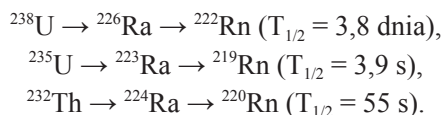


Andrzej Janocha, Dorota Kluk
Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno

Przyczynkowe analizy radonu w gazie ziemnym z wybranych kopalń w aspekcie zagrożenia radiacyjnego

Wprowadzenie

Radon jest gazem naturalnym, a jego bezpośrednim źródłem jest rad zawarty w skorupie ziemskiej, powstający w szeregu przemian promieniotwórczych z uranu lub toru [4]:



Dzięki gazowemu stanowi skupienia niekiedy izotopy radonu posiadają samodzielność geochemiczną [3].

Wszystkie znane izotopy radonu (33) są promieniotwórcze, o różnych okresach półrozpadu: od mikrosekund do kilku dni. Każdy z nich zawiera 86 protonów w jądrze i od 110 do 143 neutronów. W przyrodzie istnieją jedynie 4 naturalne izotopy radonu: ${}^{222}\text{Rn}$, ${}^{220}\text{Rn}$ (toron Tn), ${}^{219}\text{Rn}$ (aktynon An) i ${}^{218}\text{Rn}$.

Istotną rolę w środowisku odgrywa najdłużej żyjący nuklid – ${}^{222}\text{Rn}$, a podrzędną toron (${}^{220}\text{Rn}$). Pozostałe dwa naturalne izotopy radonu (${}^{219}\text{Rn}$ i ${}^{218}\text{Rn}$), ze względu na bardzo krótki okres połowicznego rozpadu, nie są istotne w aspekcie ich występowania w środowisku.

Radon bardzo dobrze rozpuszcza się w wodzie, alkoholach i innych cieczach organicznych, np. w mieszaninie propanu i butanu (LPG), nafcie, ropie naftowej i tłuszczach. Skroplony radon jest cieczą bezbarwną i przezroczystą, mętniejącą w miarę przybywania produktów jego rozpadu. W stanie stałym radon jest nieprzezroczysty i błyszczący, świeci intensywnym brylantowo-niebieskim światłem.

Radon powstaje w strukturze minerałów uranu lub minerałów zawierających domieszki tego pierwiastka, głównie w skałach, skąd może zostać bezpośrednio uwolniony do przestrzeni międzyziarnowej (porowej) skały wypełnionej gazem.

Uwolniony do przestrzeni porowej radon może wędrować ku powierzchni, a jego transport jest najefektywniejszy w strefach o znacznej ilości spękań, szczelin, porów i pustek, które najczęściej są związane z uskokami, nasunięciami czy innymi dyslokacjami tektonicznymi, a także z utworami krasowymi. W rejonie uskoku, bezpośrednio nad szczeliną, wzdłuż której następują przemieszczenia skał, notowane wartości stężenia radonu mogą kilku- lub nawet kilkunastokrotnie przekraczać wartości tła [9].

Stan prawny

Radon w przepisach prawa geologicznego i górniczego pojawia się w dwóch aspektach. Na mocy ustawy *Prawo geologiczne i górnicze* (1994) wydano rozporządzenie MSWiA (2002) w sprawie zagrożeń naturalnych w zakładach górniczych. Obejmuje ono przepisy związane

z zagrożeniem radiacyjnym naturalnymi substancjami promieniotwórczymi w podziemnych zakładach górniczych, w tym – promieniowaniem pochodzącym od krótkożyłowych produktów rozpadu radonu. Drugim aspektem związanym z pojawianiem się radonu w przepisach prawa

geologicznego i górniczego jest uznanie wód radonowych z określonych złóż za wody lecznicze i zaliczenie ich do kopalin podstawowych na mocy Rozporządzenia Rady Ministrów (2001), na podstawie delegacji zawartej w ustawie. Zgodnie z obowiązującymi w Polsce przepisami, w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi mak-

symalna dopuszczalna zawartość trytu wynosi $100 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$. Radon nie został w tym dokumencie wyodrębniony, należy więc rozumieć, że maksymalna jego zawartość w wodzie do picia, jeżeli nie występują w niej żadne inne radionuklidy, nie może powodować wchłonięcia dawki przekraczającej $0,10 \text{ mSv}$ w ciągu roku [10, 11].

Występowanie radionuklidów

Naturalne izotopy promieniotwórcze (NORs) znajdują się w całej skorupie ziemskiej. Ekspozycje wynikające z przemieszczonego lub zagęszczonego NORs nazywane są technologicznie wzmocnionymi dawkami promieniowania naturalnego (TENORM) z różnych strumieni przemysłu poszukiwawczego i wydobywczego. Pochodzenie TENORM w produktach i odpadach z przemysłu ropy i gazu zostało dobrze poznane i udokumentowane [7]. Przykładowo: rad, zakwalifikowany do grupy wapniowców, w bardzo niskich stężeniach współwystępuje z takim substancjami jak: wapń, bar i stront, w postaci siarczanu lub węglanu. Mechanizm transportu radu (analogicznie jak Ca, Ba i Sr) ze złoża do odwiertu i urządzeń napowierzchniowych związany jest z przemieszczaniem się solanki podczas procesów wydobywania gazu ziemnego i ropy naftowej. Izotop radonu (^{222}Rn) pochodzi prawie wyłącznie z *in-situ* rozpadu ^{226}Ra ($^{226}\text{Ra} = ^{222}\text{Rn} + \text{He}$) [13].

Dla scharakteryzowania natężenia promieniowania jądrowego i zawartości poszczególnych radionuklidów podaje się ich aktywność, najczęściej wyrażaną w Becquerelach ($1 \text{ Bq} = 1 \text{ rozpad/s}$), w jednostkowej masie (lub objętości) danego ośrodka.

Największe koncentracje radonu spotykane są zwłaszcza w słabo wentylowanych wyrobiskach kopalń uranowych, a także kopalń podziemnych innych surowców, gdzie stężenia tego gazu mogą sięgać od kilkudziesięciu do kilkuset $\text{kBq} \cdot \text{m}^{-3}$ [3]. Równie duże koncentracje radonu mierzone są w powietrzu glebowym, gdzie najczęściej notowane wartości mieszczą się w granicach od kilku $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ do wartości rzędu kilkuset tysięcy $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$, a sporadycznie stężenia tego gazu mogą przekraczać wartość miliona $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ [5, 14].

Według Państwowego Instytutu Geologicznego, koncentracje uranu w warstwie powierzchniowej terenu Polski wahają się w granicach od 0 do $13,3 \text{ g/tonę}$. Prawie całe Sudety charakteryzuje wartość powyżej 2 g/tonę , w bloku karkonosko-izerskim – $3\div 5 \text{ g/tonę}$, w pojedynczych punktach – ponad 13 g/tonę . Wody pobrane

z tamtejszych podziemnych ujęć z reguły zawierają radon, podobnie jak wody karpackie, co wykazały badania Państwowego Instytutu Geologicznego opublikowane w 2000 r. W związku z poszukiwaniami gazu z pokładów łupkowych PIG prowadził w 2011 roku badania zawartości stężenia radonu w powietrzu glebowym wokół wiertni Łbień LE-2H. Z porównania wyników badań wykonanych w dwu seriach (przed i po szczelinowaniu) wynika, że po szczelinowaniu w otworze LE-2H średnia arytmetyczna stężenia radonu w powietrzu glebowym w badanych punktach uległa nieznacznemu zmniejszeniu, na co mogły mieć wpływ m.in. zmienne czynniki atmosferyczne. W obrębie strefy przyotworowej na terenie ZG Łbień nie stwierdzono podwyższonej koncentracji radonu w powietrzu glebowym, dlatego też wyklucza się dyfuzję radonu wzdłuż np. rur okładzinowych odwiertu [12].

O powszechnej obecności radonu w gazie ziemnym świadczy znane od dawna odkładanie się ^{210}Pb ($^{222}\text{Rn} = ^{210}\text{Pb} + 3 \text{ He}$) w zbiornikach i cysternach na gaz płynny pochodzący z frakcjonowania gazu ziemnego. Po kilku latach eksploatacji urządzeń bardzo cienka warstwa ^{210}Pb pokrywa wewnętrzne części zbiorników na propan butan i propan techniczny [2].

Dla porównania, w tablicy 1 przedstawiono wyniki badań z 1996 roku [4, 8] dla kilku złóż gazu z Wielkopolski.

Tablica 1. Analizy radioaktywności gazu ziemnego

Złoże gazu ziemnego	Ogólna aktywność gamma* [Bq/Nm^3]	Koncentracja radonu** [Bq/Nm^3]
Buk	32 090	490
Stęszew	9 138	107,3
Szewce	6 240	96,2
Niemierzyce Piekarzy-Strzępiń	5 886	170,2

* IMGW, Zakład Badania Zanieczyszczeń Środowiska, Poznań

** PHZ, Zakład Radiobiologii i Ochrony Radiologicznej, Warszawa

Największe na świecie zawartości ^{222}Rn odnotowano w złożu gazu ziemnego Brant-Onondage w Kanadzie (Ontario), gdzie jego stężenie zawierało się w przedziale od 4810 do 29 600 Bq/Nm^3 [6].

Jak wynika z tablicy 1, stężenie ^{222}Rn w gazie ziemnym jest niewielkie, nawet w złożach, które – ze względu na obecność helu – są potencjalnie „predysponowane” do jego podwyższonej obecności (jednym z produktów rozpadu radonu jest hel).

Jak wynika z tablic 1 i 2, stężenia ^{222}Rn w wodach towarzyszących pokładom gazu ziemnego są kilkudziesięciokrotnie wyższe od stężeń tego izotopu radonu w gazie.

Materiały i metodyka badawcza

W związku z faktem, że jednym z produktów rozpadu ^{222}Rn jest hel, materiał badawczy stanowił gaz ziemny z polskich złóż zawierający powyżej 0,05% tego pierwiastka.

Materiał badawczy stanowiło również powietrze znajdujące się w laboratorium INiG, Oddział Krosno oraz w piwnicy budynku na terenie miasta Krosno.

Oznaczenie zawartości radonu w powietrzu glebowym wykonano na terenie Kopalni Potok, dołu urobkowego Graby i przy budynku INiG, Oddział Krosno.

Pomiar zawartości radonu w gazie ziemnym wykonano za pomocą wzorcowanego aparatu AlphaGUARD, model PQ2000PRO, firmy Saphymo (Certyfikat kalibracji (S/N EF 2076) wydany przez Saphymo GMBH, Frankfurt), będącego przenośną komorą jonizacyjną pozwalającą na prowadzenie okresowego lub ciągłego monitoringu stężenia radonu (w zakresie $10 \div 2\,000\,000 \text{ Bq}/\text{m}^3$) z równoczesnym pomiarem parametrów klimatycznych (temperatury, ciśnienia i wilgotności). Urządzenie umożliwia pomiar radonu z możliwością rejestracji jego stężenia w sposób *quasi*-ciągły. Wbudowane na wejściu do komory jonizacyjnej filtry szklane zapewniają wychwyty produktów rozpadu radonu (współczynnik wychwyty produktów rozpadu radonu $>99,9\%$) i przeciwdziałają kontaminacji komory pomiarowej. Cyfrowa obróbka sygnału pomiarowego z wbudowanym algorytmem eliminacji zliczeń od produktów rozpadu radonu pozwala na poprawną rejestrację stężenia radonu w komorze pomiarowej.

Monitor AlphaGUARDTM jest połączony z komputerem PC, do którego przesyłane są wszystkie dane zbierane w czasie pomiaru, a następnie w arkuszu kalkulacyjnym wykonywane są niezbędne obliczenia. W pamięci monitora przechowywane są wyniki 32 ostatnich pomiarów

W tablicy 2 przedstawiono koncentrację radonu w wodach złożowych [8] towarzyszących gazom z kilku złóż w Wielkopolsce.

Tablica 2. Koncentracja radonu w wodach złożowych (analizy wykonane przez Państwowy Zakład Ochrony Radiologicznej i Radiobiologii PZH w Warszawie w 1995 r.) [8]

Złoże gazu ziemnego	Koncentracja radonu [Bq/m^3]
Stęszew	4 162
Szewce	9 803
Niemierzyce	3 189
Strzępiń	6 382

stężenia ^{222}Rn , a więc możliwe jest przesyłanie wyników do pamięci komputera bezpośrednio po wykonaniu pomiaru, w czasie wentylowania zestawu pomiarowego lub też całej serii wykonanych pomiarów. Wykorzystanie programu DataEXPERTTM umożliwi obserwację na monitorze komputera PC wykresu zmian mierzonych parametrów w czasie. Program ten umożliwia również wstępną obróbkę danych, m.in. odczytanie średnich wartości stężenia ^{222}Rn i niepewności jego oznaczenia dla odpowiedniej (nie mniej niż 30) ilości wykonanych oznaczeń i czasu pomiaru. Otrzymana wartość jest średnią, liczoną algorytmem zapisanym w programie DataEXPERTTM, która nie jest obciążona zbyt dużą niepewnością (zwykle od kilku do kilkunastu procent), podawaną także dla każdej wartości otrzymanej z 1-minutowego pomiaru.

Większość próbek gazu ziemnego pobierano na kopalniach z separatorów pomiarowych do pojemników ciśnieniowych i po przywiezieniu do laboratorium wykonano pomiar zawartości radonu w gazie po określonym czasie. Otrzymaną wartość stężenia radonu (Bk/m^3) c_{pw} przeliczono na stężenie ^{222}Rn w chwili pobrania próbki – c_{ppw} . W tym celu korzystano z równania rozpadu promieniotwórczego, w którym, zastępując liczby jąder ^{222}Rn przez odpowiednie stężenia promieniotwórcze (c_{pw} i c_{ppw}), otrzymano:

$$C_{ppw} = \frac{C_{pw}}{e^{-(\ln 2) \cdot \frac{t}{T_{1/2}}}} \quad (1)$$

gdzie:

t – czas od pobrania próbki do jej pomiaru, a $T_{1/2}$ – okres półrozpadu ^{222}Rn (3,8 dnia), który – według najnowszych danych – wynosi $5504,256 \pm 2,592$ minuty.

Badania stężenia radonu w glebie polegały na wywierceniu otworu w ziemi o średnicy 2÷4 cm na głębokość 0,6–1 m p.p.t. i umieszczeniu w nim specjalnej sondy gle-

bowej. Powietrze glebowe pompowane było za pomocą pompy AlphaPUMP do komory jonizacyjnej miernika AlphaGUARD PQ2000PRO, który mierzył stężenie radonu.

Pomiar zawartości radonu

W tabelicy 3 przedstawiono wyniki pomiarów radioaktywności izotopu ^{222}Rn w gazach.

Tablica 3. Wyniki pomiarów próbek gazowych

Materiał pomiarowy	Stężenie ^{222}Rn [Bq/m ³]	Niepewność [Bq/m ³]
Powietrze w laboratorium INiG	8	± 3
Powietrze w piwnicy domu w Krośnie	72	± 8
Gaz z kurka	14	± 3
Gaz z odwiertu Wiewierz-31	343	± 18
Gaz z odwiertu Grochowice-39	386	± 18
Gaz z odwiertu Góra-11	559	± 20
Gaz z odwiertu Żuchłów-44	358	± 18
Gaz z odwiertu Niechlów	283	± 16
Gaz z odwiertu Bogdaj Uciechów-60	1054	± 24
Gaz zbiorczy Radlin	990	± 25
Gaz z odwiertu Buszewo-4	390	± 18
Gaz z magazynu Wierzchowice-4	298	± 16
Gaz zbiorczy Tuligłowy	80	± 6

Radon z gruntu i z materiałów budowlanych wnika do wnętrza budynków, co powoduje, że jego stężenie w zamkniętych pomieszczeniach jest o wiele większe. Efekt ten potwierdzają badania prowadzone w piwnicy budynku, gdzie jego aktywność wynosiła 72 Bq/m³. Natomiast oznaczona aktywność radonu w powietrzu atmosferycznym laboratorium, w którym sprawnie działa wentylacja, wynosi 8 Bq/m³ (tablica 3).

Radioaktywność izotopu ^{222}Rn w gazie ziemnym z kurka wynosiła jedynie 14 Bq/m³. Wyższe stężenia radonu odnotowano w gazie ziemnym z odwiertów poszczególnych kopalń, przy czym najwyższą jego zawartością (1054 Bq/m³) charakteryzował się gaz z odwiertu Bogdaj Uciechów-60.

Oznaczone radioaktywności izotopu ^{222}Rn w powietrzu glebowym z kopalni Potok, dołu urobkowego i okolicy budynku INiG, Oddział Krosno przedstawiono w tabelicy 4.

Przeprowadzone oznaczenia radioaktywności izotopu ^{222}Rn w powietrzu glebowym (60 cm p.p.t.) wykazały wartości w zakresie od 1,2 do 7,1 kBq/m³. Według klasyfikacji ryzyka radonowego, oznaczone wartości radio-

aktywności w powietrzu glebowym są niskie, gdyż nie przekraczają 10 000 Bq/m³ [1].

Tablica 4. Wyniki pomiarów radioaktywności izotopu ^{222}Rn w powietrzu glebowym

Miejsce pomiaru	Stężenie ^{222}Rn [kBq/m ³]	Niepewność [kBq/m ³]
Kopalnia Potok	7,1	± 1,2
Gleba przywieziona z dołu urobkowego Graby	1,2	± 0,2
Teren przy budynku INiG, Oddz. Krosno 1	2,5	± 0,3
Teren przy budynku INiG, Oddz. Krosno 2	2,8	± 0,3

Dane statystyczne wskazują, że około 60% efektywnego równoważnika dawki promieniowania naturalnego pochodzi z promieniowania radonu ^{222}Rn (powstającego w szeregu uranowym ^{238}U) i w ciągu ostatnich 50 lat nastąpił jego wzrost. Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem wzrostu promieniowania (pochodzenia naturalnego) w środowisku jest intensywna eksploatacja złóż surowców mineralnych i energetycznych, w tym także złóż gazu ziemnego.

W Polsce mamy złoża gazu zawierające hel, a incydentalnie na rurkach wydobywczych osadza się ołów – oba te pierwiastki są produktami rozpadu radonu. Pomiar niektórych ośrodków badawczych wykazały nieznacznie podwyższoną radioaktywność w gazie ziemnym i wodzie złożowej w kilku kopalniach. Zjawiska te, niekiedy w jeszcze większej skali, zanotowano też w innych krajach i dlatego przy ubieganiu się o koncesję eksploatacji złóż, wiele państw wprowadziło obowiązek badań radioaktywności. Światowe firmy poszukiwawcze również wprowadzają jako standard badania poziomu radiacji wydobywanych metali (w tym firmy poszukujące gazu z łupków w Polsce).

Akcesoria zestawu komory jonizacyjnej dostosowane do specyfiki badań próbek gazu ziemnego, wody złożowej i odpadów pozwalają na monitoring zawartości radonu na udostępnianych i eksploatowanych gazowych złożach konwencjonalnych i niekonwencjonalnych. Należy podkreślić, że dotychczas oznaczona radioaktywność izotopu

^{222}Rn w wybranych gazach ziemnych nie jest wysoka. Istnieje jednak możliwość nagłego lokalnego wystąpienia anomalnie wysokiego jego stężenia, zwłaszcza w nowo dowiercanych utworach oraz po przeprowadzanych za-

biegach szczelinowania złóż formacji łupkowych. Wczesna informacja o przekroczeniu promieniowania może pozwolić na szybkie zastosowanie prostych sposobów eliminacji ewentualnego zagrożenia.

Podsumowanie

1. Obecność pierwiastków promieniotwórczych we wszystkich rodzajach skał powoduje, że w każdym miejscu na kuli ziemskiej oddziałuje na nas promieniowanie, od którego w żaden sposób nie możemy się odizolować.
2. Pomiar stężenia ^{222}Rn w gazach ziemnych, powietrzu atmosferycznym i glebowym wykonano specjalistycznym aparatem Alpha GUARD PQ2000PRO.
3. Stwierdzono, że stężenie ^{222}Rn w badanych gazach jest niewielkie (tylko w jednym odwiercie odnotowano wynik powyżej 1 kBq/m^3). Stężenia radonu w gazach ziemnych są w dużej mierze proporcjonalne do zawartości helu, co można tłumaczyć faktem, że jednym z produktów rozpadu radonu jest hel.
4. Przeprowadzone oznaczenia radioaktywności izotopu ^{222}Rn w analizowanym powietrzu glebowym wykazały niskie ryzyko zagrożenia radonowego.
5. Wskazane jest prowadzenie dalszych pomiarów i monitoringu stężenia ^{222}Rn w kopalniach gazu ziemnego, w aspekcie określenia możliwości występowania zagrożenia radiacyjnego, i podejmowania ewentualnych działań prewencyjnych.

Literatura

- [1] Åkerblum G.: *Radon legislation and national guidelines*. European Research into Radon in Construction Concentrated Action (ERRICCA) 2000. Report F14P-CT96-0064 (DG12-WSMN), s. 19–20.
- [2] Al-Masri M. M., Shwiekani R.: *Radon gas distribution in natural gas processing facilities and workplace air environment*. „Journal Environmental Radioactivity” 2008, vol. 99, s. 574–580.
- [3] Ball T. K., Cameron D. G., Colman T. B., Roberts P. D.: *Behavior of radon in the geological environment: a review*. „Quarterly Journal of Engineering Geology” 1991, No. 24, s. 169–182.
- [4] Ciecchanowska M., Zalewska J.: *Promieniotwórczość formacji łupkowych. Rzeczpospolita łupkowa. Studium wiedzy o gazie z formacji łupkowych*. Praca Naukowa INiG nr 183. Kraków 2012.
- [5] Cothem C. R., Smith J. E. Jr. (eds.): *Environmental Radon*. Plenum Press. New York 1987.
- [6] Faul H.: *Nuclear Geology*. J. Wiley & Sons. New York 1954.
- [7] Kneapen A., Jonkers G., Hartog F. A., Lancee P. F.: *Characterization of NORM in oil and gas production (E&P) industry*. Proc. Int. Symp. On radiological problems with Natural Radioactivity in the Non-Nuclear industry. Amsterdam, 8–10 September 1997.
- [8] Pawuła A.: *Wstępne badania radioaktywności gazu ziemnego ze złóż zachodniej Wielkopolski*. „Przegląd Komunalny” 1996, nr 2, s. 53.
- [9] Przylibski T. A.: *Estimating the radon emanation coefficient from crystalline rocks into groundwater*. „Applied Radiation and Isotopes” 2000, vol. 53, No. 3, s. 473–479.
- [10] Przylibski T. A.: *Radon and its daughter products behavior in the air of an underground tourist route in the former arsenic and gold mine in Złoty Stok (Sudety Mountains, SW Poland)*. „Journal of Environmental Radioactivity” 2001, vol. 57, No. 2, s. 87–103.
- [11] Przylibski T. A.: *Radon – swoisty składnik wód leczniczych Sudetów*. WTN. Wrocław 2001.
- [12] Raport z Łebienia: *Aspekty środowiskowe procesu szczelinowania hydraulicznego wykonanego w otworze Łebień LE-2H*. Informacja prasowa PIG, 2011.
- [13] Smith A. L.: *Radioactive-scale formation*. „J. Petr. Technol.” 1987, vol. 39, s. 697–706.
- [14] Solecki A. T.: *Radon in loess cover of SW Poland*. „Il Nuovo Cimento” 1999, vol. 22C, No. 3–4, s. 359–362.



Dr Andrzej JANOCHA – adiunkt Zakładu Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych Instytutu Nafty i Gazu O/Krosno. W 1982 r. ukończył Wydział Chemiczny UMCS w Lublinie, w 1989 r. uzyskał tytuł doktora nauk technicznych, specjalność: technologia eksploatacji płynów złożowych. Członek SITPNIg, Polskiego Towarzystwa Chemicznego oraz European Society of Membrane Science and Technology.



Mgr inż. Dorota KLUK – chemik, pracownik Instytutu Nafty i Gazu Oddział Krosno, starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Technologii Eksploatacji Płynów Złożowych. Zajmuje się zagadnieniami związanymi z technologią eksploatacji płynów złożowych.