

TADEUSZ OLKUSKI\*, KATARZYNA STALA-SZLUGAJ\*\*

## **Występowanie pierwiastków promieniotwórczych w węglach kamiennych pochodzących z GZW, w skałach przywęglowych, w wodach kopalnianych oraz w odpadach**

### **Wprowadzenie**

Węgiel kamienny jest jednym z ważniejszych surowców energetycznych w świecie, powszechnie wykorzystywanym do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła. Wpływa na to zarówno obfitość jego zasobów, w miarę równomierne ich rozmieszczenie oraz konkurencyjność cen (w stosunku do innych paliw). Prognozy przewidują, że światowe zużycie węgla (kamiennego i brunatnego) będzie miało tendencję wzrostową i w porównaniu do bazowego roku 2004, w krajach rozwiniętych (OECD) w 2030 r. wzrośnie o 457 mln tpu, zaś w krajach rozwijających się (Non-OECD) – o 2588 mln tpu (Lorenz, Grudziński 2007). W Polsce w roku 2007 zużycie węgla kamiennego w elektroenergetyce zawodowej wyniosło 45 379 tys. ton, w tym na produkcję energii elektrycznej zużyto 37 139 tys. ton (Informacja... 2007).

Węgiel zbudowany jest głównie z właściwej substancji organicznej, pewnej ilości wody, substancji mineralnej i pierwiastków śladowych. Niektóre pierwiastki śladowe mają naturalną radioaktywność. Do tych pierwiastków radioaktywnych zalicza się: uran, tor, potas i ich liczne produkty rozkładu wliczając w to rad i radon (Radioactive... 1997; Aleksa i in. 2007; Srogi 2007). Choć te pierwiastki są chemicznie mniej toksyczne niż inne składniki węgla (takie jak As, Se czy Hg), to problem istnieje z uwagi na ryzyko promieniowania. Aby

---

\* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN oraz Wydział Paliw i Energii AGH, Kraków.

\*\* Dr inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków  
e-mail: olkuski@min-pan.krakow.pl, e-mail: kszlugaj@min-pan.krakow.pl

przewidzieć migrację pierwiastków radioaktywnych w trakcie procesu wykorzystywania węgla konieczne jest określenie koncentracji, dystrybucji i form występowania pierwiastków radioaktywnych w węglu i w popiele lotnym. Na aktywność właściwą naturalnych izotopów promieniotwórczych w węglu wpływa zarówno ilość zanieczyszczeń, jak i skład mineralny (Michalik 2006).

Z produkcją i użytkowaniem węgla wiąże się także wiele ujemnych w skutkach oddziaływań na środowisko naturalne. Powstają przede wszystkim duże ilości odpadów, występuje również emisja do atmosfery pyłów i gazów, które zawierają wiele szkodliwych substancji (m.in.: tlenki siarki i azotu, chlor, fluor, pary rtęci i metale ciężkie) (Dubieński i in. 2005). Wydobywaniu jednej tony węgla towarzyszy średnio wydobywanie 250–300 kg odpadów powęglowych (Koperski, Lech 2007).

W związku z powszechnym i perspektywicznym wykorzystywaniem węgla kamiennego w energetyce, w artykule – opierając się na studiach literaturowych – podjęto próbę zebrania i usystematyzowania wiedzy na temat występowania pierwiastków promieniotwórczych w węglach kamiennych pochodzących z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przeanalizowano zawartości pierwiastków promieniotwórczych w węglu — jako surowcu mineralnym, w skałach przywęglowych, w odpadach eksploatacyjnych oraz w odpadach powstałych w efekcie spalania węgla w elektrowniach. Przebadano również zawartości tych pierwiastków występujące w wodach kopalnianych. Znajomość migracji pierwiastków radioaktywnych w trakcie procesu wykorzystywania węgla pozwoli użytkownikom węgla kamiennego – na przykład elektrowniom – tak kierować doborem parametrów zakupionego węgla, by móc zmniejszyć w odpadach zawartości składników niepożądanych, w tym pierwiastków promieniotwórczych.

### **1. Pierwiastki promieniotwórcze występujące w węglu kamiennym oraz w skałach przywęglowych**

Występowanie pierwiastków promieniotwórczych w węglach polskich było badane przez wielu autorów (m. in.: Sałdan 1965; Jęczalik 1970; Michalik i in. 1986; Parzenty 1995; Pindel 2002 za: Róg 2005; Róg 2005; Michalik 2006; Bojakowska i in. 2008).

Sałdan (1965) dokonał regionalnej analizy metalogenetycznej uranu w złożach węgla występujących w obrębie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Zaobserwował wyraźnie pionową i poziomą strefowość ułożenia mineralizacji uranowej. Stwierdził, że najbardziej zmineralizowane są brzeżne, zwłaszcza wschodnie strefy zbiornika sedymentacyjnego – maksymalnie odnotował 2660 g/t U. Ogólne zwiększenie mineralizacji U występuje w górnych poziomach karbonu produktywnego, zwłaszcza w warstwach łaziskich, orzeskich oraz libiąskich. Zmineralizowaniu uległy głównie strefy nieciągłości tektonicznej lub sedymentacyjnej oraz strefy kontaktowe pokładów węgla z ławicami piaskowców. Mineralizacja uranem powstała jako wynik wylugowania U z nadległych kompleksów arkozowo-piaskowcowych i w toku procesów infiltracyjnych została doprowadzona do pokładów węgla.

Węgiel uranonośny jest na ogół mniej kaloryczny, często zwięzły, scementowany kalcytem i pirytem oraz zawiera liczne przerosty lub wkładki łupkowe.

Uran w węglach koncentruje się w bardziej utlenionych składnikach substancji organicznej i osiąga maksymalne zawartości we frakcjach o gęstości wynoszącej 1,7–2,0 g/cm<sup>3</sup>. Węgłe uranonośne ze strefy utlenienia występują przeważnie w pokładach stropowych w sposób nieciągły, głównie w strefach nieciągłości tektonicznych. Mineralizacji uranem sprzyjają również procesy hydrotermalne związane z okruszcowaniem (np. pirytem czy galeną) oraz obniżenia położone w obszarach skał wylewnych i metamorficznych. Występuje także związek okruszcowania uranem z przepuszczalnością skał towarzyszących pokładom węgla (Jęczalik 1970).

W węglach pochodzących z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, wśród pierwiastków promieniotwórczych występują przede wszystkim naturalne radionuklidy z szeregu uranowego z izotopem macierzystym <sup>238</sup>U i z szeregu torowego z izotopem macierzystym <sup>232</sup>Th. W skład tych szeregów wchodzi między innymi izotopy radu <sup>226</sup>Ra (z rodziny uranowej) i <sup>228</sup>Ra (z rodziny torowej). Średnia ich zawartość w węglach w GZW wynosi dla <sup>226</sup>Ra – 18 Bq/kg, a dla <sup>228</sup>Ra – 11 Bq/kg (tab. 1) (Pindel 2002 za: Róg 2005).

TABELA 1

Średnie wartości aktywności właściwej naturalnych izotopów promieniotwórczych w węglach kamiennych GZW

TABLE 1

Average values of specific mass activity of natural radioactive isotopes in hard coal from USCB

Wyszczególnienie	<sup>226</sup> Ra [Bq/kg]	<sup>228</sup> Ra [Bq/kg]	<sup>40</sup> K [Bq/kg]
Cały obszar GZW			
	18 <sup>1)</sup>	11 <sup>1)</sup>	
	18 <sup>2)</sup>	11 <sup>2)</sup>	59 <sup>2)</sup>
Warstwy <sup>2)</sup>			
Warstwy łęgowe	21	19	93
Warstwy siodłowe	7	5	25
Warstwy brzeżne	27	7	30
Handlowe sortymenty węgla kamiennego <sup>3)</sup>			
Sortymenty grube i średnie	9	6	18
Miał	26	21	150

Źródło: <sup>1)</sup> Pindel (2002 za: Róg 2005), <sup>2)</sup> Michalik (2006), <sup>3)</sup> Róg (2005)

Rozkład stężeń <sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra nie jest równomierny na całym obszarze GZW, a miejscami stężenia izotopów radu znacznie przewyższają wartości średnie (Pindel 2002 za: Róg 2005). Natomiast w handlowych sortymentach węgla, analizowanych w ramach kontroli jakości węgla przez Zakład Oceny Jakości Paliw Stałych GIG, promieniotwórczość naturalna

została scharakteryzowana na podstawie zawartości izotopów promieniotwórczych:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  oraz  $^{40}\text{K}$ . Średnie zawartości poszczególnych izotopów promieniotwórczych były znacznie większe w miałach niż w sortymentach grubych i średnich (tab. 1). Ponadto w sortymentach grubych i średnich stężenie radionuklidów wzrasta wraz ze wzrostem sumarycznej ilości macerałów grupy wityrynytu i karbargilitu, w którym substancja mineralna współwystępuje z wityrynytem. W sortymentach tych występuje również wzrost zawartości wszystkich izotopów w miarę wzrostu zawartości popiołu, natomiast w przypadku miałów – taka korelacja jest wyraźnie zauważalna dla izotopu  $^{40}\text{K}$  (Róg 2005).

Aktywność właściwa jest wielkością charakterystyczną dla węgla pochodzących z różnych pokładów i w zależności od eksploatowanych pokładów i budowy geologicznej węgle z GZW różnią się średnimi wartościami aktywności właściwej poszczególnych izotopów promieniotwórczych (tab. 1). Na wielkość tę wpływa ilość zanieczyszczeń, które są zawarte w węglu oraz skład mineralny. W handlowych sortymentach węgla występują zanieczyszczenia mineralne oraz zanieczyszczenia wprowadzone w trakcie urabiania, a nie usunięte w procesach przeróbki i wzbogacania. Z badań petrograficznych wynika, że głównym źródłem promieniotwórczości w węglu kamiennym oraz skałach przywęglowych są skupienia wtórnych fosforanów, detrytyczny monacyt, cyrkon, ksenotym i uranotochoryt (Michalik 2006).

Bojakowska i in. (2008) również odnotowali zróżnicowanie zawartości uranu i toru w obrębie różnych warstw karbonu produktywnego GZW. Przebadano 112 wybranych losowo prób węgla, pochodzących z różnych części zagłębia i reprezentujących wszystkie jego pokłady. Według przeprowadzonych badań, zawartości uranu mieściły się w zakresie od 0,1 do 8,5 mg/kg U, zaś toru – od 0,1 do 14,9 mg/kg Th. Są to skrajne wartości. Średnia zawartość U w węglach wynosi 1–11 mg/kg, natomiast Th – 6–13 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias 1993). Widać więc, że zawartość Th jest większa nie tylko w skałach i glebach, ale również w węglu. Zaobserwowano również wzrost zawartości uranu i toru od spągu do stropu serii paralicznej GZW. Ponadto, w obrębie warstw serii limnicznej odnotowano częstą przewagę zawartości U nad zawartością Th, zaś w warstwach siodłowych rozpoczynających serię limniczną – najniższą zawartość tych pierwiastków.

## 2. Pierwiastki promieniotwórcze występujące w wodach GZW

Analizując zawartości pierwiastków promieniotwórczych występujących w złożach węgla kamiennego, należy również prześledzić zawartości tych pierwiastków w wodach kopalnianych. Występowanie naturalnych izotopów promieniotwórczych w wodach dołowych oraz problemy związane z gospodarką zasolonymi wodami kopalnianymi opisywało wielu autorów (m.in.: Tomza, Lebecka 1981; Lebecka i in. 1991, 1992; Wysocka i in. 1997; Pluta 1998, 2000, 2002, 2005; Chałupnik i in. 2000; Czaplicka 2001; Chałupnik i in. 2004; Pluta, Dulewski 2006; Smoliński 2006). Należy zwłaszcza zwrócić uwagę na podwyższone stężenia izotopu  $^{226}\text{Ra}$  z rodziny uranowej (często dwa razy większe od przeciętnie wystę-

pującego w przyrodzie), jak i izotopów  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  z rodziny torowej. W niektórych miejscach, w których prowadzi się eksploatację węgla, można zauważyć lokalnie wyższe (w stosunku do tła) wartości promieniowania jonizującego. Zjawisko to jest ściśle powiązane z występowaniem naturalnych substancji promieniotwórczych. Substancje te są obecne w słonych wodach odprowadzanych przez kopalnie węgla. Występują one również w osadach powstających z tych wód. Niejednokrotnie w związku z tym obserwuje się podwyższone stężenia pierwiastków promieniotwórczych również w wodach powierzchniowych, w gruncie oraz w roślinach rosnących na skażonym podłożu.

Określenie typów wód kopalnianych pozwala na przewidzenie występowania w tych wodach takich pierwiastków promieniotwórczych, jak uran i rad (Smoliński 2006). Obserwuje się pewną prawidłowość występowania dużych ilości radu i baru, a także znikomych ilości uranu w wodach ubogich w siarczan oraz dużych ilości radu w wodach zawierających duże stężenia siarczanów. W solankach paleoinfiltracyjnych (będących jednymi z najstarszych solanek) nie stwierdza się obecności uranu, przy stosunkowo dużych stężeniach radu, podczas gdy w wodach czwartorzędowych – przy umiarkowanym stężeniu uranu – ilości radu są praktycznie zerowe. Anomalie radiohydrogeologiczne opisywał już Jęczalik (1970) w wodach pochodzących z kopalni „Jankowice” i „Chwałowice” (niecka chwałowicka), związanych z wyciekami wodnymi ze szczelin tektonicznych lub spękań w stropie. Cechą charakterystyczną polskich kopalń jest dopływ silnie zmineralizowanych wód o zawartości soli przewyższającej  $200 \text{ kg/m}^3$  i dużych stężeniach izotopów radu sięgających nawet  $400 \text{ kBq/m}^3$  (Smoliński 2006).

Występujące w górotworze wody, oddziałując na skały wymywały również selektywnie rad z górotworu, w wyniku czego powstały wody bogate w rad, nazywane wodami radowymi lub wodami radoczynnymi o radoczynności trwałej (Lebecka i in. 1991).

W Polsce wody radowe występują na obszarze Zagłębia Górnośląskiego. Wyróżnia się dwa typy wód radowych (Lebecka i in. 1991; Lebecka i in. 1992; Smoliński 2006): wody typu A i wody typu B. Wody typu A są wodami zawierającymi rad i bar, a nie zawierającymi jonów siarczanowych. Stężenia baru mogą dochodzić nawet do  $1,5 \text{ kg/m}^3$ . Wody te przede wszystkim występują w południowej i zachodniej części GZW. Z tego typu wód Ra i Ba wytrącają się w postaci siarczanu barowo-radowego po zmieszaniu tej wody z wodami (nawet niepromieniotwórczymi) zawierającymi jony siarczanowe. Strącony osad zawiera do  $400 \text{ kBq/kg}$  radu (dla porównania zawartość radu w glebie wynosi  $25 \text{ Bq/kg}$ ). Wody typu B są to wody zawierające jony siarczanowe oraz rad, a nie zawierające baru. Wody te występują głównie we wschodniej części GZW. Z tego typu wód Ra się nie wytrąca. Ulega on jedynie rozcieńczeniu przy mieszaniu się z innymi wodami.

W wyniku badań stężenia i ilości radu odprowadzanego przez kopalnie występujące w GZW zauważono, że tylko dziesięć kopalń odprowadza na powierzchnię wody zawierające rad w stężeniach przekraczających  $0,7 \text{ kBq/m}^3$  (Lebecka i in. 1991). Analizując zachowanie się radu i baru podczas transportu słonych wód rurociągami na przykładzie kolektora wód słonych „Olza” stwierdzono, że maksymalne stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w osadzie wynosiło  $60 \text{ kBq/kg}$  (Lebecka i in. 1992). Na Górnym Śląsku wraz z wodami kopalnianymi trafia do

środowiska naturalnego rocznie około 80 GBq  $^{226}\text{Ra}$  oraz około 140 GBq/rok  $^{228}\text{Ra}$  (Czaplicka 2001). W wyniku oczyszczania wód z radu, stosowanego w kilku kopalniach węgla, znacznie zmniejszyło się skażenie w wodach rzecznych, a całkowita ilość odprowadzonego do środowiska radu spadła w ciągu kilku lat z 500 GBq/rok do 220 GBq/rok. Natomiast rozpoczęcie oczyszczania wód radowych typu B w 1999 r. przez KWK „Piaś” spowodowało dalsze zmniejszenie ładunku radu zrzucanego na powierzchnię – o około 60 GBq rocznie. W wyniku podjętej przez niektóre kopalnie węgla na Śląsku rekultywacji skażonych wcześniej terenów, tło promieniowania jest obecnie w tych miejscach znacznie niższe i zbliżone do naturalnego poziomu tła na tych terenach. W osadzie wytrącanym w rurach i rurociągach odwadniających w kopalni „Chwałowice” stwierdzono 17,3 kBq/kg izotopu  $^{224}\text{Ra}$ , 122,7 kBq/kg izotopu  $^{226}\text{Ra}$  i 107,9 kBq/kg izotopu  $^{228}\text{Ra}$  (Pluta 2005). Codziennie do wyrobisk kopalnianych dopływa 725 MBq izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  oraz 700 MBq radu  $^{228}\text{Ra}$  (Smoliński 2006). Z tego zaledwie około 40% radu obecnego w wodach pozostaje w wyrobiskach kopalnianych, a około 60% trafia na powierzchnię, powodując skażenie powierzchniowych cieków wodnych.

Zagrożenia spowodowane wodami silnie zmineralizowanymi zmniejsza się poprzez zastosowanie odpadów, które stwarzają możliwość wiązania solanek (Pluta i in. 1997; Pluta 2000, 2002). Zastosowanie odpadów niejednokrotnie powoduje oczyszczenie z baru i radu wód dopływających do kopalń z górotworu. Zawartości pierwiastków promieniotwórczych w odpadach stosowanych do podszadania reguluje Polska Norma PN89/Z-70073, według której graniczna wartość łącznej zawartości izotopów  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  i/lub  $^{224}\text{Ra}$  wynosi 10 000 Bq/kg.

Jedynym znanym poza Śląskiem przypadkiem odprowadzania wód radowych przez kopalnie węgla była niemiecka kopalnia „Auguste Victoria” w Zagłębiu Ruhry (Lebecka i in. 1991). Kopalnia ta odprowadzała wody o stężeniu  $^{226}\text{Ra}$  wynoszącym 13,3 kBq/m<sup>3</sup>. Schmid i Wiegand (2004) podają, że w Zagłębiu Ruhry w wyniku zrzutów silnie zmineralizowanych wód kopalnianych o podwyższonej zawartości izotopów radu  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  nastąpiło skażenie wód rzecznych, gleb i roślinności w obszarze zlewni rzeki Lippe. Stwierdzono podwyższone zawartości radu  $^{226}\text{Ra}$  we wszystkich badanych próbkach wód. Wraz z odległością od kopalni stężenie radu malało na skutek rozcieńczania wód i wytrącania się osadów radowo-barowych.

### 3. Pierwiastki promieniotwórcze w odpadach eksploatacyjnych

Powszechne wykorzystywanie węgla kamiennego w energetyce wiąże się z tworzeniem odpadów. W Polsce w 2007 r. zużycie węgla kamiennego w elektroenergetyce zawodowej kształtowało się na poziomie 45 mln ton (Informacja... 2007), co nierozzerwalnie łączy się z wygenerowaniem odpadów. Jeśli przyjąć, że wydobywaniu jednej tony węgla towarzyszy wydobywanie średnio 250–300 kg odpadów powęglowych (Koperski, Lech 2007), w przybliżeniu można oszacować, że wytwarza się od 11 do 13 mln ton tych odpadów.

Przykładowo w 2006 r. w kraju wydobyciu węgla kamiennego i brykietowaniu towarzyszyło wytworzenie ogółem 36,5 mln ton odpadów (GUS 2007a) oraz 4,3 mln ton popiołów lotnych z węgla (GUS 2007a,b), które z punktu widzenia zawartości pierwiastków promieniotwórczych ściśle oddziałują na człowieka.

Odpady powstałe w trakcie eksploatacji i wykorzystania węgla kamiennego można wykorzystywać na różne sposoby. Można je stosować do wiązania solanek, a co za tym idzie – zmniejszania zagrożenia ze strony wód silnie zmineralizowanych (Pluta i in. 1997; Pluta 2000, 2002). Niejednokrotnie powodują one oczyszczenie z baru i radu wód dopływających do kopalń z górotworu.

Odpady pochodzące z eksploatacji górniczej mogą na przykład być lokowane w pustkach powstających w wyniku eksploatacji kopaliny lub w specjalnie w tym celu wykonanych wyrobiskach (Mazurkiewicz i in. 1997a,b) albo być wykorzystywane jako potencjalny surowiec do produkcji kruszyw naturalnych wykorzystywanych w drogownictwie.

Odpady powęglowe, powstające w trakcie eksploatacji węgla kamiennego, potencjalnie mogą mieć również zastosowanie w produkcji kruszyw naturalnych wykorzystywanych w drogownictwie (Koperski, Lech 2007). Na odpady powęglowe składają się skały karbońskie pochodzące z warstw przywęglowych, aktualnie eksploatowane pokłady węgla, czyli mieszanina piaskowców z domieszką skał ilastych, iłowców, mułowców oraz substancji organicznej. Przebadane zawartości substancji niebezpiecznych oraz promieniotwórczości naturalnej mieściły się w granicach dopuszczalnych przez normy określające badania chemiczne właściwości kruszyw (PN-EN 1744-2:2000) oraz przez Instrukcję ITB 234/95 – mówiącą o wytycznych badań promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych. Zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu  $^{40}\text{K}$ , radu  $^{226}\text{Ra}$  i toru  $^{228}\text{Th}$  w surowcach i materiałach, stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi lub inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie ustala się za pomocą wskaźnika aktywności  $f_1$  – określającego zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych oraz wskaźnika aktywności  $f_2$  – określającego zawartość radu  $^{226}\text{Ra}$ . Obliczone współczynniki promieniotwórczości naturalnej  $f_1$  i  $f_2$  kształtowały się w zakresach: od 0,78 do 0,83 dla  $f_1$  i od 75,34 do 81,57 Bq/kg dla  $f_2$ , spełniając warunek:  $f_1 \leq 1$  i  $f_2 \leq 185$  Bq/kg, określany Instrukcją ITB 234/95.

#### **4. Pierwiastki promieniotwórcze w odpadach powstałych w procesie spalania węgla**

W wyniku spalania węgla powstają odpady, w których koncentracja naturalnych izotopów promieniotwórczych wzrosła na skutek procesów technologicznych. W trakcie spalania węgla (C) praktycznie ulega utlenianiu do postaci gazowej, a wszystkie izotopy promieniotwórcze, łącznie z większością zanieczyszczeń, pozostają w stałych produktach spalania. Stałe odpady powstałe w trakcie spalania charakteryzują się podwyższoną – w stosunku do materiału wejściowego – zawartością naturalnych izotopów promieniotwórczych (Michalik 2006).

W popiołach lotnych, pochodzących ze spalania węgla, stwierdza się zróżnicowanie zawartości pierwiastków promieniotwórczych w zależności od zastosowanej metody spalania węgla: z odsiarczaniem i bez odsiarczania (Ratajczak i in. 1999; Michalik 2006).

W popiołach lotnych pochodzących ze spalania węgla kamiennych bez odsiarczania spalin stwierdzono występowanie nieco podwyższonych zawartości uranu i toru: 7,6–13,7 ppm U i 21,0–25,1 ppm Th. Natomiast w popiołach lotnych, pochodzących ze spalania węgla kamiennych z odsiarczaniem spalin, zawartość U i Th jest zdecydowanie mniejsza niż w popiołach uzyskanych w procesie bez odsiarczania i mieści się w zakresie 5,7–10,9 ppm U i 15,0–22,0 ppm Th. Obliczone wartości współczynników promieniotwórczości naturalnej  $f_1$  i  $f_2$  dla popiołów lotnych bez odsiarczania są wyższe od współczynników obliczonych dla popiołów po odsiarczaniu (tab. 2). Na obniżenie wartości współczynników promieniotwórczości naturalnej  $f_1$  i  $f_2$  ma wpływ stosowanie kamienia wapiennego jako sorbenta tlenków siarki, gdyż wapienie i inne surowce węglanowe charakteryzują się bardzo niską promieniotwórczością naturalną. Może to mieć istotne znaczenie z punktu widzenia wykorzystania tych surowców odpadowych, jak i być ważną cechą z punktu widzenia ich bezpośredniego składowania w poeksploatacyjnych wyrobiskach kopalnianych (Ratajczak i in. 1999).

TABELA 2

Współczynnik promieniotwórczości naturalnej w popiołach lotnych

TABLE 2

Natural radioactive isotopes activity in ashes

$f_1$ [-]	$f_2$ [Bq/kg]
Popioły lotne bez odsiarczania spalin	
0,91±0,04 ÷ 1,08±0,05	116±5 ÷ 206±8
Popioły lotne z odsiarczaniem spalin	
0,63±0,03 ÷ 0,81±0,04	856±4 ÷ 105±5

Źródło: Ratajczak i in. (1999)

Biorąc pod uwagę zawartość naturalnej promieniotwórczości w odpadach stwierdzono, że „czyste” produkty odsiarczania spalin charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami naturalnej promieniotwórczości (rzędu kilku Bq/kg), a otrzymywane w postaci zawiesiny z popiołami lotnymi, zwiększają ich masę powodując w rezultacie zmniejszenie aktywności właściwej naturalnych izotopów promieniotwórczych w substancji końcowej. Średnie zawartości izotopów promieniotwórczych pomierzone w popiołach są większe od średnich zawartości pomierzonych w żużlach (tab. 3) (Michalik 2006).



TABELA 3

Średnie wartości aktywności właściwej naturalnych izotopów promieniotwórczych w popiołach i żuźlach

TABLE 3

Average values of specific mass activity of natural radioactive isotopes in ash and slag

$^{226}\text{Ra}$ [Bq/kg]	$^{228}\text{Ra}$ [Bq/kg]	$^{40}\text{K}$ [Bq/kg]
popioły		
150,5	101,9	614,7
żuźle		
106,7	77,6	548,8

Źródło: Michalik (2006)

### Podsumowanie

Mineralizacji uranem sprzyjają procesy hydrotermalne związane z okruszcowaniem (np. pirytem czy galeną), obniżenia położone w obszarach skał wylewnych i metamorficznych oraz przepuszczalność skał towarzyszących pokładom węgla (Jęczalik 1970). Głównym źródłem promieniotwórczości w węglu kamiennym oraz skałach przywęglowych – według badań petrograficznych – są skupienia wtórnych fosforanów, detrytyczny monacyt, cyrkon, ksenotym i uranotoryt (Michalik 2006). Zaobserwowano również wzrost zawartości uranu i toru od spągu do stropu serii paralicznej GZW. Natomiast w obrębie warstw serii limnicznej – odnotowano częstą przewagę zawartości U nad zawartością Th, zaś w warstwach siódłowych rozpoczynających serię limniczną – najniższą zawartość tych pierwiastków (Bojakowska i in. 2008).

Wśród pierwiastków promieniotwórczych w węglach kamiennych GZW występują przede wszystkim naturalne radionuklidy z szeregu uranowego z izotopem macierzystym  $^{238}\text{U}$  i z szeregu torowego z izotopem macierzystym  $^{232}\text{Th}$ . Średnia ich zawartość w węglach GZW wynosi dla  $^{226}\text{Ra}$  – 18 Bq/kg, a dla  $^{228}\text{Ra}$  – 11 Bq/kg. Rozkład stężeń  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  na całym obszarze GZW nie jest równomierny, a miejscami stężenia izotopów radu znacznie przewyższają wartości średnie (Pindel 2002 za: Róg 2005).

Pierwiastki promieniotwórcze zostały również stwierdzone w wodach kopalnianych. Określenie typów wód kopalnianych pozwala na przewidzenie występowania w tych wodach takich pierwiastków promieniotwórczych, jak uran i rad. Cechą charakterystyczną polskich kopalń jest dopływ silnie zmineralizowanych wód o zawartości soli przewyższającej  $200 \text{ kg/m}^3$  i dużych stężeniach izotopów radu sięgających nawet  $400 \text{ kBq/m}^3$  (Smoliński 2006). Obserwuje się pewną prawidłowość występowania dużych ilości radu i baru, a także znikomych ilości uranu w wodach ubogich w siarczan oraz dużych ilości radu w wodach zawierających duże stężenia siarczanów. W solankach paleoinfiltracyjnych – przy stosunkowo dużych stężeniach radu – nie stwierdza się obecności uranu, podczas gdy

w wodach czwartorzędowych — przy umiarkowanym stężeniu uranu — ilości radu są praktycznie zerowe. W Polsce wyróżnia się występujące w południowej i zachodniej części GZW wody radowe typu A oraz występujące w głównie we wschodniej części GZW — wody radowe typu B (Lebecka i in. 1991; Lebecka i in. 1992; Smoliński 2006).

Powszechne wykorzystywanie węgla kamiennego w energetyce wiąże się z tworzeniem odpadów. Użytkownicy węgla kamiennego, na przykład elektrownie, mogą tak kierować doborem parametrów zakupionego węgla do produkcji energii elektrycznej, by zmniejszać w odpadach zawartości składników niepożądanych, w tym pierwiastków promieniotwórczych.

Odpady powstałe w trakcie eksploatacji i użytkowania węgla mogą mieć różne zastosowanie. Mogą być lokowane w pustkach powstających w wyniku eksploatacji kopaliny lub w specjalnie w tym celu wykonanych wyrobiskach. Mogą mieć zastosowanie w wiązaniu solanek, powodując oczyszczenie z baru i radu wód dopływających do kopalń z górotworu. Mogą również być wykorzystywane jako potencjalny surowiec do produkcji kruszyw naturalnych stosowanych w drogownictwie.

#### LITERATURA

- Aleksa H., Dyduch F., Wierzchowski K., 2007 – Chlor i rtęć w węglu i możliwości ich obniżenia metodami przeróbki mechanicznej. *Kwartalnik Akademii Górniczo-Hutniczej, Górnictwo i Geoinżynieria* r. 31, z. 3/1, s. 35–48, Kraków.
- Bojakowska I., Lech D., Wołkowicz S., 2008 – Uran i tor w węglach kamiennych i brunatnych ze złóż polskich. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 24, z. nr 2/2, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków, s. 53–82.
- Dubiński J., Turek M., Aleksa H., 2005 – Węgiel kamienny dla energetyki zawodowej w aspekcie wymogów ekologicznych. *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa, Górnictwo i Środowisko, Kwartalnik* nr 2, s. 5–21.
- Chałupnik S., Wysocka M., Mołenda E., 2000 – Oczyszczanie wód kopalnianych z radu – podziemna stacja oczyszczania w KWK „Piast”. [W:] VII Konferencja nt.: „Problemy geologii i górnictwie podziemnym”. *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa, Seria Konferencje* Nr 35. s. 443–455.
- Chałupnik S., Krella J., Mielniczuk J., Mołenda E., 2004 – Unikatowa instalacja oczyszczania wód dołowych z radu – doświadczenia i perspektywy funkcjonowania. *Wiadomości Górnicze* nr 11, s. 490–494.
- Czaplicka K., 2001 – Stan środowiska naturalnego na terenach poddanych wpływom działalności górniczej w obszarze GZW. W: *Człowiek środowisko wobec procesu restrukturyzacji górnictwa węgla kamiennego* (red. Dubiński K.). *Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej, Kraków, Seria z Lampką Górnica* nr 6, s. 189–210.
- Informacja Statystyczna o Energii Elektrycznej. Agencja Rynku Energii SA, 2007 – *Biuletyn miesięczny* nr 12 (168), grudzień 2007, s. 1–21.
- Instrukcja Instytutu Techniki Budowlanej ITB nr 234/95 – Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych.
- Jęczalik A., 1970 – Geochemia uranu w uranonośnych węglach kamiennych w Polsce. *Biuletyn Instytutu Geologicznego* nr 224, t. IV, s. 103–204.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1993 – *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, s. 1–364.
- Koperski T., Lech B., 2007 – Produkcja kruszyw z odpadów powęglowych. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej* nr 119, Seria: Konferencje nr 48, s. 87–94.

- Lebecka J., Chałupnik S., Skubacz S., Skowronek J., 1991 – Skażenia promieniotwórcze na Górnym Śląsku powodowane przez wody kopalniane i wytrącające się z nich osady. *Wiadomości Górnicze* nr 6, s. 149–152.
- Lebecka J., Chałupnik S., Śliwka M., 1992 – Wyniki badania zachowania się radu podczas transportu słonych wód rurociągami (na przykładzie kolektora wód słonych „Olza”). *Wiadomości Górnicze* nr 5, s. 128–133.
- Lorenz U., Grudziński Z., 2007 – Perspektywy dla międzynarodowych rynków węgla energetycznego. *Polityka Energetyczna*. Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN Kraków, t. 10, zeszyt specjalny nr 2, s. 497–513.
- Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Tajduś A., 1997a – Lokowanie odpadów w kopalniach podziemnych. cz. I Ekologia i Technologia. Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej, s. 124.
- Mazurkiewicz M., Piotrowski Z., Tajduś A., 1997b – Lokowanie odpadów w kopalniach podziemnych. cz. II Geoinżynieria. Biblioteka Szkoły Eksploatacji Podziemnej, s. 129.
- Michalik B., 2006 – Naturalna promieniotwórczość w węglu kamiennym i stałych produktach jego spalania. *Karbo* nr 1, s. 2–12.
- Michalik B., Chałupnik S., Skowronek J., 1986 – Występowanie naturalnych izotopów promieniotwórczych w węglach na terenie GZW – metodyka i wstępne wyniki badań. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, Seria: Górnictwo, z. 149, s. 501–509.
- Parzenty H., 1995 – Wpływ substancji mineralnej na zawartość niektórych pierwiastków śladowych w węglu Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego. Uniwersytet Śląski, Katowice, s. 1–90.
- Pindel T., 2002 – Źródła promieniotwórczości naturalnej w wybranych kopalniach węgla kamiennego GZW. Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi. Katowice. Praca doktorska, s. 188.
- Pluta I., 1998 – Przeszłość i przyszłość kolektora „Olza” w świetle badań chemizmu wód południowo-zachodniego obszaru GZW. *Przegląd Górniczy* nr 1, s. 29–32.
- Pluta I., 2000 – Likwidacja kopalń w Rybnickim Okręgu Przemysłowym a odprowadzanie wód słonych do kolektora „Olza”. *Przegląd Górniczy* nr 7–8, s. 46–49.
- Pluta I., 2002 – Odpady energetyczne i wody kopalniane jako surowce ekologiczne w technologiach górniczych. *Materiały Szkoły Eksploatacji Podziemnej*, s. 535–546.
- Pluta I., 2005 – Wody kopalń Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego – geneza, zanieczyszczenia i metody oczyszczania. *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa, Studia, Rozprawy, Monografie* Nr 865, 169.
- Pluta I., Dulewski J., 2006 – Wody kopalniane w świetle dawnej i aktualnej terminologii oraz ich klasyfikacji obowiązującej w górnictwie. *Wiadomości Górnicze* nr 1, s. 37–41.
- Pluta I., Wałeczek E., Badurski R., 1997 – Możliwość lokowania zasiarzonych odpadów w kopalniach Jastrzębskiej Spółki Węglowej SA. *Przegląd Górniczy* nr 5, s. 26–29.
- PN89/Z-70073 — Ochrona radiologiczna w podziemnych zakładach górniczych. Oznaczenie stężeń naturalnych nuklidów promieniotwórczych w osadach dołowych metodą spektrometrii i promieniowania gamma.
- PN-EN 1744-2:2000 — Badania chemicznych właściwości kruszyw.
- Radioactive Elements in Coal and Fly Ash: Abundance, Forms, and Environmental Significance. USGS Science for Changing World. Central Region Energy Resources Team. Fact Sheet FS-163-97. October, 1997 (<http://greenwood.cr.usgs.gov>).
- Ratajczak T., Gaweł A., Górniak K., Muszyński M., Szydłak T., Wyszomirski P., 1999 – Charakterystyka popiołów lotnych ze spalania niektórych węgla kamiennych i brunatnych. [W:] *Masy popiołowo-mineralne i ich wykorzystanie w górnictwie węglowym*. Polskie Towarzystwo Mineralogiczne *Prace Specjalne* z. 13, s. 9–34.
- Rocznik Statystyczny, 2007a – Ochrona Środowiska. Główny Urząd Statystyczny, Rok LXVII Warszawa, s. 1–548.
- Rocznik Statystyczny, 2007b – Główny Urząd Statystyczny, Rok LXVII Warszawa, s. 1–902.
- Róg L., 2005 – Promieniotwórczość naturalna węgla kamiennych i frakcji gęstościowych węgla o zróżnicowanej budowie petrograficznej i chemicznej. *Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa. Górnictwo i Środowisko*. Kwartalnik nr 3, s. 81–101.

- Saldan M., 1965 – Metalogeneza uranu w utworach karbońskich Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Biuletyn Instytutu Geologicznego nr 193, t. V, s. 111–169.
- Schmid S., Wiegand J., 2004 – Radionuclide contamination of surface waters, sediments, and soil caused by coal mining activities in the Ruhr District (Germany). NORM IV Conference Naturally Occurring Radioactive Materials, Maj-Szczyrk 2004. Prace Naukowe Głównego Instytutu Górniczego, Komunikat, Kwartalnik Nr 1, s. 86.
- Smoliński A., 2006 – Gospodarka zasolonymi wodami kopalnianymi. Prace naukowe Głównego Instytutu Górniczego. Górniczo i Środowisko. Kwartalnik Nr 1, 5–15.
- Srogi K., 2007 – Pierwiastki śladowe w węglu. Wiadomości Górnicze nr 2, s. 87–96.
- Tomza I., Lebecka J., 1981 – Radium-bearing waters in Upper Silesian Coal Mines. [In:] Proceedings International Conference on Radiation Hazards in Mining. Golden Co., USA, s. 943–945.
- Wysocka M., Lebecka J., Mielnikow A., Chałupnik S., Skubacz K., Michalik B., 1997 – Rad w wodach kopalnianych w Polsce: występowanie i wpływ na wody rzeczne. Second World Mining Environment Congress, 13-16 May 1997 Katowice. Proceedings v. IV s. 1108–1115.

**WYSTĘPOWANIE PIERWIĄTKÓW PROMIENIOTWÓRCZYCH W WĘGLACH KAMIENNYCH POCHODZĄCYCH Z GZW,  
W SKAŁACH PRZYWĘGLOWYCH, W WODACH KOPALNIANYCH ORAZ W ODPADACH**

**Słowa kluczowe**

Węgiel kamienny, GZW, pierwiastki promieniotwórcze, uran, tor, rad, izotopy

**Streszczenie**

W artykule przeanalizowano badania nad zawartością pierwiastków promieniotwórczych w węglu kamiennym pochodzącym z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Prześledzono zachowanie się uranu, toru, izotopów radu i potasu w węglu jako surowcu mineralnym, w skałach przywęglowych, w wodach kopalnianych oraz w odpadach eksploatacyjnych i produktach spalania węgla.

Saldan (1965) zaobserwował wyraźnie pionową i poziomą strefowość ułożenia mineralizacji uranowej oraz stwierdził, że najbardziej zmineralizowane są brzeżne, zwłaszcza wschodnie strefy zbiornika sedymentacyjnego. Jęczalik (1970) zauważył, że uran w węglach koncentruje się w bardziej utlenionych składnikach substancji organicznej i osiąga maksymalne zawartości we frakcjach o ciężarze właściwym wynoszącym 1,7–2,0 g/cm<sup>3</sup>. Według Róg (2005) w sortymentach grubych i średnich stężenie radionuklidów wzrasta wraz ze wzrostem sumarycznej ilości macerałów grupy wityritu i karbargilitu, w którym substancja mineralna współwystępuje z wityritem. Michalik (2006) podaje, że na aktywność właściwą naturalnych izotopów promieniotwórczych w węglu wpływa ilość zanieczyszczeń oraz skład mineralny, zaś z badań petrograficznych wynika, że głównym źródłem promieniotwórczości w węglu kamiennym oraz skałach przywęglowych są skupienia wtórnych fosforanów, detrytyczny monacyt, cyrkon, ksenotym i uranoforyt. Natomiast Bojakowska i in. (2008) zaobserwowali wzrost zawartości uranu i toru od spągu do stropu serii paralicznej GZW, zaś w obrębie warstw serii limnicznej odnotowali częstą przewagę zawartości U nad zawartością Th, a w warstwach siodłowych rozpoczynających serię limniczną – najniższą zawartość tych pierwiastków.

Spalanie węgla powoduje uwolnienie do atmosfery dużych ilości pyłów, które zawierają naturalne izotopy promieniotwórcze (uran, rad, tor) oraz ich produkty rozpadu. Michalik (2006) podaje, że stopień skażenia środowiska tymi radionuklidami jest ściśle powiązany z ich początkową zawartością w węglu. Stąd wynika konieczność badania tych pierwiastków w węglu i wybór takich węgla, które zawierają najniższe stężenia niepożądanych składników. Natomiast znając aktywności izotopów naturalnych w węglach i powstających z nich popiołów można zoptymalizować dobór spalane go węgla w taki sposób, aby nie prowadziło to do ponadnormatywnych skażeń środowiska naturalnego.

## THE OCCURRENCE OF RADIOACTIVE ELEMENTS IN HARD COAL FROM THE UPPER SILESIA COAL BASIN

## Key words

Hard coal, USCB, radioactive elements, uranium, thorium, radium, isotopes

## Abstract

The paper presents the survey of research conducted on the concentration of radioactive elements in hard coal from the Upper Silesian Coal Basin (USCB). The content of uranium, thorium, radium and potassium isotopes was analyzed in hard coal, (as a raw mineral material), gangue, mine waters, mining wastes and coal combustion products (fly ashes and slags).

Saldan (1965) observed the vertical and horizontal zonal distribution of the uranium mineralization. He established that the eastern margin of the coal basin is especially rich in this element. Jęczalik (1970) noticed that the uranium contained in coals concentrates in more oxidized components of the organic matter, reaching its maximum in a fraction with a specific gravity from 1.7 to 2.0 g/cm<sup>3</sup>. According to Róg (2005), for coarse- and medium-grained coal products. The concentration of radionuclides increases together with increase of total maceral content of vitrinite and carbargilite, in which mineral matter coexists with vitrinite. Michalik (2006) found that the radioactivity of coal depends on its contamination and mineral composition, and petrographical research shows that the main sources of natural radioactivity in hard coal and gangue are secondary phosphates and detrital: monazite, zircon, xenotime and uranothorite. In them, Bojakowska et al. (2008) observed that uranium and thorium contents increase from floor to roof of the USCB Paralic Series, whereas in the USCB Limnic Series uranium frequently predominates over thorium, and the lowest contents of this elements were noticed in the Saddle Strata, that begin the Limnic Series.

During coal combustion process a great amount of fly ashes and aerosol particles containing natural radionuclides (uranium, radium, thorium) and products of their decay are emitted into the atmosphere. Michalik (2006) observed that the degree of environment contamination by radionuclides depends on their initial concentration in coal. For this reason it is necessary to study radioactivity of coals and to select those containing the lowest amounts of harmful components. Knowing activity of radionuclides in coal and in fly ashes, it is possible to optimize and control the amount of emitted compounds, in the way allowing to not surpassing the emission limits and preventing environment pollution.

