

Nuklidy promieniotwórcze w wodach pochodzących z podziemnych zakładów górniczych

Data wpłynięcia do Redakcji: 04/2024
Data akceptacji przez Redakcję do publikacji: 05/2024

2024, volume 13, issue 2, pp. 145-153

Izabela Chmielewska
Główny Instytut Górnictwa, Poland

Stefan Czerwiński
Poland

Andrzej Chmiela
Spółka Restrukturyzacji Kopalń S.A. Poland



Streszczenie: Górny Śląsk jest specyficznym regionem na mapie Polski, gdzie od bardzo dawna prowadzona jest intensywna działalność górnicza. Niezoderżalnie z wydobywaniem węgla, związana jest konieczność odwadniania zakładów górniczych bez względu na to czy jest to kopalnia podziemna czy odkrywkowa. Wody pochodzące z odwadniania kopalń to w dużej mierze solanki o znacznym stopniu mineralizacji, charakteryzujące się bardzo zróżnicowanym składem chemicznym. Dominujące jony to chlorki, siarczany, sól, potas oraz bar, a dodatkowo solanki pochodzące z głębszych wyrobisk mogą zawierać podwyższone stężenia naturalnych nuklidów promieniotwórczych. Zazwyczaj wody kopalniane odprowadzane są na powierzchnię i zrzucane do lokalnych potoków, rzek czy cieków wodnych, tym samym mogą powodować skażenia chemiczne i promieniotwórcze środowiska naturalnego. Śląskie Centrum Radiometrii Środowiskowej GIG-PIB od kilkudziesięciu lat prowadzi regularny monitoring wód kopalnianych pod kątem zawartości izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra . W pracy zostaną omówione metody stosowane do celów badawczych oraz przedstawione wyniki otrzymane w trakcie prowadzonego monitoringu.

Słowa kluczowe: wody kopalniane, promieniotwórczość naturalna, izotopy radu, monitoring

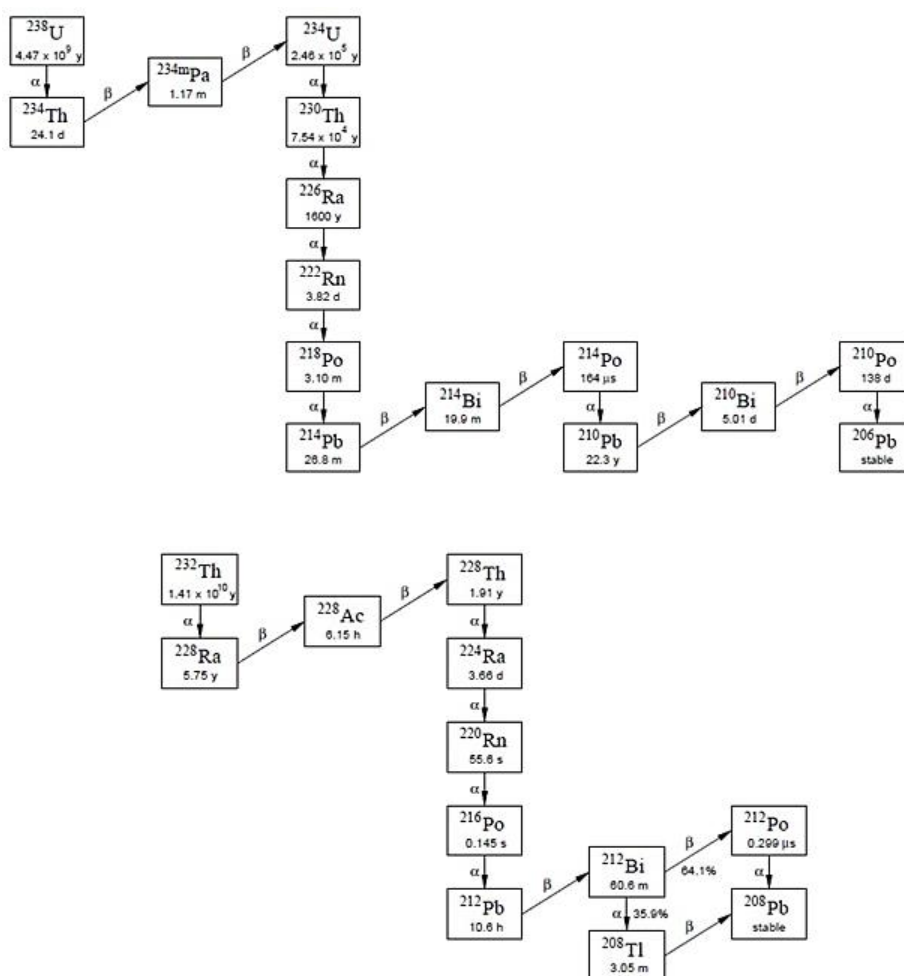
WSTĘP

Górny Śląsk jest specyficznym regionem na mapie Polski, gdzie od bardzo dawna prowadzona jest intensywna działalność górnicza. Początki pierwszej kopalni datowane są na rok 1657 [1]. Niezoderżalnie z wydobywaniem węgla, związana jest konieczność odwadniania zakładów górniczych bez względu na to czy jest kopalnia podziemna czy odkrywkowa. Zazwyczaj wody kopalniane odprowadzane są na powierzchnię i zrzucane do lokalnych potoków, rzek czy cieków wodnych. Obecnie w polskim górnictwie podziemnym istnieje 20 kopalń wydobywających węgiel kamienny, prowadzących działalność na 30 ruchach. Głębokość wyrobisk podziemnych waha się w granicach 350 do 1100 m [2]. Wody pochodzące z odwadniania kopalń charakteryzują się bardzo zróżnicowanym składem chemicznym. Zazwyczaj są to wody o znacznym stopniu mineralizacji, a dominujące jony to chlorki, siarczany, sól, potas oraz bar. Wody odprowadzane z głębszych wyrobisk mogą dodatkowo zawierać podwyższone

stężenia naturalnych nuklidów promieniotwórczych, a w szczególności izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra [3].

Rad jest pierwiastkiem należącym do II grupy układu okresowego czyli pierwiastków ziem alkalicznych. Posiada tylko jeden stopień utlenienia +2, w roztworach wodnych występuje w postaci jonu Ra^{2+} . Rad pod względem właściwości chemicznych jest bardzo podobny do baru. Tworzy związki kompleksowe z kwasem cytrynowym i mlekowym, natomiast z kwasem etylenodiaminoczeroctowym tworzy rozpuszczalną sól kompleksową. Łatwo rozpuszczalnymi w wodzie solami są RaCl_2 i RaI_2 , RaBr_2 . Natomiast do trudno rozpuszczalnych w wodzie soli radu należą; RaSO_4 , RaC_2O_4 , RaCrO_4 [4, 5].

Wszystkie izotopy radu występujące w przyrodzie są promieniotwórcze. Jednak największe znaczenie mają izotopy długożyciowe tj. ^{226}Ra należący do szeregu uranowego i okresie połowicznego zaniku 1600 lat oraz ^{228}Ra należący do szeregu torowego i okresie połowicznego zaniku 5,7 roku. Schematy poszczególnych rodzin promieniotwórczych do których należą poszczególne izotopy zostały przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1 Naturalne szeregi promieniotwórcze, w których należą długożyciowe izotopy radu
Źródło: [6]

CHARAKTERYSTYKA WÓD WYSTĘPUJĄCYCH W POLSKICH KOPALNIACH WĘGLA KAMIENNEGO

Jak wspomniano wcześniej wody kopalniane pochodzące z podziemnych zakładów górniczych są zazwyczaj wysoko zmineralizowane, a wartość TDS (całkowita zawartość rozpuszczonych substancji stałych) waha się w granicach od 3 do 120 g/l. Dodatkowo wody dołowe często zanieczyszczone są substancjami stałymi mineralnymi lub organicznymi, nierozpuszczalnymi w wodzie, tworzącymi tzw. zawiesinę ogólną. W tabeli 1 zamieszczono przykładowe wartości parametrów jakości wody dołowej [7].

Tabela 1 Raport z pracy hydrogeneratora w Pompowni Stacjonarnej "Boże Dary"

Parametr/jednostka	Wartość
temperatura [°C]	18
mętność [NTU]	60,7
pH	7,5
tlen rozpuszczony [gO ₂ /m ³]	5,7
zawiesina ogólna [g/m ³]	78
chlorki [g/m ³]	29400
siarczany [g/m ³]	1420
substancje rozpuszczone [g/m ³]	54000

Wraz ze wzrostem stopnia mineralizacji wód dołowych zauważalny staje się wzrost stężenia naturalnych promieniotwórczych izotopów radu. W oparciu o badania prowadzone przez Tomzę i współpracowników [8] radonośne wody występujące w kopalniach można podzielić na dwie grupy:

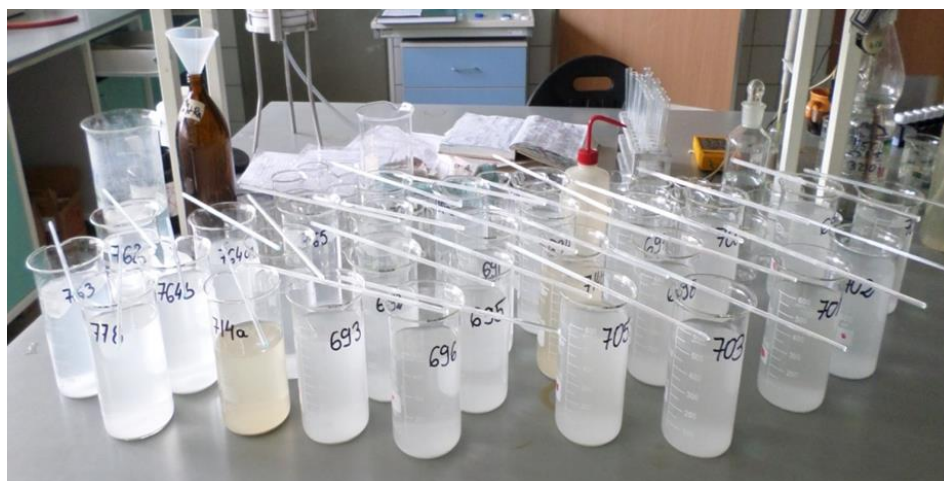
- typ I – wody zawierające w swoim składzie jony baru, ze znikomym stężeniem jonów siarczanowych,
- typ II – wody ze znacznym stężeniem jonów SO₄²⁻, nie zawierające jonów Ba²⁺.

Wysoka zawartość lub brak jonów baru lub siarczanowych w wodach kopalnianych jest o tyle istotna, ponieważ warunkuje zachowanie się jonów Ra²⁺ rozpuszczonych w wodzie. W podziemnych wyrobiskach często dochodzi do mieszania się wód pochodzących z różnych poziomów. W przypadku wymieszania wód zawierających z jednej strony bar, a z drugiej znaczne ilości jonów siarczanowych, następuje precypitacja siarczanu baru a wraz z nim jonów radu w postaci BaRaSO₄. Ogólnie można stwierdzić, że proces ten jest pożądany ponieważ powoduje obniżenie stężenia izotopów radu w wodach odprowadzanych na powierzchnię (zjawisko współstrącania często zachodzi spontanicznie, a powstały osad pozostaje w wyrobiskach pod ziemią). Nie mniej jednak, część osadu wraz z wodami w postaci zawiesiny trafia na powierzchnię, powodując wzrost skażenia promieniotwórczego środowiska naturalnego, szczególnie w punktach gdzie wody dołowe są zrzucane do wód powierzchniowych [9, 10].

MONITORING WÓD KOPALNIANYCH W POD KĄTEM ZAWARTOŚCI IZOTOPÓW RADU

Śląskie Centrum Radiometrii Środowiskowej GIG-PIB od kilkadziesiąt lat prowadzi regularny monitoring wód kopalnianych pod kątem zawartości naturalnych nuklidów promieniotwórczych, w szczególności izotopów radu. Próbkę wody do analiz pobierane są różnych miejscach, obejmujących m.in.: wody dołowe z wyrobisk podziemnych, wody wpływające i wypływające z osadników powierzchniowych, wody dołowe w miejscach zrzutu do wód powierzchniowych, wody z rzek i cieków wodnych pobierane przed i za punktami zrzutu wód wołowych.

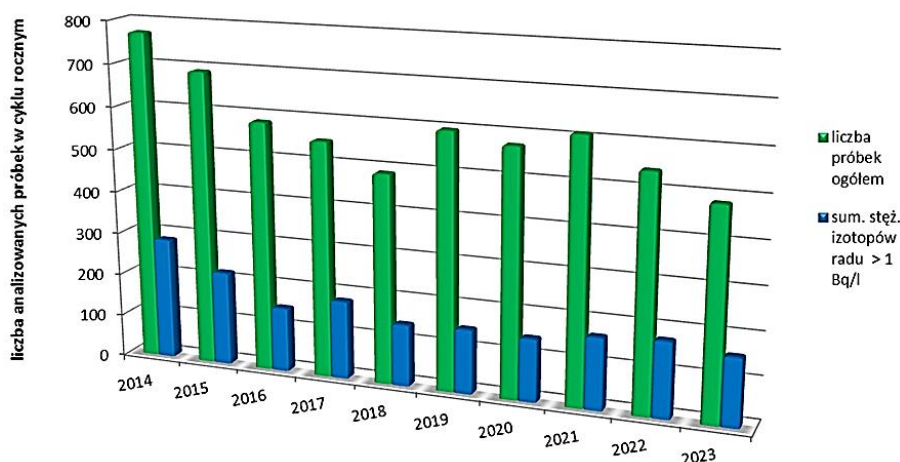
Izotopy radu oznaczane są zgodnie z procedurą zaproponowaną przez i zmodyfikowaną przez Chałupnika i Lebecką [11]. Rutynowo analizy prowadzone są w seriach, składających się z od 24 do 30 próbek. Poglądowe zdjęcie serii zawierającej analizowane próbki zostało pokazane na rysunku 2. W każdej serii pomiarowej oprócz próbek środowiskowych, preparowane są próbka tłowa oraz próbki wzorcowe o znanym stężeniu izotopów ^{226}Ra i ^{228}Ra . W pierwszym etapie izotopy radu są współstrącane wraz z jonami baru (stosowanymi jako nośnik) w postaci siarczanu radowo-barowego. Następnie osad jest rozpuszczany w amoniakalnym roztworze EDTA w celu odseparowania od interferujących izotopów (np. ^{210}Pb) i wytrącany ponownie jako czysty RaBaSO_4 . Ostatecznie próbki osadu są przenoszone do odpowiednich fiolek, mieszane z koktajlem ciekłoscyntylacyjnym i mierzone za pomocą ultraniskotłowego licznika Quantulus [12].



Rys. 2 Oznaczanie izotopów radu w próbkach ciekłych – przykładowa seria

Rocznie Śląskie Centrum Radiometrii Środowiskowej wykonuje analizy od 500 do 800 próbek wód kopalnianych. Średnie zmierzone stężenie ^{226}Ra waha się w granicach od 0,1 do 8 Bq/l, natomiast dla ^{228}Ra oscyluje pomiędzy 0,8-10 Bq/l. Warto zwrócić uwagę na fakt, że spośród całej badanej w cyklu rocznym populacji próbek około 25 -30% stanowią próbki w których zmierzone sumaryczne stężenie izotopów radu było większe niż 1Bq/l (1000 Bq/m³). Na rysunku 3

przedstawiono średnią liczbę próbek kopalnianych analizowanych rocznie dla ostatniej dekady oraz pokazano liczbę próbek w których sumaryczne stężenie ^{226}Ra i ^{228}Ra wynosiło więcej niż 1 Bq/l.

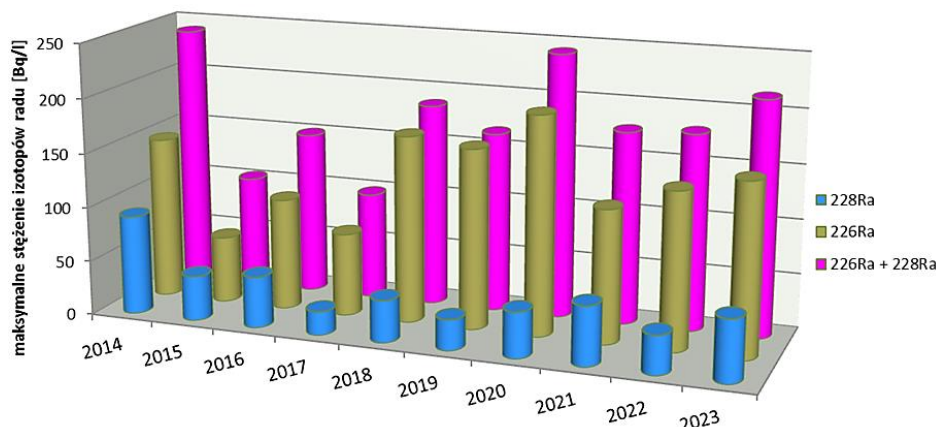


Rys. 3 Liczba analizowanych próbek wody kopalnianej w cyklu rocznym

Biorąc pod uwagę zawartość różnych jonów, wody dołowe pochodzące z podziemnych zakładów górniczych to przede wszystkim solanki o znacznym stopniu mineralizacji. Pochodzą one z utworów karbonu lub są to wody reliktowe, pochodzące z infiltracji [13]. Wody te nie mają stałego składu chemicznego, zmienia się on w zależności od głębokości na której prowadzona jest eksploatacja górnicza. Zmienny skład chemiczny pociąga za sobą również zmiany w stężeniu nuklidów promieniotwórczych. Innymi słowy, stężenia izotopów radu w wodach dołowych pobieranych nawet w tych samych punktach różnią się między sobą. Wziąwszy pod uwagę pomiary z ostatnich 10 lat, wartości stężenia ^{226}Ra wahają się w granicach od 0,06 do 200 Bq/l. Analogicznie dla ^{228}Ra zakres ten wynosi od 0,08 do 92 Bq/l. Również maksymalne wartości mierzonych stężeń obu izotopów zmieniają się z roku na rok, w zależności od obecności dopływów lub wykropleń wód reliktowych, ilości wody dopływającej do wyrobisk podziemnych oraz innych czynników. Wartości maksymalnych stężeń obu izotopów radu zmierzone w ciągu ostatniej dekady zostały przedstawione na rysunku 4.

Jak można łatwo zauważyć, najwyższe stężenie dla ^{226}Ra , wynoszące prawie 200 Bq/l zostało zmierzone w 2020 roku. Podobnie dla ^{228}Ra , najwyższe stężenie ponad 90 Bq/l zmierzono w 2014 roku. Jeżeli chodzi o sumaryczne stężenie obu izotopów, jego maksymalna wartość wynosząca prawie 250 Bq/l została zmierzona w 2020 roku.

Niejednokrotnie już wspomniano, że wody dołowe są odprowadzane na powierzchnię, a następnie zrzucane do lokalnych potoków lub cieków wodnych.

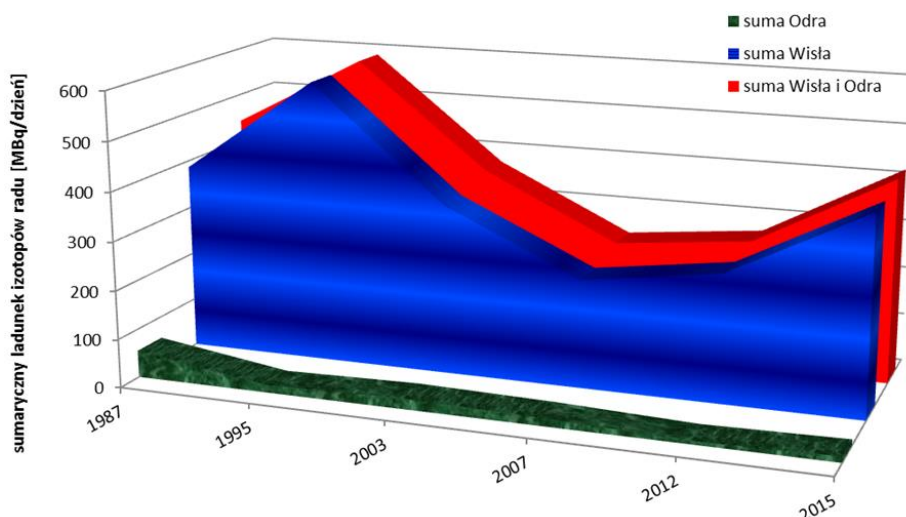


Rys. 4 Liczba analizowanych próbek wody kopalnianej w cyklu rocznym

Ostatecznie poprzez system dopływów (np. rzeki Bierwaka, Nacyna, Bytomka, Brynica, Przemsza, Potok Goławiecki) wody dołowe trafiają do dwóch największych polskich rzek, mianowicie Wisły i Odry [14]. W celu lepszego zrozumienia zjawisk związanych zanieczyszczeniem środowiska naturalnego przez nuklidy promieniotwórcze, okresowo podejmowane są próby sporządzenia bilansu całkowitego ładunku izotopów radu jaki dziennie zrzucany jest do wód powierzchniowych [15]. Bilans sporządza się w oparciu o następujące informacje:

- stężenie izotopów radu w zrzutach pochodzących z danej kopalni
- ilość (objętość) wód dołowych odprowadzanych do środowiska przez daną kopalnię.

Pierwsze tego typu oszacowania przeprowadzono w 1987 roku. Wyniki tego oszacowania jak również wyniki dla kolejnych lat przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5 Sumaryczny ładunek izotopów radu wprowadzany do wód powierzchniowych wraz z wodami z podziemnych zakładów górniczych

Począwszy od 1995 roku można zaobserwować wyraźny trend spadkowy, jeżeli chodzi o całkowitą ilość izotopów radu dziennie deponowaną w wodach powierzchniowych. W 1995 wynosiła ona prawie 600 MBq/dzień, w 2003 370

MBq/dzień, osiągając w 2007 roku ilość minimalną wynoszącą 240 MBq/dzień. W okresie 2007-2012 ilość radu uwalniana do środowiska utrzymywała się na względnie stałym poziomie wynoszącym około 250-270 MBq/dzień. Początkowy spadek ilości radu deponowanego w wodach powierzchniowych związany był ze zmniejszającą się liczbą działających kopalń oraz z wdrożeniem w wielu kopalniach systemów oczyszczania wód dołowych z izotopów radu. Niestety w późniejszych latach ponownie widać tendencję wzrostową do osiągnięcia wartości ponad 450 MBq/dzień w 2015 roku. Związane jest to prawdopodobnie z tym, że eksploatacja górnicza prowadzona jest na coraz głębszych poziomach i zwiększa się napływ wód radonośnych [16].

PODSUMOWANIE

Monitoring zawartości izotopów radu w wodach dołowych jest regularnie prowadzony w Śląskim Centrum Radiometrii Środowiskowej GIG-PIB od ponad 3 dekad. Zmierzony zakres stężeń w przypadku ^{226}Ra waha się w granicach 0,06 do 200 Bq/l, natomiast dla ^{228}Ra wynosi on od 0,08 do 92 Bq/l. W 25 do 30% przebadanych próbek sumaryczne stężenie obu izotopów było większe niż 1 Bq/l. Ilość i jakość wód dołowych odpompowywanych na powierzchnię zależy od lokalnych warunków hydrogeologicznych, gospodarki wodno-ściekowej prowadzonej przez podziemne zakłady górnicze oraz stosowanych technologii. Deponowanie w wodach powierzchniowych znacznych ilości radu przy okazji zrzutu wód kopalnianych, niewątpliwie zakłóca naturalną równowagę występującą w rzekach i może przyczynić się do wzrostu skażenia promieniotwórczego środowiska przyrodniczego. Stąd należy podjąć wszelkie możliwe i dostępne środki w celu ograniczenia negatywnego wpływu izotopów promieniotwórczych na środowisko.

Część badań do niniejszej pracy zostało zrealizowane, a całość opublikowana w ramach realizacji międzynarodowego projektu „Kompleksowa ocena zagrożeń na terenach pogórnich dla potrzeb planowania przestrzennego”, współfinansowanego przez Fundusz Badawczy Węgla i Stali, na podstawie umowy nr 101057326 – POMHAZ oraz Ministerstwo Edukacji i Nauki, na podstawie umowy nr 5270/FBWiS/2022/2023/2 z dnia 25/04/2023.

Zastosowanie hydrogeneratora w modernizacji pompowni będzie samofinansującym się rozwiązaniem, pozytywnie odbieranym społecznie i wizerunkowo. Działania takie wpisują się w program Sprawiedliwej Transformacji regionów górniczych.

Projekt zwiększający samowystarczalność energetyczną przewiduje również rewitalizację obiektów pompowni, utrzymanie dotychczasowych i stworzenie nowych miejsc pracy.

Biorąc pod uwagę wysokość nakładów początkowych, zainstalowanie hydrogeneratora w Pompowni Stacjonarnej „Boże Dary” okazało się dobrą inwestycją zapewniającą względnie niski poziom ryzyka (stosunkowo niskie nakłady początkowe). Przewidywane efekty oszczędności wynikają ze

zmniejszenia wydatków na zakup energii elektrycznej przez Spółkę, ponieważ całość wyprodukowanej energii elektrycznej jest zużywana na bieżące potrzeby pompowni CZOK. Pomimo konieczności wydatkowania znaczących nakładów początkowych na zakup specjalistycznego wyposażenia, realizację projektu należy uznać za trafną.

Inwestowanie SRK S.A. w OZE wynika z chęci obniżenia kosztów działalności spółki oraz ochrony środowiska naturalnego. Ograniczenie nakładów finansowych na zakup energii elektrycznej zmniejszy zapotrzebowanie SRK S.A. na dotację budżetową oraz ślad węglowy działalności SRK S.A.

LITERATURA

- [1] Bondaruk J., Janson E., Wysocka W., Chałupnik S.: Identification of hazards for water environment in the Upper Silesian Coal Basin caused by the discharge of salt mine water containing particularly harmful substances and radionuclides. *Journal of Sustainable Mining*. 179-187. <https://doi.org/10.1016/j.jsm.2016.01.001>, 2015.
- [2] <https://www.wug.gov.pl>.
- [3] Chałupnik S.: Rad w wodach kopalń węgla kamiennego na Górnym Śląsku – metody badań, ocena wpływu na środowisko, zapobieganie skażeniom. *Prace Naukowe GIG nr 807*. 2007.
- [4] Leiser K.H.: *Nuclear and Radiochemistry, Fundamentals and Applications* Viley – VCH, Verlag 2001.
- [5] Wexler P.: *Encyclopedia of Toxicology-Radium*, Academic Press, 2024.
- [6] Martin P., Hancock G.J.: Routine analysis of naturally occurring radionuclides in environmental samples by alpha-particle spectrometry, *Supervising Scientist Report 180*, Supervising Scientist, Darwin NT. 2004.
- [7] Jabłońska B.: Wpływ wód dołowych odprowadzanych z Kopalni Węgla Kamiennego „Ziemowit” na jakość wody w Potoku Goławieckim, *Ochrona Środowiska*, (2006), nr 26, pp. 29-33.
- [8] Tomza I., Lebecka J.: Radium-bearing waters in coal mines: occurrence, methods of measurements and radiation hazard, In: *International Conference on Radiation Hazard in Mining*. Golden, Colorado. 1981.
- [9] Chmielewska I., Wysocka M., Drobek L., Dombek V.: Sezonowy monitoring skażeń promieniotwórczych wód kopalnianych I ich wpływ na jakość wód powierzchniowych pogranicza polsko-czeskiego, *Przemysł Chemiczny*, 100. (6) (2021), pp. 569-572.
- [10] Michalik B.: Skażenie promieniotwórcze środowiska powodowane działalnością podziemnych zakładów górniczych, *Prace Naukowe GIG nr 883*, 2011.
- [11] Chałupnik S., Lebecka J.: Determination of ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{224}Ra in water and aqueous solutions by liquid scintillation counting, In J.E. Noakes, F. Schonhofer, H.A. Polach (Eds.), *International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry 1992* (Vienna, Austria), *Radiocarbon*, Tuscon: pp. 397-403, 1992.
- [12] Chmielewska I., Chałupnik S., Wysocka M., Smoliński A.: Radium measurements in bottled natural mineral-, spring and medicinal waters from Poland, *Water Resources and Industry* 24, (2020), 100133.
- [13] Śleziak M.: Kompleksowa ocena zagrożenia radiologicznego w sąsiedztwie zbiorników osadowych wód kopalnianych na przykładzie kopalń Brzeszcze i Silesia, praca doktorska, AGH, Kraków, 2015.
- [14] Wysocka M., Skubacz K., Michalik B., Chałupnik S., Skowronek J., Bonczyk M., Chmielewska I., Samolej K.: The system of monitoring and controlling natural radiation hazards in Polish coal mines, *International Journal of Mining and Mineral Engineering* (2021), 12(3).

- [15] Wysocka M., Chałupnik S., Chmielewska I., Janson E., Radziejowski W., Samolej K.: Natural Radioactivity in Polish Coal Mines: An Attempt to Assess the Trend of Radium Release into the Environment, *International Journal of Mine Water* 38(1). DOI: 10.1007/s10230-019-00626-0, 2019.
- [16] Chałupnik S., Wysocka M., Janson E., Chmielewska I., Wiesner M.: Long-term changes in the concentration of radium in discharge water of coal mines and Upper Silesian rivers, *Journal of Environmental Radioactivity* (2017), 171:117-123.

Radionuclides in waters from underground coal mines

Abstract: Upper Silesia is a unique region on the map of Poland, where very intensive mining activity has been carried out for a very long time. Coal mining is inextricably connected with the need to dewater mining plant, regardless of whether it is an underground or open-pit mine. Mine effluents are largely brines, heavily mineralised, characterised by diverse chemical composition. The most frequently found ions are: chlorides, sulphates, sodium, potassium and barium. Additionally, brines from deep workings may contain enhanced concentration of natural radionuclides. Usually mining waters are discharged to surface ones like local streams, creeks or rivers, thus causing chemical or radioactive contamination of the natural environment. Silesian Centre for Environmental Radioactivity has been performing regular monitoring of mining water for the content of radium isotopes ^{226}Ra and ^{228}Ra for several decades. In the frame of paper applied research methods and the results obtained during monitoring will be presented.

Keywords: mining waters, natural radioactivity, radium isotopes, monitoring

Izabela Chmielewska

ORCID ID: 0000-0003-1324-9211

Główny Instytut Górnictwa, Katowice

Plac Gwarków 1, 40-166 Katowice, Polska

e-mail: ichmielewska@gig.eu

Stefan Czerwiński

Polska

e-mail: wychcki@o2.pl

Andrzej Chmiela

ORCID ID: 0000-0002-0833-0923

Spółka Restrukturyzacji Kopalń S.A.

ul. Strzelców Bytomskich 207, 41-914 Bytom, Polska

e-mail: achmiela@srk.com.pl