 wyjazdów w teren w celu pobrania próbek wód w wytypowanych obiektach

(ryc. 2) oraz wykonanie polowych oznaczeń przewodności elektrolitycznej właściwej, pH i temperatury wód urządzeniem Slandi (SC300 i SP300). Równocześnie przeprowadzono wywiady z przedstawicielami danego obiektu dotyczące eksploatacji i gospodarowania wodami w tym zakładzie. Głównym celem tych wywiadów była ocena stopnia zmienności składu fizykochemicznego i ilości pompowanych wód w ostatnich 10 latach oraz plany dotyczące przyszłości zakładu, a w szczególności późniejszego zagospodarowania wód, konstrukcji otworów, parametrów technicznych instalacji, perspektyw funkcjonowania danego zakładu.

Próbki wód do analiz fizykochemicznych zostały pobrane w 2019 r. Bezpośrednio po pobraniu próbki były filtrowane przez sącdek membranowy o średnicy porów 0,45 µm, a próbki przeznaczone do oznaczeń kationów dodatkowo utrwalane były stężonym kwasem azotowym (pH ~2). Opróbowano 67 obiektów (tab. 1), z których pobrano 75 próbek do analiz fizykochemicznych, oraz dodatkowo z tych samych punktów pobrano 50 próbek wód, które nie zostały przefiltrowane (tylko utrwalone kwasem azotowym), w celu oznaczenia zawartości pierwiastków ziem rzadkich (REE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) i porównania zawartości pierwiastków we frakcji rozpuszczonej (filtrowanej) i całkowitej (niefiltrowanej). Zgodnie z założeniami programu badań próbki były pobierane jednorazowo, z pracujących na bieżąco instalacji technologicznych zakładów górniczych (otwory eksploatacyjne, systemy odwodnieniowe, samowypływy z otworów obserwacyjnych). Woda była kierowana do celki przelewowej i po ustabilizowaniu pH, przewodności i temperatury pobierano próbki wody do odpowiednich naczyń przygotowanych przez laboratoria (Razowska-Jaworek i in., 2020).

Analizy fizykochemiczne wód

W celu oszacowania możliwości pozyskiwania pierwiastków z wód podziemnych należy wykonać dokładne i wiarygodne oznaczenia zawartości pierwiastków w badanym materiale, jednak dokładny pomiar ich niskich zawartości w wodach zasolonych stanowi duże wyzwanie dla analityka. Trudność analiz jest jeszcze większa, gdy próbki wody są wysokozmineralizowane, a oznaczane pierwiastki występują w ilościach śladowych (poniżej kilkunastu µg/l), np. REE w solankach. Dlatego też często ograniczeniem zakresu badanych pierwiastków jest metodyka stosowana przez dane laboratorium. Analizy próbek wód wytypowanych do realizacji niniejszego projektu zostały wykonane w dwóch laboratoriach posiadających akredytację PCA, mianowicie w Laboratorium Chemicznym (LCh) Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie oraz w Laboratorium Analiz Wód i Ścieków (LAWiŚ) Zakładu Monitoringu Głównego Instytutu Górniczego w Katowicach (próbki solanek).

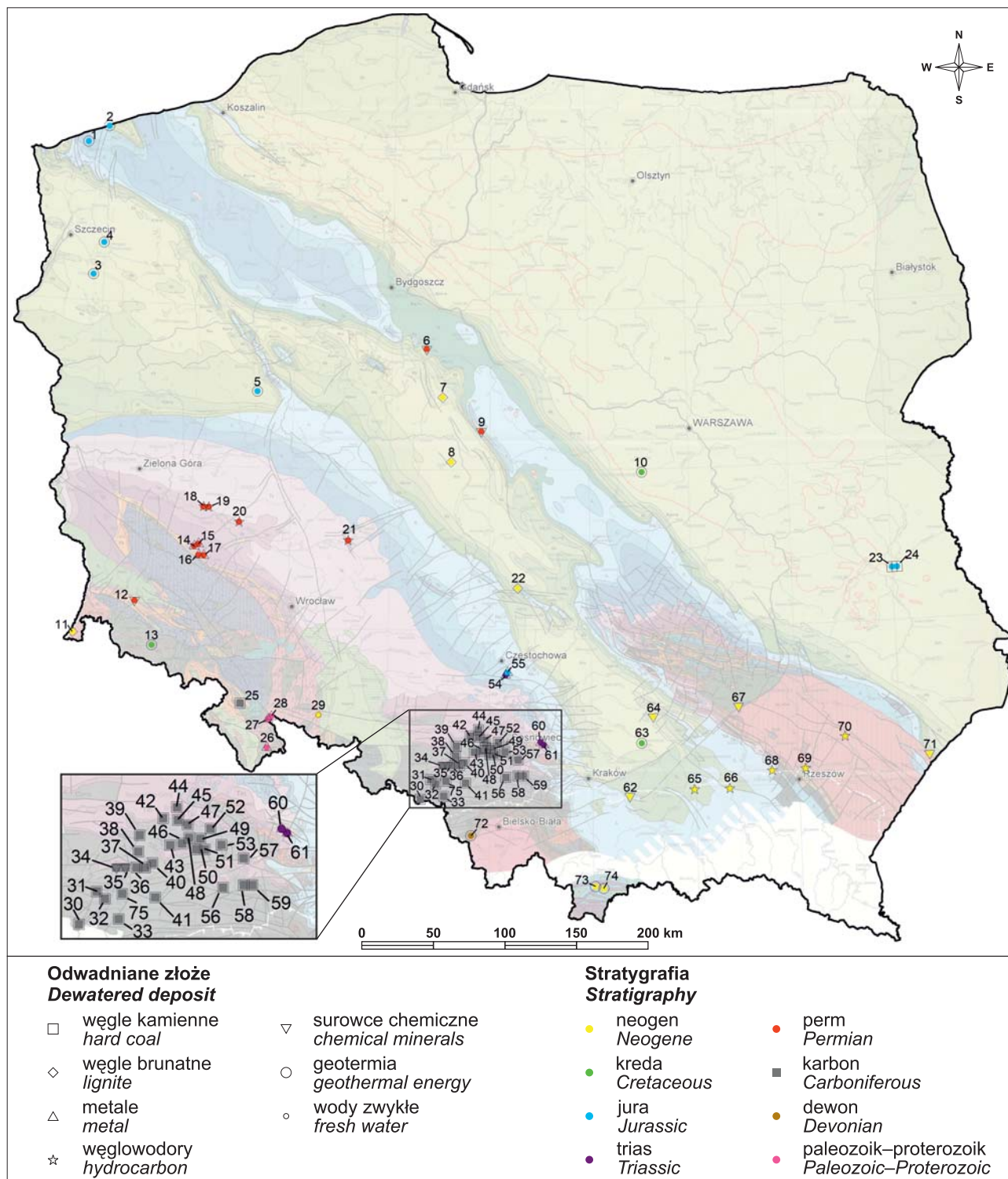
Metody oznaczeń zestawiono w tabeli 2. Dodatkowo w wybranych próbkach oznaczono stężenia REE metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) po zateżeniu za pomocą urządzenia chromatograficznego (seaFAST; Wysocka i in., 2022). Szczegółowy opis metodyki, urządzeń do oznaczeń, parametrów metod analitycznych przedstawiono w pracy Razowskiej-Jaworek i in. (2020) oraz na stronie internetowej <https://www.pgi.gov.pl/oferta-inst/analityka-chemicz>

na.html. Zgodnie z programem badań pełne analizy fizykochemiczne zostały wykonane dla 70 próbek wód.

WYNIKI BADAŃ

W celu prawidłowego wykonania analiz statystycznych i prac interpretacyjnych dokonano oszacowania tzw. błędów analiz wg bilansu jonowego wody. Błąd ten oblicza się po wykonaniu bilansu anionów i kationów. Oszacowane wartości błędów analizy w badanych wodach wyniosły od 0,1 do 23,4%, przy medianie 2,06%. W 81% wszystkich

oznaczeń błąd był mniejszy od 5% i uznano, że błędy były niskie. Dokonano obliczeń wartości średniej arytmetycznej, mediany, minimum, maksimum, odchylenia standardowego dla stężeń poszczególnych pierwiastków oraz zasobów surowców. Program do analiz statystycznych Statistica (v. 13.3) posłużył do przeprowadzenia analizy rozkładu częstości zawartości wybranych pierwiastków w celu identyfikacji wartości anomalnych. W tym programie wykonano również badania korelacji poszczególnych anionów i kationów za pomocą analizy regresji liniowej.



Ryc. 1. Lokalizacja punktów opróbowania na tle odkrytej mapy geologicznej Polski (Dadlez i in., 2000)
Fig. 1. Location of sampled sites at the geological map of Poland (Dadlez i in., 2000)

Tab. 1. Miejsca poboru próbek wód podziemnych
Table 1. Sampling sites of groundwater

Nr* No.*	Obiekt Location	Miejsce poboru Sampling point	Nr* No*	Obiekt Site	Miejsce poboru Sampling site
Wody geotermalne i lecznicze / Geothermal and medicinal waters					
1	Uzdrowisko Kamień Pomorski Kamień Pomorski Spa	odwiert Edward III Edward III well	13	Uzdrowisko Cieplice Cieplice Spa	otwór C-1 C-1 well
2	MILEX Sp. z o.o.	odwiert Trzęsacz GT-1 Trzęsacz GT-1 well	63	Kazimierskie Wody Lecznicze i Termalne Kazimierskie Medicinal and Thermal Waters	otwór Cudzynowice GT-1 Cudzynowice GT-1 well
3	Geotermia Pyrzyce Sp. z o.o. Pyrzyce Geothermal Plant	odwiert GT-1 Bis GT-1 Bis well	72	Przedsiębiorstwo Uzdrowiskowe Ustroń S.A. Ustroń Spa	otwór U-3 (IG-3) U-3 (IG-3) well
4	G-Term Energy Sp. z o.o.	odwiert Stargard Szczeciński GT-2 Stargard Szczeciński GT-2 well	73	Geotermia Podhalańska S.A. Podhale Geothermal Plant	otwór Bańska PGP-1 Bańska PGP-1 well
5	Tarnowska Gospodarka Komunalna Tarnów Municipal Plant	odwiert Tarnowo Podgórne GT-1 Tarnowo Podgórne GT-1 well	74	Park Wodny Bania S.A. Aquapark Bania S.A.	otwór GT-1 (Białka Tatrzańska) GT-1 (Białka Tatrzańska) well
10	Geotermia Mazowiecka S.A. Mazowiecka Geothermal Plant	odwiert Mszczonów IG-1 Mszczonów IG-1 well			
Złoża surowców chemicznych / Deposits of chemical minerals					
6	Inowrocławskie Kopalnie Soli SOLINO w Górze Inowrocław Salt Mines	IKS Solino zbiornik IKS Solino reservoir	64	Kopalnia Gipsu Leszcze S.A. Gypsum Mine Leszcze S.A.	rzępie sump tank
9	Kopalnia Soli Kłodawa S.A. Kłodawa Salt Mine	poziom 750 level 750	67	Kopalnia Siarki Basznia II Sulphur Mine Basznia	rurociąg zbiorczy collecting pipeline
12	Nowy Łąd – Kopalnia Gipsu i Anhydrytu Gypsum and Anhydrite Mine	rzępie sump tank	71	Kopalnia Siarki Siarkopol Osiek Sulphur Mine "Siarkopol"	rurociąg zbiorczy collecting pipeline
62	Zakład Przerobczy Solanek Jod-Br Salco S.J. Brine processing plant "Salco"	odwiert Siedlec S-5 Siedlec S-5 well			
Złoża rud miedzi (KGHM Polska Miedź S.A.) / Copper ores					
14	ZG Polkowice-Sieroszowice	zbiorcza, dołowa mixed mine water	16	ZG Lubin	szyb L III L III mineshaft
15	ZG Rudna	odwiert TO-75 TO-75 well	17	ZG Lubin	szyb L I L I mineshaft
Złoża rud cynku i ołowiu / Lead and zinc ores					
61	Kopalnia Olkusz Pomorzany Olkusz Pomorzany Mine	Kanał Południowy South Channel	60	Kopalnia Olkusz Pomorzany Olkusz Pomorzany Mine	Kanał Dąbrówka Dąbrówka Channel
Górnośląskie Zagłębie Węglowe (GZW) / Upper Silesian Coal Basin (GZW)					
30	Kolektor Olza	Kolektor Olza Olza Collector	41	KWK Krupiński	poziom 620 level 620
31	KWK Rydułtowy-Anna	poziom 800 level 800	43	KWK Ruda Ruch Halemba	poziom 1030 level 1030
32	KWK ROW Ruch Marcel	przekop C-14, poz. 800 C-14 cut-through level 800	46	KWK Śląsk	poziom 1030 level 1030
33	KWK Jastrzębie-Bzie. Ruch Jastrzębie	poziom 600 level 600	50	KWK Murcki-Staszic	poziom 821 level 821
34	ZO Dębieńsko 2	zateżone, zrzut do osadnika concentrated brine, clearing basin	51	KWK Murcki-Staszic	poziom 720 level 720
35	ZO Dębieńsko 1	wody zbiorcze mixed water	56	KWK Piast-Ziemowit	poz. 650 m, partia XI level 650 m, part XI
36	KWK Dębieńsko	poziom 600 level 600	57	ZG Sobieski	tama zbiornika wodnego water dam
37	KWK Dębieńsko	poziom 600 level 600	58	ZG Janina	poziom 800 level 800
38	KWK Knurów-Szczygłowice	szyb Paweł Paweł mineshaft	59	ZG Janina	poziom 500 i 800 level 500 and 800
40	KWK Budryk	ZO Dębieńsko	75	KWK ROW Jankowice	woda zbiorcza mixed water

Tab. 1. Miejsca poboru próbek wód podziemnych
Table 1. Sampling sites of groundwater

Nr* No.*	Obiekt Location	Miejsce poboru Sampling point	Nr* No*	Obiekt Site	Miejsce poboru Sampling site
GZW – kopalnie zlikwidowane – rejonny odwadniania (RO) / GZW – abandoned mines – drainage areas (RO)					
39	RO kop. Gliwice	szyb II mineshaft No. II	48	RO kop. Kleofas	szyb Kleofas, Katowice Kleofas mineshaft, Katowice
42	RO kop. Pstrowski	szyb Pstrowski, Zabrze Pstrowski mineshaft, Zabrze	49	RO kop. Katowice	szyb przy Muzeum mineshaft next to the Museum
44	RO kop. Powstańców Śląskich	Radzionków	52	RO kop. Saturn	szyb Paweł, Czeladź Paweł mineshaft, Czeladź
45	RO kop. Szombierki	zrzut do stawu, Bytom outflow into the pond, Bytom	53	RO kop. Niwka Modrzejów	szyb Sosnowiec Sosnowiec mineshaft
47	RO kop. Siemianowice	szyb Kolejowy I Kolejowy I mineshaft			
Dolnośląskie Zagłębie Węglowe / Lower Silesian Coal Basin					
25	RO kop. Nowa Ruda	wypływ, Nowa Ruda outflow, Nowa Ruda			
Lubelskie Zagłębie Węglowe / Lublin Coal Basin					
23	Lubelski Węgiel Bogdanka	poziom 720 level 720	24	Lubelski Węgiel Bogdanka	poziom 960 level 960
Złoże węgla brunatnego / Deposits of lignite					
7	PAK KWB Konin	odwodnienie złoże, zbiornik mine drainage, reservoir	11	PGE Górnictwo i Energetyka Turów	odwodnienie złoże mine drainage
8	PAK KWB Adamów	odwodnienie złoże mine drainage	22	KWB Belchatów	punkt Rogowiec Rogowiec point
Złoże ropy naftowej i gazu ziemnego / Oil and gas fields					
18	PGNiG KGZ Wilków	zbiornik wody zbiorczej mixed water reservoir	65	PGNiG Podkarpacie Tarnów	otwór Tarnów 81k Tarnów 81k well
19	PGNiG Wilków	otwór 37 37 well	66	PGNiG Podkarpacie Pilzno	otwór Pilzno 48 Pilzno 48 well
20	PGNiG – KGZ Żuchłów	otwór Żuchłów-11 Żuchłów-11 well	68	PGNiG Cierpisz	otwór 3d 3d well
21	PGNiG KGZ Bogdaj-Uciechów	otwór Bogdaj-Uciechów-11 Bogdaj-Uciechów-11 well	69	PGNiG Terliczka	otwór 3cg 3cg well
			70	PGNiG Kuryłówka	otwór 5 5 well
Pozostałe obiekty / Other sampling sites					
26	dawna kopalnia uranu w Kletnie old abandoned uranium mine in Kletno	wypływ ze sztolni outflow from the adit	29	studnia Wodociągów i Kanalizacji AKWA w Nysie AKWA Water Works well	nieczynna studnia nr 7 closed well No. 7
27	dawna kopalnia arsenu i złota w Złotym Stoku old abandoned arsenic and gold mine in Zloty Stok	dopływ do wyrobisk inflow to the mine workings	54	otwór badawczy za rudami Zn i Pb w Poczesnej exploratory borehole for Zn and Pb	samowypływ z otworu flowing well
28	dawna kopalnia arsenu i złota w Złotym Stoku old abandoned arsenic and gold mine in Zloty Stok	wypływ ze sztolni outflow from the adit	55	otwór obserwacyjny nieczynnej kopalni rud Fe w Korwinowie observation well of the abandoned iron mine in Korwinów	samowypływ flowing well

* Numer na mapie (ryc. 1) / Number on the map (Fig. 1).

Oszacowanie zasobów pierwiastków możliwych do pozyskania z wód podziemnych

Podczas analizy opracowań oraz prac terenowych zebrano nie tylko dane archiwalne dotyczące składu chemicznego wód w opróbowanych obiektach, ale również natężenia przepływu wód. Dane dotyczące natężeń przepływu pozyskiwano zarówno z dokumentacji hydrogeologicznych lub pozwoleń wodnoprawnych, jak również od właścicieli zakładów górniczych prowadzących dokumen-

tacje rzeczywistych poborów wód podziemnych. W przypadku natężenia przepływu wód, w zależności od typu miejsca opróbowania, były to dane dotyczące poboru wód (geotermia), ilości wód pompowanych w celu odwodnienia zakładu (kopalnie czynne) czy odwodnienia wyrobisk (kopalnie nieczynne) oraz wód wykorzystywanych w procesie pozyskiwania surowców (otwory gazowe, kopalnie siarki czy soli). Do obliczeń przyjęto sumaryczne wielkości rzeczywistego natężenia przepływu z roku 2019. Wartości te są bardzo zróżnicowane – od 36 m³/rok do ponad 80 mln m³/rok, przy czym mediana jest wysoka i wynosi



Tab. 2. Wykaz badanych cech wraz z zastosowanymi metodami chemicznymi

Table 2. List of tested chemical components and methods of determination

Badana cecha Tested component	Metoda chemiczna Chemical method
pH <i>pH</i>	metoda potencjometryczna <i>potentiometric method</i>
Przewodność elektrolityczna właściwa <i>Electrolytic conductivity</i>	metoda konduktometryczna <i>conductometric method</i>
Stężenie jonów amonowych <i>Concentration of ammonium ions</i>	metoda spektrofotometryczna <i>spectrophotometric method</i>
Zasadowość ogólna (CaCO ₃) <i>Alkalinity (CaCO₃)</i>	metoda spektrofotometryczna <i>spectrophotometric method</i>
Stężenie HCO ₃ ⁻ <i>Concentration of HCO₃⁻</i>	metoda spektrofotometryczna <i>spectrophotometric method</i>
Stężenie anionów: bromki, chlorki, fluorki, azotyny, azotany fosforany, siarczany, jodki <i>Anions concentration: bromides, chlorides, fluorides, nitrites, nitrates, phosphates, sulphates, iodides</i>	metoda chromatografii jonowej (IC) <i>ion chromatography method (IC)</i>
Stężenie: Fe, Mn, Cd, Be, Cr, Ti, V, Co, Zr, Cu, Mo, Ni, Sb, Ag, As, B, Pb, Se, Sn, Zn, Al, Bi, Ba, Sr, Li, Ca, Mg, Na, K, S, P, Si, Tl, Hg, Te <i>Cations concentration: Fe, Mn, Cd, Be, Cr, Ti, V, Co, Zr, Cu, Mo, Ni, Sb, Ag, As, B, Pb, Se, Sn, Zn, Al, Bi, Ba, Sr, Li, Ca, Mg, Na, K, S, P, Si, Tl, Hg, Te</i>	metoda emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie (ICP-AES) <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method (ICP-AES)</i>
Stężenie: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ag, Au, Be, Cs, Ir, Mo, Pd, Pt, Sb, Sn, Tl, U <i>Cations concentration: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ag, Au, Be, Cs, Ir, Mo, Pd, Pt, Sb, Sn, Tl, U</i>	metoda spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS) <i>inductively coupled plasma mass spectrometry method (ICP-MS)</i>

0,5 mln m³/rok (Razowska-Jaworek i in., 2020). Jednak w ponad 70% obiektów ilość wód pompowanych jest niższa od 5 mln m³/rok.

Na podstawie publikacji m.in. Neupane'a i Wendta (2017b) uwzględniono kilka istotnych założeń w celu obiektywnego oszacowania ilości surowców możliwych do odzyskiwania z wód w poszczególnych obiektach. Najważniejsze założenia dotyczyły sytuacji gdy:

←

Ryc. 2. Pobór próbek wody z Kanału Dąbrówka (Kopalnia Olkusz-Pomorzany). Fot. M. Pasternak

Fig. 2. Sampling of waters from Dąbrówka Channel (Olkusz-Pomorzany Mine). Fot. M. Pasternak

- stężenia pierwiastków w wodzie są stabilne i nie zmieniają się znacząco w czasie;
- cała wielkość produkcji będzie dostępna do pozyskiwania surowców (przyjęto przestoje na poziomie 10% czasu);
- technologie odzysku działają z określoną wydajnością (80% wydobywania z wód);
- ze względu na obecne, bardzo dynamiczne zmiany cen surowców mineralnych w artykule nie przedstawiono analizy opłacalności odzysku, ale w pracy Razowskiej-Jaworek i in. (2020) przedstawiono wstępne szacunki z uwzględnieniem cen za rok 2019.

Zasoby pierwiastków możliwych do pozyskania z odwodnienia obliczono wg wzoru:

$$Z_{odq} = Q \cdot s \cdot 0,001$$

gdzie:

Z_{odq} – zasoby pierwiastka do pozyskania w odniesieniu do odwodnienia [kg/rok],

Q – pobór wody w danym obiekcie [m³/rok],

s – stężenie pierwiastka w wodzie [mg/l].

Poniższy wzór posłużył do obliczenia zasobów pierwiastka do pozyskania w odniesieniu do odwodnienia z uwzględnieniem efektywności i czasu pracy instalacji (Z_{pod}) [t/rok]:

$$Z_{pod} = Z_{odq} \cdot e \cdot t_e \cdot 0,001$$

gdzie:

e – efektywność pozyskiwania, przyjęto 80% dla każdego pierwiastka,

t_e – czas pracy instalacji w skali roku, przyjęto 90%.

W tabeli 3 zestawiono parametry statystyczne zasobów pierwiastków o największym potencjale odzysku z badanych wód, czyli dla wybranych surowców ważnych dla gospodarki, które jednocześnie występują w znaczących ilościach w wodach pompowanych z opróbowanych złóż.

W tabeli 4 przedstawiono najważniejsze parametry statystyczne dla pH, mineralizacji ogólnej, przewodności elektrolitycznej oraz głównych składników chemicznych badanych wód podziemnych. Mineralizacja ogólna mieści się w bardzo szerokim zakresie – od 160 mg/l do 463,6 g/l. Wartość średnia mineralizacji to 59,0 g/l, przy czym mediana jest niższa i wynosi 10,9 g/l. Wysoka mineralizacja analizowanych wód potwierdza, że są to najczęściej solanki lub wody wysokozmineralizowane.

Poniżej scharakteryzowano wybrane pierwiastki, które mają istotne znaczenie dla gospodarki i jednocześnie występują w znaczących stężeniach w opróbowanych wodach podziemnych, obliczonych wg wyżej zaprezentowanej metodyki. Wartości stężeń pierwiastków w naturalnych wodach podziemnych w Polsce przyjęto za Witczakiem i in. (2013) oraz Kuczyńską i in. (2019). Wielkość zasobów oceniano w odniesieniu do krajowego zapotrzebowania na dany su-

Tab. 3. Zasoby i stężenia pierwiastków możliwych do odzyskania z wód w opróbowanych obiektach
 Table 3. Resource and concentrations of minerals prospective for recovery from waters in sampling sites

Składnik Mineral	K	Mg	I	Br	B	Ba	Fe	Mn	Li	SiO ₂	Sr	f	Zn	Cs	Suma REE Sum REE
Jednostka Unit															[kg/rok] [kg/a]
Suma Sum	23 610	63 639	221	4 144	272	166	121	303	244	2 517	2 132	65	94	3,27	142,2
Maksimum Maximum	11239,4	36329,5	164,6	2081,4	81,8	57,0	19,7	91,1	104,1	487,3	546,8	14,0	35,3	1,9	29,0
Średnia Average	357,7	935,9	10,0	84,6	5,0	3,2	2,3	11,2	5,0	46,6	33,3	2,5	4,1	0,05	1,1
Mediana Median	37,0	127,4	0,9	10,3	0,5	0,8	0,5	1,3	0,6	15,8	6,4	1,4	0,3	0,003	0,02
Jednostka Unit															[µg/l] [µg/L]
Średnia Average	695,6	1587,5	5,83	172,6	9,64	12,63	15,24	3,08	4,86	17,7	103,06	1,17	0,53	0,096	1,06
Mediana Median	64,3	174,6	0,05	11,6	2,11	0,10	0,17	0,58	0,61	11,85	8,76	0,12	0,01	0,004	0,18
Maksimum Maximum	26 600	52 800	90,0	4400	340,0	387,0	195,0	91,0	100,0	95,6	1950	12,0	14,1	4530	29,01
Minimum Minimum	0,9	2,9	0,05	0,05	0,005	0,001	0,005	0,001	0,005	2,5	0,045	0,05	0,02	0,025	0
Liczebność Frequency	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70

rowiec w latach 2015–2018 (http://geoportal.pgi.gov.pl/urowce/export_import). Informacje o zastosowaniu poszczególnych surowców zaczerpnięto ze stron internetowych: <https://www.medianauka.pl/fizyka-portal> i <http://pl.wikipedia.org/>

Bar (Ba) należy do grupy mikrośladników powszechnie występujących w wodach podziemnych, a jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych w Polsce kształtują się w granicach 0,001–0,3 mg/l. Ma on zastosowanie gospodarcze w sektorze medycznym, jak również w różnorodnych gałęziach przemysłu (papierniczym, gumowym, tworzyw sztucznych, ceramicznym i szklarskim). W badanych wodach zawartości baru nie są wysokie, 90% oznaczeń mieści się w zakresie 0,01–4,0 mg/l i występuje głównie w formie Ba²⁺ (Razowska-Jaworek i in., 2020). Sumaryczne zasoby perspektywiczne Ba nie są wysokie i wynoszą 166 t/rok, przy medianie 0,8 t/rok i średniej 3,2 t/rok (tab. 3). Najwyższe zasoby oszacowano dla ZO *Dębieńsko*, kopalń węgla kamiennego: *Krupiński* i *Jastrzębie-Bzie*, kolektora *Olza* oraz kopalni rud miedzi *Polkowice-Sierszowice*.

Stront (Sr) należy do grupy mikrośladników powszechnie występujących w wodach podziemnych (Macioszczyk, Dobrzyński, 2002). Jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych w Polsce kształtują się w granicach 0,03–4,7 mg/l. Stront stosowany jest m.in. do produkcji ekranów telewizyjnych i stopów metalurgicznych. W analizowanych wodach zawartość strontu wynosi najczęściej 0,045–50,0 mg/l (ponad 80% oznaczeń) (Razowska-Jaworek i in., 2020) i występuje głównie w formie Sr²⁺, a w wodach kopalnianych również w formie SrSO₄. Najwyższe wartości stwierdzono w wodach z kopalni soli w Kłodawie oraz w otworach PGNiG w rejonie wielkopolskim. W wodach z tych zakładów stężenia przekraczają zawartości uznawane obecnie za perspektywiczne (500 mg/l) do pozyskiwania tego pierwiastka z wód (Gallup, 1998; Neupane, Wendt, 2017a). W badanych wodach sumaryczne zasoby perspektywiczne strontu są duże i wynoszą 2132 t/rok, przy medianie 6,4 t/rok i średniej 33,3 t/rok (tab. 3). Najwyższe zasoby oszacowano dla ZO *Dębieńsko*, kopalni rud miedzi *Rudna* i *Polkowice-Sierszowice* oraz kolektora *Olza*, a także *Geotermii Stargard* i *Pyrzyce*.

Cynk (Zn) jest jednym z mikrośladników występujących w wodach podziemnych, a jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych w Polsce zawierają się w granicach od 0,0015 do 0,25 mg/l. Najważniejszym zastosowaniem technologicznym Zn jest pokrywanie nim stali w celu uodpornienia na korozję. Cynk jest też składnikiem wielu stopów, zwłaszcza z miedzią (mosiądz, tombak), oraz jest stosowany w ogniwach elektrycznych. W badanych wodach zawartość cynku wynosi od 0,002 do 14,1 mg/l, ale w prawie 80% – do 1,8 mg/l. Sumaryczne zasoby perspektywiczne cynku są niewielkie

Tab. 4. Parametry statystyczne głównych składników opróbowanych wód
Table 4. Statistical parameters of the main chemical components of sampled waters

Składnik Component	Jednostka Unit	Zakres wartości Range of values	Średnia Average	Mediana Median	Odchylenie standard. Standard deviation	Liczebność Frequency
pH		4,50–8,59	7,16	7,36	0,79	70
Mineralizacja og. TDS Total dissolved solids	g/l	0,16–463,6	59,00	10,90	94,50	70
PEW Electrolytic conductivity	mS/cm	0,19–1114	81,28	17,28	160,96	70
HCO ₃ ⁻	mg/l	24,0–2171,0	345,87	253,50	332,56	70
Cl	g/l	0,003–305,0	35,37	4,80	58,94	70
SO ₄ ²⁻	mg/l	0,68–3610,0	745,05	467,5	815,17	70
Ca	mg/l	6,60–62 900,0	3191,08	367,05	9286,52	70
Na	g/l	0,002–127,0	16,70	3,13	26,17	70

i wynoszą 94 t/rok, przy medianie 0,3 t/rok i średniej 4,1 t/rok. Najwyższe zasoby oszacowano dla kopalni cynku i ołowiu ZG *Bolesław*, kopalń rud miedzi *Rudna* i *Polkowice-Sieroszowice*, a także ZO *Dębieńsko*.

Magnez (Mg) jest jednym z głównych pierwiastków występujących w wodach podziemnych, a jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych w Polsce kształtują się w granicach od 0,5 do 30,0 mg/l. Magnez, obok żelaza i glinu, jest metalem najczęściej stosowanym do produkcji stopów. Stopy magnezu są wykorzystywane w przemyśle lotniczym i kosmicznym, zastępując cięższe stopy tytanu i glinu. Wykonuje się z nich obudowy niektórych urządzeń elektronicznych i precyzyjnych, np. obudowy notebooków, kamer filmowych i video oraz aparatów fotograficznych. W badanych wodach zawartości magnezu mieszczą się w dużym zakresie od 2,9 mg/l do 52,8 g/l, ale ponad 80% oznaczeń wynosi poniżej 1 g/l i występuje głównie w formie Mg²⁺, a w wodach kopalnianych także MgSO₄. Najwyższe wartości stwierdzono w wodach z kopalni soli w Kłodawie i w solance z ZO w Dębieńsku. W zakładach tych stężenia magnezu przekraczają wartość 2000 mg/l, uznawaną za perspektywiczną w celu pozyskiwania tego pierwiastka z wód. W badanych wodach sumaryczne zasoby perspektywiczne Mg są bardzo duże i wynoszą 63,6 tys. t/rok, przy medianie 127,4 t/rok i średniej 935,9 t/rok. Najwyższe zasoby oszacowano dla ZO *Dębieńsko*, kopalni węgla kamiennego *Janina* i kopalni rud miedzi *Rudna*.

Potas (K) jest metalem szeroko rozpowszechnionym w wodach podziemnych, a jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych w Polsce kształtują się w granicach 0,4–15 mg/l. Potas w postaci metalicznej jest używany jako reduktor w syntezie organicznej do pokrywania wnętrza fotokomórek, a w postaci ciekłego stopu z sodem jako chłodziwo w reaktorach jądrowych. Związki potasu mają szerokie zastosowanie jako nawozy, w przemyśle szklarskim, mydlarskim oraz w lecznictwie. W badanych wodach zawartość K mieści się w zakresie – od 0,9 mg/l do 26,6 g/l, ale w prawie 80% – do 300 mg/l. Potas występuje głównie w formie K⁺. Najwyższe wartości stwierdzono w wodach z kopalni soli w Kłodawie i w zagęszczonej solance z ZO w Dębieńsku oraz w otworach gazowych złóż Bogdaj-Uciechów i Żuchłów oraz w kopalni soli *Góra*. W tych zakładach stężenia potasu przekraczają zawartość 1 g/l uznawaną za perspektywiczną w celu pozyskiwania tego pierwiastka z wód. W badanych wodach sumaryczne zasoby perspektywiczne potasu są bardzo duże i wynoszą 23,6 tys. t/rok, przy medianie 37 t/rok i średniej 357,7 t/rok.

Najwyższe zasoby oszacowano dla ZO *Dębieńsko*, kopalni *Solino* w Inowrocławiu, kopalni rud miedzi *Rudna* i kopalni węgla kamiennego *Janina*.

Mangan (Mn) jest pierwiastkiem powszechnie występującym w wodach podziemnych, a jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych wynoszą 0,01–0,9 mg/l. Jest on niezastąpiony w przemyśle metalurgicznym. Produkcja stali stanowi 85–90% całkowitego zapotrzebowania na ten pierwiastek. Używany jest też do produkcji ogniw i barwników. W badanych wodach zawartości manganu mieszczą się w zakresie – od 0,001 do 91,0 mg/l, ale prawie 80% oznaczeń nie przekracza 2,0 mg/l. Mangan występuje głównie w formie Mn²⁺, a w wodach kopalnianych również jako MnSO₄ i MnHCO₃⁺. Najwyższe wartości stwierdzono w wodach z kopalni soli w Kłodawie i w otworach PGNiG oraz w zagęszczonej solance z ZO w Dębieńsku. W tych zakładach stężenia manganu przekraczają 10 mg/l i uznano je za perspektywiczne. W badanych wodach sumaryczne zasoby perspektywiczne Mn wynoszą 303 t/rok, przy medianie 1,3 t/rok i średniej 11,2 t/rok. Najwyższe zasoby oszacowano dla kopalni węgla kamiennego *Murcki-Staszic*, *Sobieski* i *Piast-Ziemowit*, kopalni rud miedzi *Rudna* i RO *Saturn*.

Bor (B) jest pierwiastkiem mobilnym, a jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych w Polsce zawierają się w granicach od 0,005 do 0,3 mg/l. Bor w postaci wolnego pierwiastka stosuje się jako domieszkę do półprzewodników. W technice jądrowej jest stosowany w produkcji szkła ochronnego, liczników borowych i prętów regulacyjnych reaktorów jądrowych. W badanych wodach zawartości B mieszczą się w zakresie – od 0,005 do 340,0 mg/l, ale w prawie 70% – do 5,0 mg/l i występuje głównie w formie H₃BO₃. W wodach z kopalni soli w Kłodawie jego stężenia przekraczają zawartości uznawane za perspektywiczne (100 mg/l) w celu pozyskiwania tego pierwiastka z wód. Sumaryczne zasoby perspektywiczne boru oszacowano na 272 t/rok, przy medianie 0,5 t/rok i średniej 5,0 t/rok. Najwyższe zasoby oszacowano dla kopalni rud miedzi *Rudna* i *Polkowice-Sieroszowice*, *Geotermii Stargard*, RO *Siemianowice Śląskie* oraz *Geotermii Podhalańskiej* i *Geotermii Pyrzyce*.

Brom (Br) występuje w wodach podziemnych w ilościach śladowych, a jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych w Polsce kształtują się w granicach od 0,05 do 0,1 mg/l. Stosuje się go w wielu reakcjach, np. do syntezy bromków alkilowych, które są bardziej reaktywne od ich odpowiedników chlorkowych. W badanych wodach

zawartość Br mieści się w zakresie od 0,05 mg/l do 4,4 g/l, ale w ok. 75% oznaczeń nie przekracza 50,0 mg/l. Brom występuje w badanych wodach wyłącznie w formie Br⁻. W kilku zakładach stężenia bromu przekraczają zawartości 200 mg/l, uznawane za perspektywiczne w celu pozyskania tego pierwiastka z wód (otwory PGNiG, kopalnia soli w Kłodawie, ZO *Dębieńsko*, KWK *Piast-Ziemowit*). W badanych wodach sumaryczne zasoby perspektywiczne Br są bardzo duże i wynoszą 4,14 tys. t/rok, przy medianie 10,3 t/rok i średniej 84,6 t/rok. Najwyższe zasoby oszacowano dla ZO *Dębieńsko*, kopalni rudy miedzi *Rudna*, kolektora *Olza*, kopalni soli SOLINO, *Geotermii Stargard* i kopalni *Polkowice-Sierszowice*.

Lit (Li) jest pierwiastkiem rozproszonym w skorupie ziemskiej, występującym zarówno w skałach krystalicznych, jak i osadowych. Jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych w Polsce kształtują się w granicach 0,001–0,03 mg/l. Lit i jego związki mają szerokie zastosowanie w przemyśle, w tym w produkcji ceramiki żaroodpornej, wytrzymałych stopów używanych w lotnictwie, ogniw litowych i akumulatorów litowo-jonowych oraz baterii litowych. W badanych wodach zawartość Li mieści się w dosyć szerokim zakresie od 0,005 do 100,0 mg/l, ale w ponad 70% oznaczeń wynosi poniżej 2,0 mg/l. Lit występuje w badanych wodach głównie w formie Li⁺. Najwyższe wartości stwierdzono w wodach z otworu PGNiG Bogdaj-Uciechów i w otworach PGNiG rejonu wielkopolskiego, w kopalni soli w Kłodawie oraz w zagęszczonej solance z ZO w *Dębieńsku*. W tych zakładach stężenia przekraczają wartości 10 mg/l, uznawane za perspektywiczne w celu pozyskiwania tego pierwiastka z wód. W badanych wodach sumaryczne zasoby perspektywiczne Li są stosunkowo duże i wynoszą 244 t/rok, przy medianie 0,6 t/rok i średniej 5,0 t/rok. Najwyższe zasoby oszacowano dla ZO *Dębieńsko*, kopalni rudy miedzi *Rudna* i *Polkowice-Sierszowice*, kolektora *Olza* oraz kopalni *Janina*.

Jod (I) należy do pierwiastków mało rozpowszechnionych w wodach podziemnych, a jego stężenia w naturalnych wodach podziemnych w Polsce wynoszą od 0,001 do 0,01 mg/l. W medycynie I jest stosowany w leczeniu i pro-

filaktyce chorób tarczycy oraz jako środek dezynfekujący. Związki jodu znajdują powszechne zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu jako: katalizatory, suplementy, stabilizatory, substancje barwiące, farmaceutyki. W badanych wodach zawartości jodu mieszczą się w dużym zakresie od 0,05 do 90,0 mg/l, ale prawie 80% oznaczeń nie przekracza 2,0 mg/l. Jod występuje w badanych wodach wyłącznie w formie I⁻. Najwyższe wartości stwierdzono w wodach z kopalni soli w Łapczycy, w zagęszczonej solance z ZO w *Dębieńsku* i w otworach gazowych Pilzno i Tarnów. W zakładach tych stężenia jodu przekraczają zawartości 15 mg/l i uznano je za perspektywiczne. Sumaryczne zasoby perspektywiczne jodu są stosunkowo duże i wynoszą 221 t/rok, przy medianie 0,9 t/rok i średniej 10,0 t/rok. Najwyższe zasoby oszacowano dla ZO *Dębieńsko*, kolektora *Olza* i kopalni rud miedzi *Rudna*.

Cez (Cs) jest pierwiastkiem rzadkim i w przyrodzie występuje w postaci jedyne trwałego izotopu ¹³³Cs. Stężenia cezu w naturalnych wodach podziemnych w Polsce zawierają się w granicach od 0,001 do 0,01 mg/l. Cez jest stosowany w płynach wiertniczych, w przemyśle elektronicznym, chemicznym oraz elektrycznym. W badanych wodach zawartości cezu mieszczą się w zakresie od 0,025 g/l do 4,5 mg/l i występuje on głównie w formie Cs⁺. Tylko w otworze Bogdaj-Uciechów stężenie cezu przekracza wartość 0,5 mg/l, uznawaną za perspektywiczną w celu pozyskiwania tego pierwiastka z wód. W badanych wodach sumaryczne zasoby perspektywiczne cezu są niewielkie i wynoszą 3,27 t/rok, przy medianie 0,003 t/rok i średniej 0,05 t/rok. Najwyższe zasoby oszacowano dla kopalni rud miedzi *Rudna* i *Polkowice-Sierszowice* oraz dla ZO *Dębieńsko*.

Krzemionka (SiO₂) jest wykorzystywana w przemyśle gumowym i jako dodatek do polimerów. Oprócz zastosowania w ceramice i jako główny komponent szkła kwarcowego, znajduje zastosowanie w produkcji katalizatorów oraz farb ognioodpornych. Wytrącanie substancji mineralnych jest powszechnym zjawiskiem towarzyszącym eksploatacji złóż wód termalnych, a krzemionka jest jednym z wytrącających się związków chemicznych. Dlatego też

Tab. 5. Zakłady o perspektywicznych zasobach surowców do pozyskania z wód podziemnych
Table 5. Plants of resources of minerals prospective to recovery from groundwater

Obiekt – rodzaj wód <i>Site – type of water</i>	Stratygrafia <i>Stratigraphy</i>	Stopień zasolenia wody* <i>Salinity*</i>	Pierwiastki do odzysku <i>Minerals for recovery</i>
ZO <i>Dębieńsko</i> – zateżona solanka / <i>concentrated brine</i>	C	stężona solanka / <i>concentrated brine</i>	Mg, K, Br, Sr, I, Li, Ba, F
ZG <i>Rudna</i> KGHM – wody zmieszane / <i>mixed waters</i>	P	stężona solanka / <i>concentrated brine</i>	Mg, K, Br, Sr, B, Li, SiO ₂ , I
IKS SOLINO Góra – wody rzeczne / <i>rivers waters</i>	P	stężona solanka / <i>concentrated brine</i>	K, Mg, Br, Sr, B, I
Kolektor <i>Olza</i> – wody zmieszane / <i>mixed waters</i>	C	ślona / <i>salty</i>	Mg, K, Br, Sr, SiO ₂ , I, Li
<i>Geotermia Stargard</i>	J	stężona solanka / <i>concentrated brine</i>	Mg, K, Sr, Br, SiO ₂ , B
RO kop. <i>Pstrowski Zabrze</i>	C	ślona / <i>brackish</i>	Mg, K, SiO ₂ , Br, Sr, B
RO kop. <i>Siemianowice</i>	C	ślona / <i>brackish</i>	Mg, K, SiO ₂ , Br, B, Sr
RO Saturn <i>Czeladź</i>	C	półśladka / <i>semi fresh</i>	Mg, K, SiO ₂ , Fe, Mn, Sr
<i>Geotermia Pyrzyce</i>	J	stężona solanka / <i>concentrated brine</i>	Mg, K, Sr, Br, SiO ₂ , B
RO kop. <i>Gliwice</i>	C	ślona / <i>salty</i>	Mg, K, Br, SiO ₂ , Sr
<i>Geotermia Podhalańska Bańska</i>	Ng-T	półśladka / <i>semi fresh</i>	SiO ₂ , K, Mg, B, Sr

* Podział wg Słownika hydrogeologicznego (Dowgiałło i in., 2002) / *Division acc. to the "Hydrogeological Dictionary" (Dowgiałło et al., 2002).*

Tab. 6. Sumaryczne zasoby surowców do pozyskania z wód podziemnych w najbardziej perspektywicznych zakładach (Szuflicki i in., 2019; http://geoportal.pgi.gov.pl/surowce/export_import)**Table 6.** Total mineral resources to recovery from groundwater in the most prospective plants (Szuflicki et al., 2019; http://geoportal.pgi.gov.pl/surowce/export_import)

Surowiec <i>Mineral</i>	Zasoby do pozyskania z wód podziemnych <i>Resources to recovery from groundwater</i>	Krajowe zużycie/ zapotrzebowanie <i>Domestic usage/ demand</i>	Krajowa produkcja <i>Domestic production</i>	Import <i>Import</i>	Eksport <i>Export</i>	Pokrycie krajowego zapotrzebowania <i>Coverage of domestic demand</i>	Cena za tonę <i>Price for ton</i>	Wartość <i>Value</i>
	t/rok					%	PLN	mln PLN
K	19 379	1 008 145	0	1 045 166	37 021	3,4	*związki / <i>compounds</i>	
Mg	46 470	93 846	0	94 020	174	49,5	10 000	464,70
I	207	32	0	61	29	646,9	79 000	16,35
Br	3449	1240	0	1965	725	278,1	34 760	119,89
B	182	1633	0	2441	808	11,1	36 200	6,59
Ba	68	14 877	0	15 104	227	0,7	*związki / <i>compounds</i>	
Mn	34	3155	0	116 727	113 572	3,0	*związki / <i>compounds</i>	
Li	196	41	0	47	6	478,6	256 500	50,27
Sr	1555	772	0	828	56	201,5	4161	6,47
F	27	4706	0	4873	167	0,6	2612	0,007
Suma <i>Total</i>	72 309		0					664,34

* Uzyskane informacje na temat ceny surowca dotyczyły związków, a nie czystego pierwiastka / *The information obtained on the price of the minerals concerned compounds, not the pure elements.*

jej odzysk z wód termalnych ma podwójne znaczenie ze względu na oczyszczanie instalacji oraz produkcję krzemionki. W badanych wodach zawartość krzemionki wynosi od 2,5 do 95,6 mg/l i występuje ona głównie w formie H_4SiO_4 . Sumaryczne zasoby perspektywiczne SiO_2 wynoszą 2,5 tys. t/rok, przy medianie 15,8 t/rok i średniej 46,6 t/rok. Najwyższe zasoby oszacowano dla kopalni rud cynku i ołowiu *Olkusz-Pomorzany* i kopalni węgla brunatnego *Konin* i *Belchatów*, kopalni siarki *Osiek*, RO *Saturn* oraz *Geotermii Bańska*.

Ocena możliwości pozyskania pierwiastków z wód w opróbowanych obiektach

W wyniku przeprowadzonej analizy możliwości pozyskiwania surowców z wód uznano, że w 38 obiektach nie jest obecnie możliwe ich odzyskiwanie. Wynika to z różnych względów, głównie takich jak:

– bardzo niskie stężenia pierwiastków i niewielki pobór wody, co w efekcie daje nikome ich zasoby (np. kopalnie gipsu czy arsenu i złota);

– niskie stężenia pierwiastków, i chociaż ich zasoby oszacowano na stosunkowo duże, wskutek bardzo dużej ilości wody pompowanej z wyrobisk, pozyskiwanie pierwiastków z tak dużych ilości wody może być bardzo trudne i nieopłacalne (np. kopalnie węgla brunatnego);

– planowana krótka żywotność danego zakładu (np. *Ruch Jastrzębie* KWK *Jastrzębie-Bzie*, kop. *Olkusz-Pomorzany*).

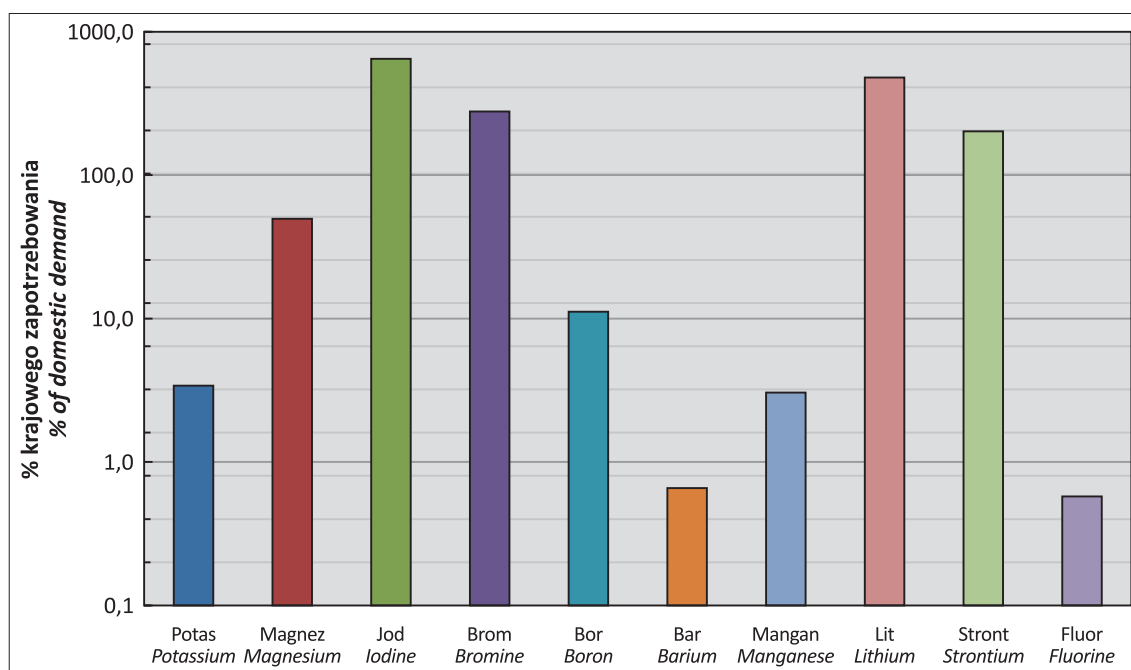
Pozostałe 29 obiektów uznano za perspektywiczne do pozyskiwania pierwiastków z wód, ale podzielono je na trzy grupy ze względu na potencjał odzysku.

Grupa I – zakłady najbardziej perspektywiczne (11 obiektów), w których należy koniecznie podjąć dalsze kroki w celu oceny możliwości pozyskiwania cennych pierwiastków z wód. Poza wysokimi zawartościami pierwiastków i dużym poborem/dopływem wód podziemnych, dającymi sumaryczne zasoby surowców rzędu kilku tys. t/rok, nie-

które z pierwiastków występują w stężeniach uznawanych za perspektywiczne do pozyskiwania. W tej grupie znalazła się przede wszystkim zateżona solanka z Zakładu Odsalania *Dębieńsko*, woda pompowana z kopalni rud miedzi i rejonów odwadniania (RO) Centralnego Zakładu Odwadniania Kopalni (CZOK) oraz zakładów geotermalnych (tab. 5).

Grupa II – zakłady o perspektywicznych zasobach, ale z utrudnioną ich eksploatacją (8 obiektów). W zakładach, które zaliczono do tej grupy, warto rozważyć odzysk pierwiastków z wód, ale w ścisłym powiązaniu z projektem zagospodarowania złoża. Są to czynne kopalnie miedzi i węgla kamiennego, o dużych zasobach surowców do pozyskania z wód, rzędu kilku tys. t/rok i dłuższej żywotności (określonej na podstawie stosunku ilości wydobywanego surowca do zasobów przemysłowych). Ale funkcjonowanie zakładu górniczego zależy też od innych czynników niż zasoby, np. od polityki energetycznej Unii Europejskiej, która obecnie wskazuje na konieczność likwidacji górnictwa węgla kamiennego, sytuacji na rynku handlu surowcami (opłacalność eksploatacji surowca), polityki surowcowej państwa. Wśród opróbowanych zakładów do tej grupy należą: ZG *Janina*, KWK ROW *Jankowice*, KWK *Budryk*, ZG *Sobieski*, KWK *Ruda Ruch Halemba* i KWK *Śląsk* oraz ZG *Polkowice-Sieroszowice* i ZG *Lubin* KGHM.

Grupa III – w zakładach tej grupy, przy obecnej ilości pompowanych wód, zasoby pierwiastków do pozyskania są małe, pomimo ich wysokich stężeń (10 obiektów). Przy zwiększeniu natężenia przepływu wód, np. pompowaniu z maksymalną wydajnością czy ujęciu wielootworowym, zasoby pierwiastków do pozyskania mogą być o wiele większe. Są to np. otwory gazowe PGNiG (KGZ Bogdaj-Uciechów, Tarnów i Pilzno), kopalnie soli (MILEX Sp. z o.o. Trzęsacz, Kopalnia Soli *Kłodawa* i Zakład Przeróbki Solanek Jod-Br Salco), oraz przedsiębiorstwa uzdrowiskowe: Cieplice, Ustroń, Kamień Pomorski, a także Kazimierskie Wody Lecznicze i Termalne.



Ryc. 3. Pokrycie krajowego zapotrzebowania na wybrane surowce możliwe do pozyskania z wód podziemnych (zakłady z grupy I)

Fig. 3. Coverage of domestic demand for selected mineral resources prospective for recovery from groundwaters (plants from group I)

W zakładach zaklasyfikowanych do grupy II i III pozyskiwanie surowców z wód jest warunkowe i obecnie jest niemożliwe, dlatego dalsze rozważania dotyczą tylko wód z zakładów z grupy I, czyli tych, które zostały uznane za najbardziej perspektywiczne do odzysku pierwiastków z wód. W wyniku analizy zasobów wykonanej w ramach tego zadania wstępnie oszacowano, że w 11 zakładach zaklasyfikowanych do grupy I możliwe do pozyskania jest w sumie ponad 72 tys. t cennych surowców rocznie. Sumarycznie, z zakładów we wszystkich trzech grupach do pozyskania jest aż 85 tys. t surowców, a optymalnie nawet 118,6 tys. t.

Wstępne szacunki opłacalności pozyskiwania pierwiastków z wód podziemnych w Polsce

Obecnie Polska gospodarka jest całkowicie zależna od zagranicznych źródeł dla: B, Fe, Mn, Li, Sr, F, Cs czy metali ziem rzadkich i importuje większość cennych surowców (tab. 6), które mogłyby być pozyskiwane z wód podziemnych jako „kopalina współwystępująca”. Na podstawie *Bilansu zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31 XII 2018 r.* (Szuflicki i in., 2019) oraz orientacyjnej ceny niektórych pierwiastków dokonano szacunkowej analizy zapotrzebowania w Polsce. Analizę przeprowadzono dla danych pochodzących z lat 2015–2018 (http://geoportal.pgi.gov.pl/surowce/export_import). Dostępne informacje zostały wykorzystane do zestawienia parametrów rynkowych dla wybranych surowców mineralnych, które potencjalnie mogą zostać pozyskane z obiektów zaklasyfikowanych do pierwszej grupy.

W tabeli 6 zestawiono sumaryczne zasoby wybranych surowców do pozyskania z wód podziemnych w zakładach z grupy I wraz z krajowym zapotrzebowaniem na dany surowiec, jego importem oraz ceną.

W przypadku jodu, bromu i litu całe zapotrzebowanie przemysłu mogłoby zostać pokryte w wyniku odzysku tych

pierwiastków z wód podziemnych Polski (szacowane zasoby: jod – 207 t/rok, brom – 3,45 tys. t/rok, lit – 196 t/rok). Szacowane zasoby dla pozostałych pierwiastków przedstawiają się następująco: zasoby magnezu do pozyskania z wód podziemnych w Polsce wynoszą aż 46,5 tys. t/rok i mogłyby pokryć ok. 49% krajowego zapotrzebowania na ten metal. Magnez występuje w największej ilości w grupie I zakładów perspektywicznych (tab. 5). Zasoby potasu oszacowano na 19,4 tys. t/rok, czyli stanowią one kilka procent zapotrzebowania na ten metal w Polsce. Podobnie zasoby baru, manganu czy fluoru. Zasoby boru oszacowano na 182 t/rok, czyli jest to ok. 11% w stosunku do zapotrzebowania. Natomiast zasoby strontu określono na 1,55 tys. t/rok, czyli mogłyby one pokryć całe zapotrzebowanie na ten metal. Na rycinie 3 przedstawiono pokrycie krajowego zapotrzebowania na wybrane pierwiastki możliwe do pozyskania z wód podziemnych w Polsce z zakładów z grupy I, czyli tych o największych zasobach i potencjale odzysku.

Warto też zwrócić uwagę na obecność innych pierwiastków występujących w analizowanych wodach podziemnych. Ich ilość jest dużo mniejsza (rzędu kg/rok), ale są to cenne pierwiastki takie jak: kobalt (907 kg/rok), tytan (229 kg/rok), cez (2,4 t/rok), uran (83 kg/rok), tal (163 kg/rok), molibden (908 kg/rok), srebro (1,8 t/rok) i suma pierwiastków ziem rzadkich (107 kg/rok). W tabeli 5 przedstawiono również pierwiastki możliwe do pozyskania z wód podziemnych pompowanych w poszczególnych zakładach. Jest to bardzo ważna informacja, ponieważ nawet jeśli odzysk pojedynczego pierwiastka nie jest ekonomicznie korzystny, to odzysk kilku pierwiastków może okazać się opłacalny. Najwięcej cennych surowców występuje w wodach pompowanych z wyrobisk kopalni miedzi *Rudna*, w zatężonych solankach Zakładu Odsalania *Dębieńsko* oraz wodach odprowadzanych kolektorem *Olza*.

Warto wspomnieć, że w zakładach geotermalnych używa się bardzo dużej sprawności wytwarzania energii elektrycznej przy temperaturze wody termalnej poniżej

100°C (Jabłońska i in., 2010; Pająk, Bujakowski, 2013). W Polsce jest bardzo duży potencjał adaptacji tej technologii i związane z tym możliwości znacznego obniżenia kosztów wytwarzania energii elektrycznej na potrzeby odzyskiwania składników mineralnych z wód podziemnych (Igliński i in., 2012).

Pilotażowe instalacje odzysku pierwiastków z wód podziemnych na świecie

Na podstawie wyników dotychczasowych badań można uznać, że odzysk surowców z wód podziemnych może być dodatkowym źródłem dochodów zakładów geotermalnych czy kopalń. W niektórych wcześniejszych badaniach (Maimoni, 1982) sugerowano nawet, że instalacja geotermalna może być źródłem większego przychodu z surowców pozyskanych z solanek niż z produkcji energii elektrycznej. Takie optymistyczne stanowisko spowodowało, że przemysł w USA finansował liczne projekty badawcze, które miały na celu opracowanie technologii odzysku pierwiastków (Neupane, Wendt, 2017a, b). W 2010 r. firma Simbol Materials otrzymała grant wysokości 3 mln dolarów z Departamentu Energii USA na pilotażowy projekt dotyczący oceny opłacalności odzysku litu z solanek geotermalnych, ale dotychczas nie prowadzi tam odzysku na skalę przemysłową. MGX Minerals od 2016 r. wykonuje badania dotyczące instalacji odzysku litu i innych minerałów z solanek z półroponośnych w Kanadzie i Utah. Projekt jest nadal na etapie badań i testów. Firma Pan Asia Metals prowadzi rozpoznanie zasobów litu w wodach geotermalnych w Kata Thong w Tajlandii. Instalacja do odzysku oraz zakład geotermalny są w ostatnim etapie budowy. Badania nad pozyskiwaniem krzemionki są prowadzone w Wairakei w Nowej Zelandii, Mammoth Lakes i Salton Sea w Kalifornii, ale wg danych z 2021 r. nie prowadzi się odzysku krzemionki z solanek na skalę przemysłową. W Japonii kilka zakładów pozyskuje jod z bogatych w ten pierwiastek wód wraz z wydobyciem gazu. Cała produkcja bromu pochodzi z solanek, m.in. w zakładach w USA, Chinach, Turkmenistanie i Ukrainie.

Wyniki badań wskazują, że wydobycie pierwiastków z solanek jest możliwe, a w szczególności technologie ekstrakcji SiO_2 i Li zostały z powodzeniem przedstawione w pilotażowych instalacjach w USA (Harrison, 2014). Niemniej jednak wdrożenie tych technologii na dużą skalę nie zostało jeszcze zrealizowane. Główne bariery w pozyskaniu surowców z wód podziemnych obejmują szeroki zakres problemów – od braku odpowiedniej technologii przez bardzo niskie zawartości cennych pierwiastków w wodach po dużą energochłonność procesów wydzielania. Pomimo że niektóre technologie odzyskiwania składników mineralnych z wód podziemnych wydają się być bardzo obiecujące (jak np. odparowanie, wydzielanie elektrochemiczne, strącanie, wymiana jonowa), to jednak większość wyników uzyskano z pilotażowych eksperymentów, w których zastosowano solanki o znacznie prostszym składzie chemicznym niż solanki naturalne (Sharkh i in., 2022).

WNIOSKI

Na podstawie wykonanych badań można wysunąć wnioski, że wody podziemne towarzyszące złożom kopalni w Polsce zawierają zasoby cennych pierwiastków w bardzo zróżnicowanych ilościach. W ponad połowie badanych obiektów oszacowane zasoby surowców wystę-

pują w ilościach, które nie są perspektywiczne. Jednak w 29 zakładach wody pompowane ze złóż surowców zawierają podwyższone stężenia kilku pierwiastków (najczęściej są to: B, Br, I, K, Li, Mg i Mn). Jeśli zostałyby one skutecznie odzyskane, mogą stanowić dodatkowy dochód dla przemysłu wydobywczego czy geotermalnego.

Wśród zakładów górniczych, najbardziej obiecujący jest Zakład Odsalania *Dębieńsko*, w którym oszacowano sumaryczne zasoby surowców do pozyskania z wód jako najwyższe (ok. 60% sumy wszystkich zasobów). Również ZG *Rudna* KGHM dysponuje jednymi z najwyższych zasobów i największą ilością surowców do pozyskania z wód podziemnych. Pozostałe obiekty, które warto objąć szczegółowymi badaniami to: Kopalnia Soli SOLINO, kolektor *Olza*, rejon odwadniania nieczynnych kopalń węgla kamiennego w Zabrze, Siemianowicach Śląskich, Czeladzi i Gliwicach oraz zakłady produkujące energię geotermalną w Stargardzie, Pyrzycach i Bańskiej. Wśród tych zakładów, jedynie solanka w Zakładzie Odsalania *Dębieńsko* jest wykorzystywana do produkcji soli, a solanka z Kopalni Soli SOLINO jest dostarczana do zakładu *Ciech* Soda Polska S.A., gdzie jest z niej pozyskiwany sól do produkcji sody oczyszczonej i kalcynowanej oraz chlorek wapnia. Pozostałe zakłady nie wykorzystują potencjału surowcowego wód pompowanych i zrzucanych do wód powierzchniowych.

W celu wdrożenia programu zrównoważonego wykorzystania zasobów mineralnych technologia pozyskiwania pierwiastków powinna być zaprojektowana dla poszczególnych rodzajów surowców, uwzględniając ich zawartość, ogólny chemizm danej solanki i prawdopodobne przyszłe warunki rynkowe dla surowców mineralnych.

Odzyskiwanie pierwiastków z wód kopalnianych dobrze wpisuje się w model gospodarczy, jakim jest gospodarka o obiegu zamkniętym (GOZ), który zakłada pozostawianie w obiegu wytworzonych produktów aż do momentu całkowitego wyczerpania ich funkcji użytecznych z uwzględnieniem minimalizacji powstających odpadów na rzecz wdrożenia procesów odzysku i recyklingu.

Wprowadzanie coraz wyższych opłat za zrzut solanek do środowiska oraz gwałtownie rosnące ceny surowców powodują, że oczyszczenie wód i odzyskiwanie pierwiastków staje się coraz bardziej opłacalne, a liczne ośrodki na świecie zajmujące się technologiami odzysku testują kolejne, nowoczesne metody, które są bardziej wydajne i tańsze w eksploatacji. Biorąc pod uwagę zarówno aspekt ekologiczny, jak i potencjalne korzyści ekonomiczne z odzyskiwania surowców z solanek, wydaje się być uzasadnione kontynuowanie badań nad poszukiwaniem metod odzyskiwania pierwiastków z wysoko zmineralizowanych wód. Informacje uzyskane w ramach omawianego w tym artykule projektu, pozwalają na wskazanie grupy perspektywicznych obiektów, odpowiednich do dalszych, bardziej szczegółowych badań. Są to wyeksploatowane złoża ropy naftowej i gazu, nieczynne kopalnie węgla kamiennego oraz zakłady produkujące energię geotermalną.

Autorzy pragną podziękować Paniom dr hab. Irenie Plucie i dr inż. Jadwidze Wagner za owocne dyskusje i liczne sugestie dotyczące problemów wód kopalnianych GZW. Dziękujemy anonimowemu Recenzentowi oraz prof. dr. hab. inż. Wojciechowi Ciężkowskiemu za recenzję artykułu i wszystkie cenne uwagi. W publikacji przedstawiono wyniki badań sfinansowanych ze środków NFOŚiGW w ramach umowy dotacji nr 289/2018/Wn-07/FG-GO-DN/D *Wsparcie działań Głównego Geologa Kraju w zakresie prowadzenia Polityki Surowcowej Państwa*.

LITERATURA

- BAILEY M.T. 2016 – Recovering resources from abandoned metal mine waters: An assessment of the potential options at passive treatment systems. Uniwersytet Newcastle. <https://theses.ncl.ac.uk/jspui/bitstream/10443/3433/1/Bailey%20%20M%202016.pdf>
- BOJARSKI L. 1978 – Solanki paleozoiku i mezozoiku w syneklizie perybałtyckiej. Prace Inst. Geol., 88.
- BOJARSKI L., SOKOŁOWSKI A. 1995 – Charakterystyka hydrodynamiczna i hydrochemiczna poziomów zbiornikowych czerwonego spągowa łącznie z wapieniem cechstyńskim w aspekcie występowania złóż gazu ziemnego na obszarze Niziny Polskiego. Nr CDBG 86457.
- BOURCIER W., BRUTON C., ROBERTS S., VIANI B., SCOTT S., MARTIN S. 2009 – Pilot-scale geothermal silica recovery at Mammoth Lakes. Public interest Energy Research (PIER). Program Final Project Report, Lawrence Livermore National Laboratory, p. 94.
- BOWELL R., SMITH K.S., PLUMLEE G.S., HAGEMAN P.L., KLEINMANN R. 2016 – Metal recovery from Mine waters: Feasibility nad Options – An Example Assessment from the Colorado Mineral Belt, USA. Proceeding IMWA. Freiberg. Niemcy.
- BUNDSCHUH J., TOMASZEWSKA B. (red.) 2017 – Geothermal water management. CRC Press, 402.
- CHANDIJ M., GARLICKI A., GRABSKI W., SZYBIST A. 1988 – Charakterystyka przemysłu solnego w Polsce i jego możliwości produkcyjne. Wydaw. AGH, Kraków.
- CHUDY K., WORSZA-KOZAK M. 2017 – Pierwiastki użyteczne w solankach dopływających do wyrobisk kopalń rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. Biul. Państw. Inst. Geol., 469: 93–104.
- DOWGIAŁŁO J. 2007 – Obszary perspektywiczne dla ujmowania wód przydatnych w lecznictwie i ciepłownictwie oraz mogących stanowić źródło surowców chemicznych. [W:] Paczyński B., Sadurski A. (red.), Hydrogeologia regionalna Polski, t. II: Wody mineralne, lecznicze i termalne oraz kopalniane. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 97–102.
- DOWGIAŁŁO J., KLAECZKOWSKI A.S., MACIOSZCZYK T., RÓŻKOWSKI A. 2002 – Słownik hydrogeologiczny. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- DUGAMIN EJM, RICHARD A., CATHELINEAU M., BOIRON M.C., DESPINOIS F., BRISSET A. 2021 – Groundwater in sedimentary basins as potential lithium resource: a global prospective study. Scientific report 11, 21091; <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99912-7>
- FARLEY E.P., WATSON E.L., MACDONALD D.D., BARTLETT R.W., KRISHNAN G.N. 1980 – Recovery of heavy metals from high salinity geothermal brine. SRI International, open file report, U.S. Bureau of Mines, Reno, Nevada.
- GALLUP D.L. 1998 – Geochemistry of geothermal fluids and well scales, and potential for mineral recovery. Ore Geol. Rev., 12 (4): 225–236.
- HARRISON S. 2014 – Technologies for extracting valuable metals and compounds from geothermal fluids. Final report for Department of Energy Geothermal Technologies Program. Grant DE-EE0002790. Pleasanton CA.
- HERMASSI M., GRANADOS M., VALDERRAMA C., AYORA C., CORTINA J.L. 2022 – Recovery of rare earth elements from acidic mine waters: An unknown secondary resource. Sci. Total Environ., 810. 152258. http://geoportal.pgi.gov.pl/surowce/export_import
<http://pl.wikipedia.org/>
<https://www.pgi.gov.pl/oferta-inst/analitika-chemiczna.html>
<https://geolog.pgi.gov.pl/#name=kob30dg043>
<https://www.medianauka.pl/fizyka-portal>
- IGLIŃSKI B., BUCZKOWSKI R., KUJAWSKI W., CICHOSZ M., PIECHOTA G. 2012 – Geoenergy in Poland, Renewable and Sustainable. Energy Rev., 16: 2545–2557.
- JABŁOŃSKA M., CIEPLIŃSKA A., SZYMANEK A., OCHODEK T. 2010 – Use of geothermal energy to produce clean energy in the Stirling engine. Chem. Process Eng., 31: 905–917.
- KACZMARCZYK M., TOMASZEWSKA B., BUJAKOWSKI W. 2022 – Innovative desalination of geothermal wastewater supported by electricity generated from low-enthalpy geothermal resources. Desalination, 524, 115450.
- KHALIL A., MOHAMMED S., HASHAIKEH R., HILAL N. 2022 – Lithium recovery from brine: Recent developments and challenges. Desalination, 528. 115611. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115611>
- KUCZYŃSKA A., KOWALCZYK A., PALAK-MAZUR D., RAZOWSKA-JAWOREK L., MIKOŁAJCZYK A., WOŹNICKA M., CABALSKA J., ROJEK A., PISKOREK K. 2019 – Opracowanie dotyczące kryteriów oceny stanu chemicznego jednolitych części wód podziemnych. GIOŚ, Warszawa.
- MACIOSZCZYK A., DOBRZYŃSKI D. 2002 – Hydrogeochemia strefy aktywnej wymiany wód podziemnych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- MAIMONI A. 1982 – Minerals recovery from Salton Sea geothermal brines: a literature review and proposed cementation process. Geothermics, 11: 239–258.
- MERTINEIT M., SCHRAMM M. 2019 – Lithium Occurrences in Brines from Two German Salt Deposits (Upper Permian) and First Results of Leaching Experiments. Minerals 9 (12): 766. <https://doi.org/10.3390/min9120766>
- MUDD M. 2000 – Acid In Situ Leach Uranium Mining: I USA and Australia (PDF). Tailings & Mine Waste '00. Fort Collins, CO, USA. Archived from the original (PDF) on 2009.
- NEUPANE G., WENDT D.S. 2017a – Assessment of Mineral Resources in Geothermal Brines in the US. Proceedings of 42nd Workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University. California. SGP-TR-212.
- NEUPANE G., WENDT D.S. 2017b – Potential economic values of minerals in brines of identified hydrothermal systems in the US. GRC Annual Meeting; <https://www.osti.gov/servlets/purl/1402042>
- NOBAHAR A., MELKA A.B., PUSTA A., LOURENÇO J.P., CARLIER J.D., COSTA M.C. 2022 – A new application of solvent extraction to separate copper from extreme acid mine drainage producing solutions for electrochemical and biological recovery processes. Mine Water Environ., <https://doi.org/10.1007/s10230-022-00865-8>
- NORDSTROM D.K., BOWELL R.J., CAMPBELL K.M., ALPERS C.N. 2017 – Challenges In Recovering Resources From Acid Mine Drainage. [W:] Wolkersdorfer C., Sartz L., Sillanpää M., Häkkinen A.: Mine Water & Circular Economy (Vol II): 1138–1146.
- PAJAK L., BUJAKOWSKI W. 2013 – Energia geotermalna w systemach binarnych. Prz. Geol., 61: 699–705.
- PLUTA I. 2005 – Wody kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego – geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania. Pr. Nauk. GIG 865: 169.
- PAŁYS J. 1969 – Możliwość praktycznego wykorzystania mikropierwiastków rozpoznanych w wodach kopalnianych Górnego Śląska. Prz. Górn., 6: 304–308.
- PŁOCHNIEWSKI Z., WAŻNY H. 1971 – Wody magnezowe Polski na tle geochemii magnezu. Kwart. Geol., 15 (1): 209–227.
- RAZOWSKA L. 2000 – Zmiany hydrogeochemiczne w rejonie częstochowskim spowodowane zatopieniem kopalń rud żelaza. Biul. Państw. Inst. Geol., 390: 35–96.
- RAZOWSKA-JAWOREK L., PASTERNAK M., KARPIŃSKI M., BĘDKOWSKI Z., KACZOROWSKI Z., WYSOCKA I., DRZEWICZ P., SOKOŁOWSKI K., KONIECZYŃSKA M. 2020 – Wstępna ocena możliwości pozyskiwania metali i pierwiastków z wód podziemnych. Raport końcowy realizacji zadania w ramach „Wsparcia działań Głównego Geologa Kraju w zakresie prowadzenia Polityki Surowcowej Państwa”. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- SHARKH B.A., AL-AMOUDI A.A., FAROOQUE M. I IN. 2022 – Seawater desalination concentrate-a new frontier for sustainable mining of valuable minerals. Clean Water 5 (9); <https://doi.org/10.1038/s41545-022-00153-6>
- SZUFLICKI M., MALON A., TYMIŃSKI M. (red.) 2019 – Bilans zasobów złóż kopalni w Polsce wg stanu na 31 XII 2018 r. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- TOMASZEWSKA B. 2011 – Utylizacja wód termalnych, korozja i skaling. Wstępne wyniki realizacji projektu badawczo-rozwojowego. Technika Poszukiwań Geologicznych Geotermia, Zrównoważony Rozwój, 1–2: 403–412.
- TOMASZEWSKA B., TYSZER M., BODZEK M., BUJAKOWSKI W. 2016 – Wstępne wyniki badań w kierunku uzyskania koncentratu na bazie wybranych wód zmineralizowanych. Technika Poszukiwań Geologicznych Geotermia, Zrównoważony Rozwój, 2: 169–1784.
- TOMASZEWSKA B., red. 2018 – Pozyskanie wód przeznaczonych do spożycia oraz cieczy i substancji balneologicznych w procesie uzdatniania wód geotermalnych. Wydaw. IGSMiE PAN.
- ULIASZ-MISIAK B. 2016 – Wody towarzyszące złożom węglowodórów jako potencjalne źródło jodu, litu i strontu. Gosp. Sur. Min., 32 (2): 31–44.
- ULIASZ-MISIAK B., WINID B. 2018 – Brines from the Mesozoic formations of northern and central Poland as a prospective source of chemical raw materials. Gosp. Sur. Min. – Min. Res. Manag., 34 (2): 5–20.
- WITCZAK S., KANIA J., KMIĘCIK E. 2013 – Katalog wybranych fizycznych i chemicznych wskaźników zanieczyszczeń wód podziemnych i metod ich oznaczania. Biblioteka Monitoringu Środowiska. Warszawa. www.zerobrines.eu
- WYSOCKA I., KACZOR-KURZAWA D., POROWSKI A. 2022 – Development and validation of seaFAST-ICP-QMS method for determination of rare earth elements total concentrations in natural mineral waters. Food Chemistry, 388, 133008.

Praca wpłynęła do redakcji 27.01.2022 r.
Akceptowano do druku 27.05.2022 r.