

KARINA KRZCIUK

*Zakład Geochemii i Ochrony Środowiska
Instytut Chemii
Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
Świętokrzyska 15G, 25-406 Kielce
E-mail: karina.krzciuk@ujk.edu.pl*

FITOGÓRNICZTWO PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH JAKO METODA ZRÓWNOWAŻONEGO GOSPODAROWANIA NIEODNAWIALNYMI ZASOBAMI ZIEMI

WSTĘP

Górnictwo konwencjonalne stanowi duże wyzwanie, zarówno ekonomiczne, jak i środowiskowe. Komercyjne wydobywanie rud powinno być przede wszystkim opłacalne, dlatego odbywa się najczęściej na terenach silnie wzbogaconych w pozyskiwane pierwiastki. Obszary te występują rzadko i są charakterystyczne jedynie dla lokalnych środowisk. Z drugiej strony, w obliczu szybkiego rozwoju cywilizacyjnego, zapotrzebowanie na metale i niemetale wciąż wzrasta, szczególnie na te wykorzystywane w nowoczesnych technologiach. Ponieważ surowce mineralne stanowią nieodnawialne zasoby Ziemi, coraz większą uwagę poświęca się ich zarówno racjonalnemu wykorzystaniu, jak i planowaniu oraz przestrzeganiu zasad zrównoważonego rozwoju podczas wydobywania. Wzrasta również popularność technologii pozyskiwania pierwiastków opartych na nowoczesnych metodach biotechnologicznych. Działania takie umożliwiają ekstrakcję metali z rud średnio wzbogaconych lub występujących w formie rozproszonej, a także umożliwiają remediację terenów zanieczyszczonych na skutek działań górniczych (SHEORAN i współaut. 2009). Wśród flory występującej endemicznie na tak trudnych do uprawy roślin terenach odkryto gatunki zdolne do ponadprzeciętnej, znacznie przekraczającej typową, akumulacji pierwiastków śladowych, w tym pierwiastków ziem rzadkich. Rośliny te nazwano hiperakumulatorami (JAFFRÉ i współaut. 1976, BROOKS i współaut. 1977). Hiperakumula-

tory zdolne są do ekstrakcji pierwiastków z gleby, a po okresie wzrostu i zbioru oraz spalaniu, ich biomasa stanowi tak zwaną biorudę (ang. bio-ore), którą w procesie fitogórnictwa wykorzystuje się do odzyskiwania pierwiastków o znaczeniu ekonomicznym (GAŁUSZKA 2005). Metoda ta może stanowić „zieloną”, przyjazną środowisku alternatywę dla górnictwa konwencjonalnego.

Pierwiastki ziem rzadkich (lantanowce; ang. rare earth elements, REE) to grupa metali z liczbą atomową od 57 (La-lantan) do 71 (Lu-lutet). Gospodarcze znaczenie lantanowców wiąże się z ich szerokim stosowaniem w przemyśle (głównie przemysł High-Tech), medycynie, a także w rolnictwie (PETROSINO i współaut. 2013, ZHANG i współaut. 2013). Od lat 50. ubiegłego wieku ich wydobywanie stale wzrasta, co ma obecnie wpływ na zwiększony udział w środowisku pierwiastków ziem rzadkich pochodzenia antropogenicznego. REE nie są pierwiastkami niezbędnymi dla roślin (THOMAS i współaut. 2014). W niektórych przypadkach może ujawniać się ich toksyczność ze względu na podobieństwo ich jonów do jonów wapnia (BROWN i współaut. 1990). Generalnie, toksyczność REE w stosunku do roślin jest niska. Rozpowszechnienie pierwiastków ziem rzadkich w Europie związane jest głównie z ich pochodzeniem geogenicznym, nie stwierdzono tu (w dużej skali) ani historycznych, ani współczesnych źródeł antropogenicznych REE (FEDELE i współaut. 2008). W Europie najwyższe zawartości lantanowców w formacjach litych występują

Słowa kluczowe: bioruda, fitoekstrakcja, fitogórnictwo, hiperakumulatory, pierwiastki ziem rzadkich

we Włoszech i w regionie Fennoskandynawii (PETROSINO i współaut. 2013). Największe pokłady REE znajdują się w Chinach, które dostarczają na rynek światowy ok. 95% tych pierwiastków (COOK i współaut. 2013). Choć toksyczność pierwiastków ziem rzadkich dla człowieka nie jest tak wysoka, jak np. kadmu czy ołowiu, to długotrwała ekspozycja na REE może powodować obniżenie IQ u dzieci (ZHU i współaut. 1996), zmiany w układach: krążenia, immunologicznym, nerwowym (ZHANG 2000). Dlatego zainteresowanie tą grupą pierwiastków nie ogranicza się do ich pozyskiwania, ważnym aspektem jest tu również oczyszczanie środowiska (remediacja).

Niniejszy artykuł stanowi ocenę procesu fitogórnictwa w kontekście zrównoważonego gospodarowania zasobami naturalnymi poprzez wskazanie plusów, minusów oraz perspektyw prezentowanej metody w pozyskiwaniu pierwiastków ziem rzadkich.

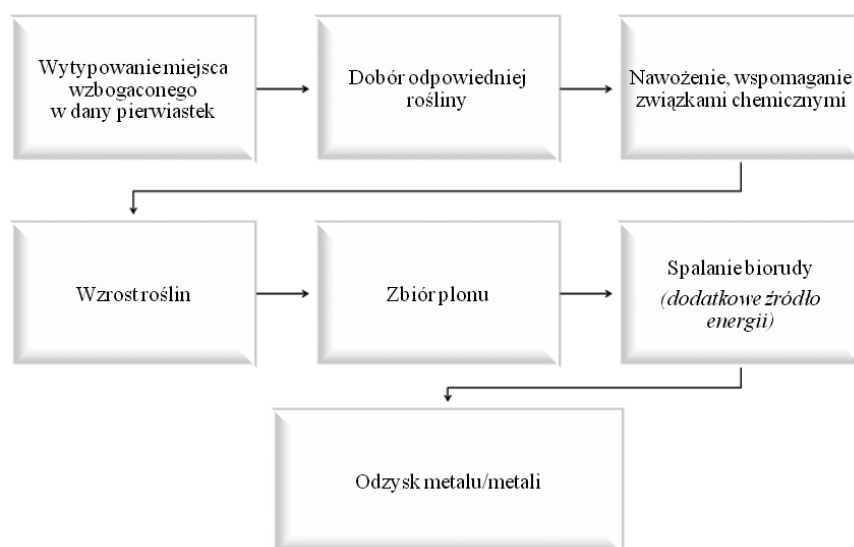
ROŚLINY (HIPER)AKUMULUJĄCE

Rośliny przystosowane do wzrostu i rozwoju na terenach wzbogaconych w pierwiastki śladowe nazywa się metalofitami, a wśród nich wyróżnia się hiperakumulatory, gdy stężenia pierwiastków w nadziemnych częściach roślin przekraczają ustalone wartości progowe, podane kolejno: 100 mg·kg⁻¹ suchej masy (SM) dla Se, Cd i Tl, 300 mg·kg⁻¹ SM dla Cu, Co, Cr; 1000 mg·kg⁻¹ SM dla Ni i Pb; 3000 mg·kg⁻¹ SM dla Zn oraz 10000 mg·kg⁻¹ SM dla Mn (VAN DER ENT i współaut. 2013). Dla sumy pierwiastków ziem rzadkich ustalono wartość graniczną wynoszącą 1000 mg·kg⁻¹ SM. Większość roślin hiperakumulujących posiada również współczynnik bioakumulacji (ang. bioaccumulation factor, BF; jako stosunek ilości pierwiastka w nadziemnych częściach rośliny do jego ilości w glebie) większy od 1 (WANG i współaut. 2012). Hiperakumulatory są zdolne do akumulacji nawet 100-1000 krotnie wyższych stężeń pierwiastków w warunkach naturalnych (REEVES 1992), w porównaniu do roślin nie będących akumulatorami. Blisko 90% hiperakumulatorów o wysokim potencjale wykorzystania w fitogórnictwie stanowią gatunki endemiczne dla gleb serpentynitowych, występujących m.in. w Portugalii, na Bałkanach, w Turcji, Iranie, Nowej Kaledonii, Indonezji, na Filipinach, w Australii, na Kubie, czy w centralnej Brazylii (KRZCIUK i GAŁUSZKA 2015). Obecnie znanych i opisanych jest ok. 500 gatunków hiperakumulatorów, choć liczba ta stale wzrasta. Około 80% z nich stanowią hiperakumulatory niklu (VAN DER ENT i współaut. 2013), znanych jest też ok. 20 gatunków roślin hiperakumulujących REE. Przykładowe ilości REE w roślinach hiperakumulujących te

pierwiastki (w mg·kg⁻¹ SM) są następujące: *Carya cathayensis* – od 3 do 2296; *Dicranopteris dichotoma* – 3358; *Pronephrium simplex* – 1234 (LIU i współaut. 2018). Przykładowe gatunki hiperakumulatorów REE to m.in. rośliny z gatunku *Asplenium*, *Carya*, *Pronephrium* (OZAKI i współaut. 2000, XUE 2009, THOMAS 2011). Sam proces hiperakumulacji wśród roślin jest swego rodzaju fenomenem i nie jest to zjawisko do końca poznane. Roślina przeznaczona do procesu fitogórnictwa powinna odznaczać się następującymi cechami: (a) szybko rosnać, (b) produkować dużą ilość biomasy, (c) mieć dobrze rozwinięty system korzeniowy, (d) mieć zdolność akumulacji dużej ilości pierwiastków śladowych, (e) mieć zdolność efektywnego transportu pierwiastków z korzeni do pędów, (f) wykazywać tolerancję w stosunku do zakumulowanych pierwiastków, (g) móc szybko przystosowywać się do różnych warunków klimatycznych, (h) być odporna na patogeny i szkodniki, (i) być łatwa w uprawie i zbiorze, (j) powinna mieć również wykształcone mechanizmy odstraszaające roślinożerców, tak aby zapobiec wprowadzaniu toksyn do łańcucha pokarmowego (ALI i współaut. 2013). W idealnym przypadku, roślina posiada wszystkie wyżej wymienione cechy, jednak najczęściej dobór hiperakumulatorów do fitogórnictwa wiąże się z pewnymi kompromisami. Częstym rozwiązaniem jest wybór roślin do fitoekstrakcji charakteryzujących się mniejszą zdolnością do akumulacji pierwiastka, a większym przyrostem biomasy; dobrym rozwiązaniem jest wspomaganie akumulacji przez dodatek do gleby odpowiednich związków chemicznych (patrz Metody zwiększające efektywność ekstrakcji metali z gleby).

POZYSKIWANIE METALI METODĄ FITOGÓRNICZWA

Fitoekstrakcja znalazła zastosowanie nie tylko w fitoremediacji, polegającej na remediacji wód, gleb z zanieczyszczeń, ale też w fitogórnictwie, polegającym na odzyskiwaniu pierwiastków o wartości ekonomicznej. Proces fitogórnictwa został przedstawiony na Ryc. 1. Pierwszym etapem procesu jest wytypowanie miejsca wzbogaconego w dany pierwiastek lub pierwiastki. Mogą to być gleby naturalnie wzbogacone w wybrane pierwiastki, czy też gleby zanieczyszczone, jak np. składowiska odpadów pogórnictwa, miejsca o wzmożonej działalności przemysłowej. Kolejnymi etapami są: dobór odpowiedniej rośliny i ewentualne wspomaganie wzrostu roślin i ułatwianie przyswajania przez nie pierwiastków przez dodatek nawozów, czy odpowiednich związków chemicznych. Po zakończeniu wzrostu roślin następuje zbiór plonu i spalanie biuru-



Ryc. 1. Schematyczne ujęcie najważniejszych etapów procesu fitogórnictwa.

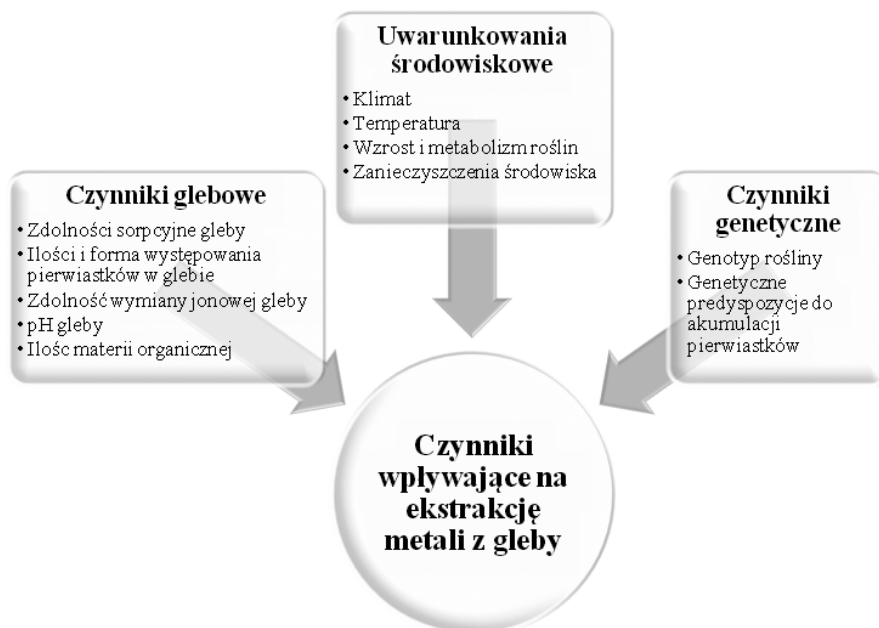
dy w celu odzyskania pierwiastka z biomasy. Sam proces spalania może stanowić dodatkowe źródło energii. Po etapie odzysku metali należy ponownie zbadać poziom zawartości pierwiastka w glebie, w celu sprawdzenia czy jest słuszne przeprowadzenie kolejnych serii upraw.

METODY ZWIEKSZAJĄCE EFEKTYWNOŚĆ EKSTRAKЦИИ METALI Z GLEBY

Wydajność fitogórnictwa zależy nie tylko od właściwych cech roślin, ale również od formy występowania metali i niemetalu w

glebie. Jedynie część pierwiastków jest dostępna dla roślin (biodostępna). Efektywność fitogórnictwa może zatem zostać poprawiona nie tylko przez wpływ na czynniki związane z roślinami, ale także przez zwiększenie mobilności pierwiastków, czyli zmodyfikowanie czynników powiązanych z glebą (LASAT 2002) (Ryc. 2).

Pierwiastki pochodzenia naturalnego mają z reguły dużo niższą biodostępność, niż te pochodzące ze źródeł antropogenicznych (BOLAN i współaut. 2014). Na biodostępność pierwiastków w glebie wpływa szereg procesów fizyko-chemicznych decydujących o rozpuszczalności ich związków.



Ryc. 2. Najważniejsze czynniki wpływające na ekstrakcję metali z gleby (BHARGAVA i współaut. 2012).



Ryc. 3. Metody wpływające na efektywność fitoekstrakcji.

Jednym z ważniejszych aspektów fitogórnictwa jest zwiększenie zdolności akumulacyjnej roślin (Ryc. 3). Kluczową rolę odgrywa również biomasa roślin. Dlatego prócz utrzymania optymalnego pH wpływającego na biodostępność metali, ważne jest również nawożenie, które wspomaga prawidłowy rozwój i wzrost roślin (SHEORAN i współaut. 2009). Nawozy azotowe i potasowe dodawane do gleby powodują obniżenie pH, zwiększenie mobilności większości pierwiastków śladowych, a także lepszy wzrost roślin, gdyż w ich skład wchodzi ważne pierwiastki biogenne. Ilość i jakość dodawanych nawozów powinna być dobierana w zależności od danego przypadku. Udowodniono, że dodatek takich substancji, prócz przyrostu biomasy roślin, pociąga za sobą zwiększoną akumulację pierwiastków. Gleby o dużym potencjale wykorzystania w fitogórnictwie REE są zwykle zubożone w cenne mikro- i makroelementy, jak magnez czy wapń. Dodatek nawozów powoduje nawet kilkakrotny wzrost biomasy roślin (SHEORAN i współaut. 2009).

Rośliny pobierają pierwiastki z roztworu glebowego za pomocą korzeni (ryzosfera). Dlatego też naturalne hiperakumulatory zdolne są do uwalniania związków chelatujących (gł. fitochelaty) do ryzosfery. Dzięki temu, znacznie poprawia się biodostępność metali oraz ich transport do nadziemnych części roślin (EAPEN i D'SOUZA 2005). Fitochelaty są to zwykle związki organiczne o niskiej masie cząsteczkowej, jak kwasy: jabłkowy, malonowy, szczawiowy, octowy, bursztynowy, czy też cukry i aminokwasy. Ponieważ hiperakumulatory zazwyczaj charakteryzują się powolnym wzrostem i produkcją małej ilości biomasy, dlatego też szybkość procesu akumulacji pierwiastków jest znacznie ograniczona. Można ją jednak zwiększyć poprzez dodatek substancji chelatujących (np. kwas cytrynowy, EDTA, DTPA) (SHEORAN i współaut. 2009). W ryzosferze obecne są również mikroorganizmy, zarówno te żyjące wolno, jak i te pozostające w symbiozie z roślinami (bakterie i grzyby). Wytwarzają one związki pomagające w

detoksykacji szkodliwych pierwiastków. Ich obecność może również zwiększyć biodostępność metali i wpłynąć na efektywność ich pobierania (YANG i współaut. 2005). Wydajność przyswajania pierwiastków przez rośliny może zostać zwiększona także dzięki inżynierii genetycznej. W naturalnych warunkach rośliny hiperakumulujące posiadają dość małą biomasa, dlatego dobrą alternatywą mogą być rośliny transgeniczne (SHAH i NONGKYNRH 2007). Jednym z rozwiązań jest transmisja genów hiperakumulatora (tolerancja i detoksyfikacja) do roślin nieakumulujących (CLEMENS 2001).

ASPEKT EKONOMICZNY FITOGÓRNICTWA

Najpopularniejszym przykładem praktycznego wykorzystania fitogórnictwa jest użycie hiperakumulatora *Alyssum murale* do pozyskiwania niklu (ZHANG i współaut. 2014). Warunkiem wykorzystania procesu w praktyce jest cena ekstrahowanych z gleby pierwiastków i ogólna opłacalność metody. Jedną z roślin hiperakumulujących REE, mającą duży potencjał do ich fitoekstrakcji z gleb, jest *Dicranopteris dichotoma* (LIU i współaut. 2018). W Tabeli 1 przedstawiono porównanie popularnych hiperakumulatorów wybranych pierwiastków śladowych z *D. dichotoma*. Roślina ta charakteryzuje się stosunkowo dużą produkcją biomasy, w porównaniu do innych gatunków hiperakumulatorów. Jej pędy zawierają ok. 0,2% REE, co w przeliczeniu na hektar uprawy daje możliwość pozyskania 230-240 kg REE (LIU i współaut. 2018). Przykładowe ceny pierwiastków należących do grupy lekkich pierwiastków ziem rzadkich (LREE) wynoszą ok. 5418 USD/tonę dla ceru, do 59084 USD/tonę dla neodymu, natomiast ceny pierwiastków należących do grupy ciężkich pierwiastków ziem rzadkich (HREE) to: dysproz – 246 USD/kg; terb – 575 USD/kg (na podstawie <http://mineralprices.com>; styczeń 2019). Po zbiorze roślin, kolejnym krokiem w pozyskiwaniu cennych metali jest spalanie biomasy i pro-

Tabela 1. Rośliny o potencjale wykorzystania w fitogórnictwie i ceny ekstrahowanych metali (BROOKS i współaut. 1998).

Metal	Cena metalu, USD·t ⁻¹	Gatunek rośliny	Biomasa (t·ha ⁻¹ ·rok ⁻¹)	Ilość akumulanego pierwiastka (mg·kg ⁻¹ SM)	Definiowany zakres akumulacji (mg·kg ⁻¹ SM)*	Zawartość pierwiastka w roślinach nieakumulujących (mg·kg ⁻¹ SM)
Cynk (Zn)	2641 ^a	<i>Thlaspi calaminare</i>	4	10000	3000	100
Kadm (Cd)	2739 ^c	<i>Thlaspi caerulescens</i>	4	3000	100	1
Kobalt (Co)	36000 ^b	<i>Haumaniastrum robertii</i>	4	10200	300	1
Miedź (Cu)	5925 ^a	<i>Haumaniastrum katangense</i>	5	8356	300	1
Mangan (Mn)	1985 ^c	<i>Macadamia neurophylla</i>	30	55000	10000	400
Nikiel (Ni)	11780 ^a	<i>Berkheya coddii</i>	18	17000	1000	2
Ołów (Pb)	2088 ^a	<i>Thlaspi rotundifolium</i>	4	8200	1000	5
ΣREE	5418-1632972 ^{ci}	<i>Dicranopteris dichotoma</i>	15	2032	1000	1**

*wg Van Der Ent i współaut. 2013; **Markert 1992; a, średnia cena z ostatnich 3 miesięcy sprawdzana w styczniu 2019 wg portalu <http://hutnictwo.wnp.pl/notowania/metale/>; b, cena sprawdzana w styczniu 2019 wg portalu <http://lme.com/>; c, cena sprawdzana w styczniu 2019 wg portalu <http://mineralprices.com/>; i, zakres cen dla pierwiastków ziem rzadkich (ceny od 5418 USD·t⁻¹ dla Ce do 1632972 USD·t⁻¹ dla Gd)

dukcja biorudy, co doprowadza do pozbycia się części organicznej i wzbogacenia pozyskiwanych pierwiastków. Następnie wykonuje się ługowanie, w którym parametry procesu dobiera się w zależności od ilości Si i Al w tkankach roślin. Popioły zawierają około 1,6% wagowego REE. Średni odzysk REE z popiołu *D. dichotomia* wynosi 93%. Jednak spopielone części roślin zawierają dużą część fazy amorficznej, przez co efektywne ługowanie może okazać się niemożliwe (LAUBIE i współaut. 2016). Obecnie trwają prace nad rozwinięciem różnych metod ekstrakcji REE z materiału roślinnego, jak np. bezpośrednia ekstrakcja za pomocą EDTA (LAUBIE i współaut. 2016).

PODSUMOWANIE I PERSPEKTYWY

Jedną z największych zalet fitogórnictwa jest możliwość pozyskiwania cennych metali, w tym pierwiastków ziem rzadkich z rud rozproszonych, gleb średnio wzbogaconych, czy z miejsc o dużym zanieczyszczeniu pierwiastkami o znaczeniu gospodarczym. Kolejną, niewątpliwą zaletą procesu jest możliwość jednoczesnego oczyszczania gleb z potencjalnie toksycznych pierwiastków (fitoremediacja), a także możliwość pozyskiwania ener-

gii ze spalanej biorudy. Przyczynia się to do zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych i innych szkodliwych substancji powstających podczas spalania biorudy, w porównaniu ze spalaniem węgla. Metoda fitogórnictwa REE jest proekologiczna, sprzyja również zrównoważonemu rozwojowi i gospodarowaniu nieodnawialnymi zasobami Ziemi. Jednym z istotnych minusów fitogórnictwa jest długi okres oczekiwania na zbiór plonów, a ich wydajność zależy od biomasy i szybkości wzrostu roślin. Ograniczeniem mogą być również: niewielka biodostępność pierwiastków w glebie, a także konieczność ich występowania w powierzchniowych częściach litosfery (ograniczony zasięg korzeni). Gleby zwykle zanieczyszczone są różnymi pierwiastkami, które mogą zaburzać wzrost roślin. Akumulacja pierwiastków przez rośliny niesie za sobą również ryzyko wprowadzenia zaabsorbowanych metali w łańcuch pokarmowy zwierząt, a dalej ludzi. Jednak przeszkody te należy traktować nie jako wady eliminujące stosowanie fitogórnictwa w praktyce, ale wyzwania, których rozwiązanie będzie stanowić krok ku zrównoważonej gospodarce zasobami. Powszechne wykorzystanie pierwiastków ziem rzadkich w nowoczesnych technologiach obli-guje do znalezienia alternatyw ich pozyskiwa-

nia. Konwencjonalne wydobycie pierwiastków ziem rzadkich w niektórych regionach świata przyczyniło się do włączenia do globalnego obiegu REE pokłady pierwiastków pochodzenia antropogenicznego. Zanieczyszczenie pierwiastkami ziem rzadkich może wpływać na zdrowie człowieka, dlatego stosowanie technik wykorzystujących rośliny zdolne do ekstrakcji REE z gleby (fitoremediacja) jest również zasadne. W przypadku fitogórnictwa, część hiperakumulatorów efektywnie pobiera duże ilości REE z gleby, jednak kilka aspektów wymaga jeszcze dodatkowych badań. Pierwszym z nich jest opracowanie efektywnego i taniego pozyskiwania REE z biorudy, a także konieczność przeprowadzania badań i poszukiwania innych gatunków roślin akumulujących REE oraz poznanie szczegółów dotyczących pobierania, frakcjonowania i akumulacji REE w roślinach. Rozwiązanie tych problemów wydaje się szczególnie istotne nie tylko z punktu widzenia ekonomicznego (obecnie zdominowany rynek przez Chiny), ale także z punktu zrównoważonego gospodarowania nieodnawialnymi zasobami Ziemi.

PODZIĘKOWANIA

Autorka pragnie serdecznie podziękować Pani Profesor Agnieszce Gałuszce za udzielone wsparcie merytoryczne i korektę tekstu.

Streszczenie

Komercyjne wydobycie rud metali związane jest zwykle z surowcami mineralnymi zawierającymi znaczne ilości tych pierwiastków i wymaga dużych nakładów finansowych. Tak bogate rudy występują rzadko, a wzrastający popyt na surowce mineralne skutkuje potrzebą znalezienia alternatywnych metod pozyskiwania pierwiastków z rud mniej wzbogaconych. Naprzeciw temu wyzwaniu wychodzą dziś nowoczesne metody biotechnologiczne. Część z endemicznych gatunków roślin jest zdolna do gromadzenia w swoich tkankach bardzo wysokich stężeń pierwiastków śladowych i są one znane jako hiperakumulatory. Proces przyswajania pierwiastków z gleby przez hiperakumulatory nazywany jest fitoekstrakcją i może być stosowany w fitogórnictwie, polegającym na uprawie roślin na terenach wzbogaconych w pierwiastki oraz zebraniu i spalaniu biomasy w celu uzyskania cennej ekonomicznie biorudy. Fitogórnictwo jest zgodne ze współczesnymi trendami ekologicznymi i zasadami zrównoważonego rozwoju. Metoda ta jest stosowana od lat 80. ubiegłego stulecia, początkowo jedynie w celu pozyskiwania niklu. Obecnie używana jest w szerszym zakresie pierwiastków (m.in. Ti, Co, Ag, Au), w tym pierwiastków ziem rzadkich (ang. rare earth elements, REE). REE to grupa metali od La do Lu uznawana za kluczową dla rozwoju współczesnej gospodarki. W artykule zaprezentowano najważniejsze aspekty fitogórnictwa REE, jego opłacalność, wady i zalety oraz perspektywy rozwoju w niedalekiej przyszłości.

LITERATURA

ALI H., KHAN E., SAJAD M. A., 2013. *Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications*. Chemosphere 91, 869-881.

- BHARGAVA A., CARMONA F. F., BHARGAVA M., SRIVASTAVA S., 2012. *Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals*. J. Environ. Manage. 105, 103-120.
- BOLAN N., KUNHIKRISHNAN A., THANGARAJAN R., KUMPIENE J., PARK J., MAKINO T., KIRKHAM M. B., SCHECKEL K., 2014. *Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils. To mobilize or to immobilize?* J. Hazard. Mat. 266, 141-166.
- BROOKS R. R., LEE J., REEVES R. D., JAFFRÉ T., 1977. *Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants*. J. Geochem. Explor. 7, 49-57.
- BROOKS R. R., CHAMBERS M. F., NICKS L. J., ROBINSON B. H., 1998. *Phytomining*. Trends Plant Sci. 3, 359-362.
- BROWN P. H., RATHJEN A. H., GRAHAM R. D., TRIBE D. E., 1990. *Rare earth elements in biological systems*. [W]: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. vol.13*. GSCHNEIDNER K. A. JR., EYRING L. (red.), Elsevier Sciences Publisher B. V., New York, 423-453.
- CLEMENS S., 2001. *Developing tools for phytoremediation: towards a molecular understanding of plant metal tolerance and accumulation*. Int. J. Occupat. Med. Environ. Health 14, 235-239.
- COOK N. J., CIOBANU C. L., O'RIELLY D., WILSON R., DAS K., WADE B., 2013. *Mineral chemistry of Rare Earth Element (REE) mineralization, Browns Ranges, Western Australia*. Lithos 172-173, 192-213.
- EAPEN S., D'SOUZA S. F., 2005. *Prospects of genetic engineering of plants for phytoremediation of toxic metals*. Biotechnol. Adv. 23, 97-114.
- FEDELE L., PLANT J. A., DE VIVO B., LIMA A., 2008. *The rare earth element distribution over Europe: geogenic and anthropogenic sources*. Geochem. Explor. Environ. Anal. A 8, 3-18.
- GALUSZKA A., 2005. *Wykorzystanie mikroorganizmów i roślin do pozyskiwania metali*. Przegl. Geol. 53, 858-862.
- JAFFRÉ T., BROOKS R. R., LEE J., REEVES R. D., 1976. *Sebertia acuminata: a nickel-accumulating plant from New Caledonia*. Science 193, 579-580.
- KRZCIUK K., GALUSZKA A., 2015. *Prospecting for hyperaccumulators of trace elements: a review*. Crit. Rev. Biotechnol. 35, 522-532.
- LASAT M. M., 2002. *Phytoextraction of toxic metals: a review of biological mechanisms*. J. Environ. Qual. 31, 109-120.
- LAUBIE B., CHOUR Z., GUO M. N., LIU C., YUAN M., LIU W. S., MOREL J. L., TANG Y. T., SIMONNOT M.-P. R. O., MUHR L., 2016. *Rare Earth Element (REE) recovery from Dicranopteris dichotoma*. 9th Sino-French workshop on soil pollution and remediation: reclamation and valorization of mine sites. Guangzhou (China), 31st October – 3rd November.
- LIU C., YUAN M., LIU W.-S., GUO M.-N., HUOT H., TANG Y.-T., LAUBIE B., SIMONNOT M.-O., MOREL J. L., QIU R.-L., 2018. *Element case studies: rare earth elements*. [W]: *Agromining: farming for metals, mineral resource reviews*. VAN DER ENT A., ECHEVARRIA G., BAKER A. J. M., MOREL J. L. (red.). Springer International Publishing AG, Cham, 297-308.
- MARKERT B., 1992. *Establishing of 'reference plant' for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting*. Water Air Soil Pollut. 64, 533-538.
- OZAKI T., ENOMOTO S., MINAI Y., AMBE S., MAKIDE Y., 2000. *A survey of trace elements in pteridophytes*. Biol. Trace Elem. Res. 74, 259-273.

- PETROSINO P., SADEGHI M., ALBANESE S., ANDERSON M., LIMA A., DE VIVO B., 2013. REE contents in solid sample media and stream water from different geological contexts: Comparison between Italy and Sweden. *J. Geochem. Explor.* 133, 176-201.
- REEVES R. D., 1992. *Hyperaccumulation of nickel by serpentine plants*. [W]: *The Vegetation of Ultramafic (Serpentine) Soils*. BAKER A. J. M., PROCTOR J., REEVES R. D. (red.). Intercept Ltd., Andover, 253-277.
- SHAH K., NONGKYNRIH J. M., 2007. *Metal hyperaccumulation and bioremediation*. *Biol. Plant.* 51, 618-634.
- SHEORAN V., SHEORAN A., POONIA P., 2009. *Phytomining: a review*. *Minerals Engin.* 22, 1007-1019.
- THOMAS P. J., CARPENTER D., BOUTIN C., ALLISON J. E., 2014. *Rare earth elements (REEs): Effects on germination and growth of selected crop and native plant species*. *Chemosphere* 96, 57-66.
- THOMAS W. A., 2011. *Accumulation of rare earths and circulation of cerium by mockernut hickory trees*. *Canad. J. Bot.* 53, 1159-1165.
- VAN DER ENT A., BAKER A. J. M., REEVES R. D., POLLARD A. J., SCHAT H., 2013. *Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction*. *Plant Soil* 362, 319-334.
- WANG Y., YAN A., DAI J., WANG N. N., WU D., 2012. *Accumulation and tolerance characteristics of cadmium in Chlorophytum comosum: a popular ornamental plant and potential Cd hyperaccumulator*. *Environ. Monitor. Assess.* 184, 929-937.
- XUE Y., 2009. *Studies of the hyperaccumulation ability of Pronephrium simplex and Pronephrium triphyllum to rare earth elements and their binding peptides*. Xiamen University, BSc Thesis, Xiamen.
- YANG X., FENG Y., HE Z., STOFFELLA P. J., 2005. *Molecular mechanisms of heavy metal hyperaccumulation and phytoremediation*. *J. Trace Elem. Med. Biol.* 18, 339-353.
- ZHANG C., LI Q., ZHANG M., ZHANG N., LI M., 2013. *Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants*. *Acta Pharmaceutica Sinica B* 3, 20-24.
- ZHANG H., FENG J., ZHU W. F., LIU C. Q., XU S. Q., SHAO P. P., WU D.S., YANG W. J., GU J. H., 2000. *Chronic toxicity of rare earth elements on human beings*. *Biol. Trace Elem. Res.* 73, 1-17.
- ZHANG X., HOUZELOT V., BANI A., MOREL J. L., ECHEVARRIA G., SIMONNOT M.-O., 2014. *Selection and combustion of Ni-hyperaccumulators for the phytomining process*. *Int. J. Phytoremed.* 16, 1058-1072.
- ZHU W., XU S., ZHANG H., FENG J., 1996. *Investigation on the intelligence quotient of children in the areas with high REE background (I) – REE bioeffects in the REE-high areas of southern Jiangxi Province*. *Chin. Sci. Bull.* 41, 1977-1981.

KOSMOS Vol. 68, 3, 443–449, 2019

KARINA KRZCIUK

Geochemistry and the Environment Division, Institute of Chemistry, Jan Kochanowski University in Kielce, 15G Świętokrzyska St., 25-406 Kielce, E-mail: karina.krzciuk@ujk.edu.pl

PHYTOMINING OF RARE EARTH ELEMENTS (REE) AS A METHOD OF SUSTAINABLE MANAGEMENT OF NON-RENEWABLE RESOURCES

Summary

Commercial mining of elements is usually based on very enriched ores and requires large financial outlays. Ores revealing high concentrations of metals and non-metals rarely occur in nature. On the other hand, the sub- and low- grade ore bodies are localized in many parts of world, but their use in conventional mining is not profitable. An increasing demand for mineral resources imposed the need for a search of new mining methods that could employ sub- and low-grade ores. Innovative biotechnology techniques could provide the solution to this problem. Some of the endemic plant species are able to accumulate extremely high concentrations of elements and are known as hyperaccumulators. The process of uptake elements from the soil by hyperaccumulators is called phytoextraction and can be used in phytomining. Phytomining method is based on planting the hyperaccumulator crops over a low and sub-grade ores or mineralized soils, harvesting and burning yields to produce commercial bio-ore. Phytomining is known as compatible with contemporary green trends and sustainable development. This method has been used since the 80s of the last century, initially, it was only applied to recover nickel from burned plant biomass. Currently is used for a wider range of elements (e.g. Tl, Co, Ag, Au), as well as for the rare earth elements (REE). REE are metals from La to Lu recognized as crucial for the development of modern economy. This article presents the most important aspects of phytomining of REE, its profitability, the advantages and disadvantages of the method and its development prospects in the near future.

Keywords: bio-ore, hyperaccumulators, phytoextraction, phytomining, rare earth elements