

PIERWIASTKI UŻYTECZNE W SOLANKACH DOPŁYWAJĄCYCH DO WYROBISK KOPALŃ RUD MIEDZI NA MONOKLINIE PRZEDSUDECKIEJ

USEFUL ELEMENTS IN BRINE FLOWING INTO THE COPPER ORE MINES OF THE FORE-SUDETIC MONOCLINE

KRZYSZTOF CHUDY¹, MAGDALENA WORSA-KOZAK¹

Abstrakt. Obecnie dostępne i wciąż doskonalone technologie, bazujące na żywicach jonowymiennych czy też filtrach membranowych, pozwalają na prowadzenie efektywnego odzysku z roztworów wodnych szerokiej gamy pierwiastków przy coraz niższych ich stężeniach. Jednocześnie umożliwiają one obniżenie ładunków substancji niepożądanych wprowadzanych do środowiska np. w związku z odwodnieniem zakładów górniczych. Mając powyższe na uwadze, w KGHM Cuprum sp. z o.o. Centrum Badawczo-Rozwojowe podjęto badania zmierzające do rozpoznania potencjału wód dopływających do wyrobisk górniczych kopalni rud miedzi KGHM Polska Miedź S.A. jako źródła pierwiastków użytecznych, w tym pierwiastków ziem rzadkich. W artykule przedstawiono wstępne wyniki badań nad zawartością wybranych pierwiastków użytecznych w wodach dopływających z górotworu do wyrobisk w obszarze górniczym Sierszowice i Rudna (strefa północna). Przeprowadzone badania wskazują, że analizowane wody mogą stanowić potencjalne źródło m.in. litu, boru, rubidu, cezu oraz kilku innych pierwiastków ze względu na ich podwyższone koncentracje. Na obszarze prowadzonych badań zaobserwowano strefowość dopływów wzbogaconych w powyższe pierwiastki użyteczne. Łącznie wyróżniono 10 stref występowania solanek o podwyższonej zawartości głównie litu i boru, które zostały wytypowane do dalszych badań m.in. w kierunku zawartości pierwiastków ziem rzadkich.

Słowa kluczowe: pierwiastki użyteczne, odzysk, wody kopalniane, dopływ bezpośredni, LGOM.

Abstract. Technologies that are currently available and still being improved are based on ion-exchange resins or membrane filters and allow carrying out effective recovery of a wide range of significantly low-concentrated elements out of the water solution. They also make it possible to lower the discharge of unwanted substances into the environment during, e.g., dewatering of mine sites. It was the reason why KGHM Cuprum Ltd Research & Development Centre undertook research in order to determine the potential of waters inflowing into the excavations of the KGHM Polska Miedź S.A. mines as a source of useful elements, including the rare earth elements. The paper presents the preliminary results of studies on contents of selected useful elements in the waters inflowing into the excavations of the Sierszowice and Rudna mining areas (northern zone). They indicate that, due to higher concentrations, the analyzed waters might be used as a potential source of lithium, boron, rubidium, cesium and some other elements. In the study area, a zoning effect in the distribution of useful elements has been noticed. Ten zones with elevated contents of mainly lithium and boron have been distinguished there, and they were selected for further studies focused, among others, on the determination of the occurrence of rare earth elements.

Key words: useful elements, recovery, mine waters, direct inflow, LGOM.

¹ KGHM Cuprum Sp. z o.o. Centrum Badawczo-Rozwojowe, ul. gen. W. Sikorskiego 2-8, 53-659 Wrocław; e-mail: kchudy@cuprum.wroc.pl, mworsa@cuprum.wroc.pl.

WSTĘP

Światowe zasoby wydobywalne wielu pierwiastków użytecznych (w tym metali ziem rzadkich) są coraz trudniej dostępne, a ich pozyskiwanie wymaga coraz bardziej zaawansowanych i kosztownych technologii. Z kolei światowy postęp techniczny i nowoczesny przemysł wciąż generują ogromne zapotrzebowanie na te pierwiastki, co przy ograniczonej dostępności tradycyjnej bazy zasobowej sprawia, że niezbędne jest poszukiwanie nowych źródeł, dotychczas niezidentyfikowanych i niewykorzystywanych. Te potencjalne źródła nierzadko są traktowane jako odpad czy ściek i zamiast generować wartość dodaną, stanowią kosztowny problem.

Wysokorozwinięte światowe gospodarki opierają się na opracowywaniu i wdrażaniu nowych technologii, zwłaszcza dążących do zmniejszenia uciążliwości środowiskowej przemysłu, a także technologii bezodpadowych maksymalizujących wykorzystanie surowców naturalnych i pochodnych ich przetwórstwa. Dźwignią rozwoju i wyrównywania różnic w tym względzie w Europie są Inteligentne Specjalizacje (IS – ang. Smart Specialisation), które obejmują różne obszary w zależności od regionu. W Polsce zostało zdefiniowanych 20 Krajowych Inteligentnych Specjalizacji (KIS), wśród których znalazły się:

- KIS 10 – nowoczesne technologie pozyskiwania, przetwórstwa i wykorzystania surowców naturalnych oraz wytwarzanie ich substytutów (SUR);
- KIS 11 – minimalizacja wytwarzania odpadów, w tym niezdatnych do przetworzenia oraz wykorzystanie materiałowe i energetyczne odpadów, recykling i inne metody odzysku (REC);
- KIS 12 – innowacyjne rozwiązania i technologie w gospodarce wodno-ściekowej (GWS).

CHARAKTERYSTYKA DOPŁYWU WÓD DO KOPALŃ RUD MIEDZI

W kopalniach rud miedzi należących do KGHM Polska Miedź S.A., zlokalizowanych na monoklinie przedsudeckiej, sumaryczny dopływ wód do wyrobisk (ilościowy i jakościowy) wykazuje zróżnicowanie przestrzenne związane z budową geologiczną, głębokością zalegania i tektoniką złoża (Bocheńska, Bieniewski, 1978; Bocheńska i in., 2000a; Becker i in., 2006; Staško i in., 2012). Pod względem zawodnienia serii węglanowej cechsztynu (wapień cechsztyński – Ca1) obszar eksploatowany przez KGHM Polska Miedź S.A. dzieli się na dwie strefy (fig. 1) (Bocheńska, Bieniewski, 1978; Bocheńska i in., 2000a):

– strefę południową, obejmującą część złóż Lubin-Małomice, Polkowice i Radwanice-Gaworzycy, gdzie eksploatacja jest prowadzona w rejonie wschodniej części cechsztynu, a głównym źródłem dopływu do wyrobisk są nisko zmineralizowane wody z nadległych pięter wodonośnych: triasowego i paleogeńsko-neogeńskiego. Dopływ w tym rejonie oscyluje w granicach 40–45 m³/min, a mineralizacja wód dochodzi do 10–11 g/l;

W nawiązaniu do ogólnoświatowego trendu poszukiwania nowych źródeł surowców mineralnych, a także mając na względzie Krajowe Inteligentne Specjalizacje w KGHM Cuprum podjęto badania w celu rozpoznania potencjału wód, będących w obiegu w ciągu technologicznym KGHM Polska Miedź S.A., jako ewentualnego źródła pierwiastków użytecznych.

Jednym z powszechnie znanych źródeł m.in. litu i magnezu są solanki występujące w rejonie południowoamerykańskich solnisk Salar de Uyuni czy Salar de Atacama. Analogicznie jednym ze źródeł tych surowców mogą być wysoko zmineralizowane wody podziemne dopływające do wyrobisk górniczych. Ich występowanie jest nieodłącznym elementem prowadzonej podziemnej eksploatacji górniczej przez kopalnie rud miedzi KGHM Polska Miedź S.A. na obszarze Lubińsko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM). Wody te, po przejściu przez ciąg technologiczny, stanowią jednocześnie problem ekologiczny związany z koniecznością ich zrzutu do odbiorników powierzchniowych (np. Bocheńska i in., 2000b). Odzysk wybranych pierwiastków ograniczyłby z jednej strony antropopresję górniczą związaną z prowadzeniem odwodnienia, z drugiej zaś – mógłby nieco poprawić bilans surowcowy Polski.

Głównym celem badań opisanych w artykule jest wstępna charakterystyka składu chemicznego wód podziemnych, dopływających bezpośrednio z górotworu do wyrobisk Oddziałów Zakłady Górnicze Rudna i Zakłady Górnicze Polkowice-Sierszowice KGHM Polska Miedź S.A., pod kątem zawartości pierwiastków użytecznych, w tym w szczególności litowców.

– strefę północną, obejmującą północną część złóż Lubin-Małomice, Polkowice i Radwanice-Gaworzycy oraz złoża Sierszowice, Rudna i Głogów Głęboki Przemysłowy, gdzie dopływ wód do wyrobisk górniczych jest znacznie mniejszy niż w strefie południowej i sumarycznie kształtuje się na poziomie kilku m³/min. Źródłem dopływu wód jest tutaj poziom wodonośny wapienia cechsztyńskiego (Ca1) oraz poziom czerwonego spągowca, a w rejonie granicznym występowania w nadkładzie pokładu najstarszej soli kamiennej (Na1) złoża Sierszowice – również poziom dolomitu głównego (Ca2). Ilościowy udział wód z poszczególnych poziomów w dopływie całkowitym był zmienny na przestrzeni lat. W początkowym okresie eksploatacji dominował dopływ z poziomu wapienia cechsztyńskiego. Zmiana proporcji nastąpiła około 2002 r., kiedy na skutek znacznego odwodnienia tego poziomu, dalszego obniżania rzędnej eksploatacji i zwiększania gradientu hydraulicznego dopływ z poziomu wodonośnego czerwonego spągowca zaczął dominować

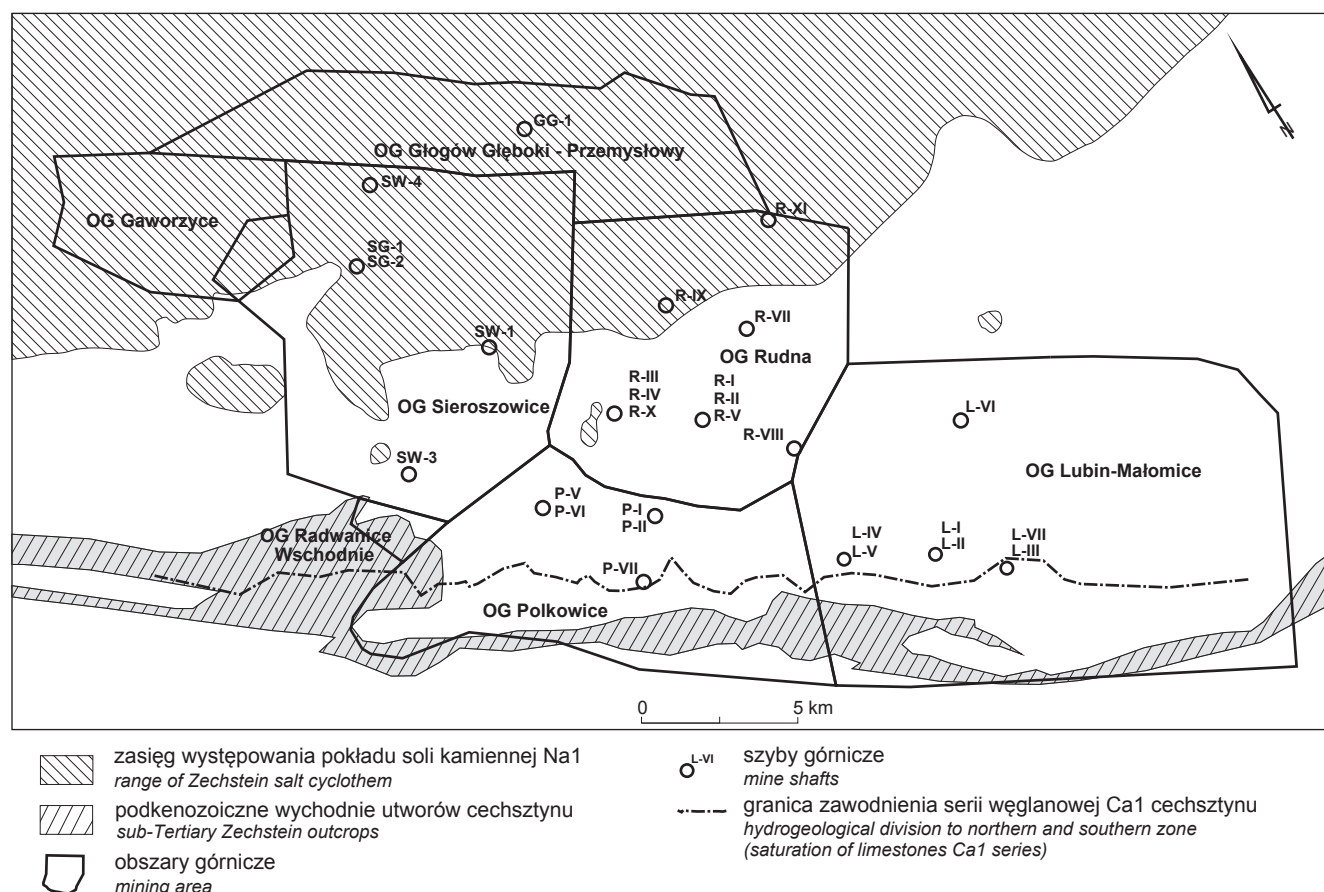


Fig. 1. Podział hydrogeologiczny ze względu na zawodnienie serii węglanowej wapienia cechsztyńskiego (Ca1) obszaru LGOM na strefę północną i południową

Hydrogeological division of the Legnica-Głogów Copper Basin area into the northern and southern zones with respect to the water saturation of Zechstein Limestone (Ca1) carbonates

w dopływie sumarycznym (Stochel i in., 2015). W strefie północnej dopływające wody są głównie wodami typu sodowo-chlorkowego (fig. 2). Ze względu na redukcyjne warunki panujące w górotworze w wodach tych notowane są

znacznie wyższe wartości pierwiastków użytecznych niż w strefie południowej. Stąd też w artykule zaprezentowano wyniki badań ze strefy północnej, gdzie wody są potencjalnie lepszym źródłem dla odzysku pierwiastków.

METODY BADAŃ

Do 2017 r. opróbowano łącznie 130 miejsc dopływu wód z otworów badawczych i wycieków w wyrobiskach każdego z 3 Oddziałów Górniczych KGHM Polska Miedź S.A. W artykule przedstawiono wyniki badań 47 próbek wód dopływających do wyrobisk O/ZG Rudna oraz O/ZG Polkowice-Sieroszowice, przy czym 25 z nich pochodziło z piętra permianu – z poziomu wapienia cechsztyńskiego (Ca1) i dolomitu głównego (Ca2), zaś 22 próbki pobrano z poziomu czerwonego spągowca.

Czas i miejsce poboru próbek były przede wszystkim uzależnione od postępu robót górniczych i dostępności miejsc dopływu oraz technicznych możliwości pobrania próbek. Konsekwencją był brak równomiernego rozłożenia

punktów badawczych oraz koncentracja miejsc opróbowania w rejonach dostępnych, gdzie dopływy zostały zidentyfikowane przez służby kopalniane.

Podczas prac terenowych wykonywano bezpośrednio na wypływie pomiary parametrów nietrwałych tj.: temperatury wody, przewodnictwa elektrolitycznego właściwego, pH oraz potencjału redox przy pomocy miernika wieloparametrycznego YSI Professional z sondą wieloparametryczną. Wodę pobierano do jednorazowych butelek HDPE o pojemności 0,2–1,0 l, w zależności od zakresu analiz. Próbki wody były filtrowane przez filtr membranowy 0,45 µm. Minimalny zakres wykonywanych analiz chemicznych wody obejmował 44 składniki: Ca, Mg, Sr, Na, K, Li, Fe, Mn,

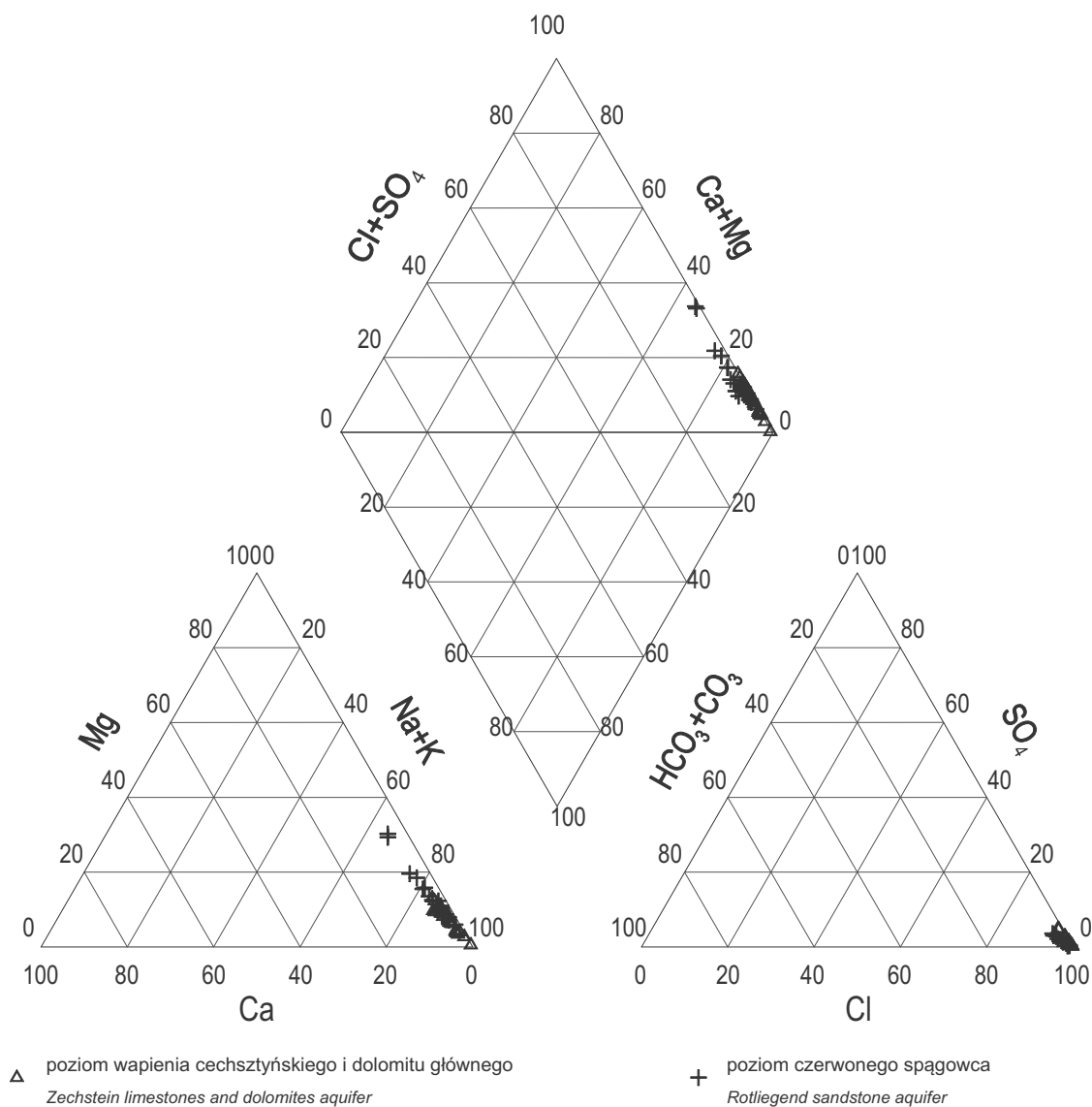


Fig. 2. Typy jonowe wód podziemnych dopływających do wyrobisk górniczych w OG Sieroszowice i OG Rudna (strefa północna)

Chemistry of water flowing into the mine workings in the Sieroszowice and Rudna mining areas (northern zone)

SiO₂, HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hg, I, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zr. Analizy chemiczne wykonywano w Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydroge-

ologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie oraz w Centrum Badań Jakości w Lubinie zgodnie z procedurami i akredytacjami obowiązującymi w tych jednostkach.

WYSTĘPOWANIE PIERWIĄTKÓW UŻYTECZNYCH W WODACH DOPLWAJĄCYCH DO WYROBISK

Koncentracje jonów pierwiastków użytecznych w wodach dopływających do wyrobisk górniczych są zmienne w ujęciu przestrzennym i czasowym. W analizowanych wodach uwiadczenia się wyraźnie źródło ich pochodzenia, które ma wpływ na warunki redoks i skład chemiczny wód. Wśród wielu przeanalizowanych elementów na bliższą uwagę za-

sługuje kilka poniżej scharakteryzowanych pierwiastków, które mogą wykazywać potencjał do odzysku.

Lit. Stężenie litu w wodach podziemnych zależy od zawartości tego pierwiastka w ośrodku skalnym, przez który przepływa woda. W typowych wodach morskich stężenia te wynoszą ok. 0,17 mg/l (Angino, Billings, 1966), nato-

miast w niezwykle bogatych solankach z Salar de Uyuni stężenie oscyluje od 80 do 1500 mg/l (Ericksen i in., 1978). W wodach dopływających do wyrobisk strefy północnej stężenie tego pierwiastka jest stosunkowo wysokie. W wodach dopływających z poziomu wapienia cechsztyńskiego i dolomitu głównego stwierdzono stężenie litu 5,23–50,23 mg/l, średnio 20,4 mg/l (tab. 1; fig. 3). W solankach z utworów czerwonego spągowca zawartość litu jest wyższa i mieści się w przedziale 14,80–74,00 mg/l, średnio 31,50 mg/l. W przypadku litu jest widoczny wzrost jego stężenia w solankach wraz z głębokością opróbowania. Korelacja ta jest mniej wyraźna w przypadku wód z utworów czerwonego spągowca ($R^2 = 0,4$) niż w przypadku solanek dopływających z poziomów wodonośnych cechsztynu ($R^2 = 0,69$).

Bor. Drugim pierwiastkiem o podwyższonych stężeniach występującym w badanych solankach jest bor. Jego naturalnym źródłem w wodach podziemnych, oprócz procesów magmowych, są dobrze rozpuszczalne minerały zawierające bor, które są związane z końcowymi etapami ewaporacji z wody morskiej (Tomaszewska, 2010). W analizowanej strefie północnej bor występuje w stężeniach do 87,50 mg/l. Wyraźnie więcej jest go w wodach dopływających z poziomów wapieni i dolomitów cechsztynu (3,51–87,50 mg/l, średnio 18,62 mg/l) w porównaniu do wód dopływających z poziomu czerwonego spągowca (2,58–17,60 mg/l, średnio 9,93 mg/l). W solankach z poziomu czerwonego spągowca zaznacza się wyraźna korelacja wzrostu stężenia boru wraz z głębokością poboru próbek ($R^2 = 0,56$).

Kolejnymi pierwiastkami występującym w stężeniach średnio powyżej 1 mg/l są chrom, rubid i cez.

Chrom w wodach podziemnych występuje z reguły w nieznacznych ilościach, a jego większe koncentracje połączone są z występowaniem ultrazasadowych, magmowych skał. W strefie hipergenezy stężenia chromu w wodach sięgają mogą 1,8–2,9 mg/l (Oze i in., 2007). W wodach podziemnych dopływających do wyrobisk w strefie północnej zarówno z poziomów cechsztyńskich oraz czerwonego piaskowca notowane stężenia są zbliżone do siebie i wahają się w przedziale 0,04–8,04 mg/l, przy średniej odpowiednio 1,64 mg/l i 2,09 mg/l.

Rubid i cez są pierwiastkami chemicznymi z grupy metali alkalicznych o właściwościach zbliżonych do potasu. Są najbardziej elektrododatnimi z nieradioaktywnych metali alkalicznych. W solankach dopływających do wyrobisk stwierdzono występowanie rubidu w zakresie do 4,98 mg/l, średnio 1,33 mg/l w wodach dopływających z poziomu wapienia cechsztyńskiego i dolomitu głównego oraz do 4,28 mg/l, średnio 0,74 mg/l w wodach dopływających z czerwonego spągowca. Dla ceszu wartości te wynoszą odpowiednio do 3,35 mg/l, średnio 1,11 mg/l w wodach poziomów cechsztyńskich oraz do 2,78 mg/l, średnio 1,15 mg/l w wodach poziomu czerwonego spągowca.

Arsen w wodach podziemnych omawianego obszaru występuje w stężeniach 0,001–3,74 mg/l, średnio 0,59 mg/l, w solankach cechsztyńskich oraz w stężeniach od 0,005 do 6,18 mg/l, średnio 1,04 mg/l, w wodach dopływających z czerwonego spągowca. Migrację arsenu w wodach podziemnych determinuje wiele czynników, a jego źródłem są

Tabela 1

Zakresy stężeń wybranych pierwiastków w wodach dolowych dopływających bezpośrednio z górotworu

The concentration ranges of selected elements in mine water flowing into the mine workings

Mineralizacja	Li	B	Cr	Rb	Cs	As	U	V	Sb	Ni	Tl	Ti	Mo	Co	Zr	Cd	Y	[mg/dm ³]																				
																		liczba oznaczeń	minimum	maksimum	średnia																	
Wapień cechsztyński i dolomit główny	23	25	17	16	19	23	9	19	13	20	20	18	11	22	6	9	21	liczba oznaczeń	23	25	17	16	19	23	9	19	13	20	20	18	11	22	6	9	21			
	81992	3,51	0,04	0,02	0,01	0,001	0,0003	0,004	0,0044	0,0014	0,0001	0,001	0,01	0,0004	0,001	0,0004	0,0002	minimum	81992	3,51	0,04	0,02	0,01	0,001	0,01	0,0004	0,001	0,0004	0,001	0,0004	0,0002	0,0004	0,001	0,0004	0,0002			
	424524	87,50	6,37	4,98	3,35	3,74	1,79	1,79	1,79	1,54	1,53	0,47	0,30	0,32	0,04	0,01	0,08	maksimum	424524	87,50	6,37	4,98	3,35	3,74	1,79	1,79	1,79	1,54	1,53	0,47	0,30	0,32	0,04	0,01	0,08			
	211453	20,39	18,62	1,64	1,33	1,11	0,59	0,50	0,46	0,28	0,23	0,17	0,07	0,03	0,02	0,005	0,005	średnia	211453	20,39	18,62	1,64	1,33	1,11	0,59	0,50	0,46	0,28	0,23	0,17	0,07	0,03	0,02	0,005	0,005			
Czerwony spągowiec	22	22	12	13	14	16	12	13	12	16	18	9	12	16	5	8	19	liczba oznaczeń	22	22	12	13	14	16	12	16	5	8	19	liczba oznaczeń	22	12	13	14	16	5	8	19
	80610	2,58	0,05	0,01	0,01	0,005	0,001	0,024	0,0003	0,00	0,0002	0,001	0,01	0,0014	0,003	0,0005	0,0001	minimum	80610	2,58	0,05	0,01	0,01	0,005	0,001	0,0014	0,003	0,0005	0,0001	0,0005	0,0001	0,0005	0,0001	0,0005	0,0001			
	286476	17,60	8,04	4,28	2,78	6,18	1,29	2,19	2,22	1,67	2,14	0,28	0,12	0,13	0,05	0,03	5,59	maksimum	286476	17,60	8,04	4,28	2,78	6,18	1,29	2,19	2,22	1,67	2,14	0,28	0,12	0,13	0,05	0,03	5,59			
	163463	31,49	9,93	2,09	0,74	1,15	1,04	0,58	0,56	0,35	0,24	0,44	0,04	0,03	0,03	0,007	0,30	średnia	163463	31,49	9,93	2,09	0,74	1,15	1,04	0,58	0,56	0,35	0,24	0,44	0,12	0,04	0,03	0,03	0,007	0,30		
56019	16,29	5,07	2,63	1,22	1,04	1,67	0,55	0,69	0,80	0,47	0,70	0,11	0,04	0,04	0,02	0,01	1,28	odchYLENIE standardowe	56019	16,29	5,07	2,63	1,22	1,04	1,67	0,55	0,69	0,80	0,47	0,70	0,11	0,04	0,04	0,02	0,01	1,28		

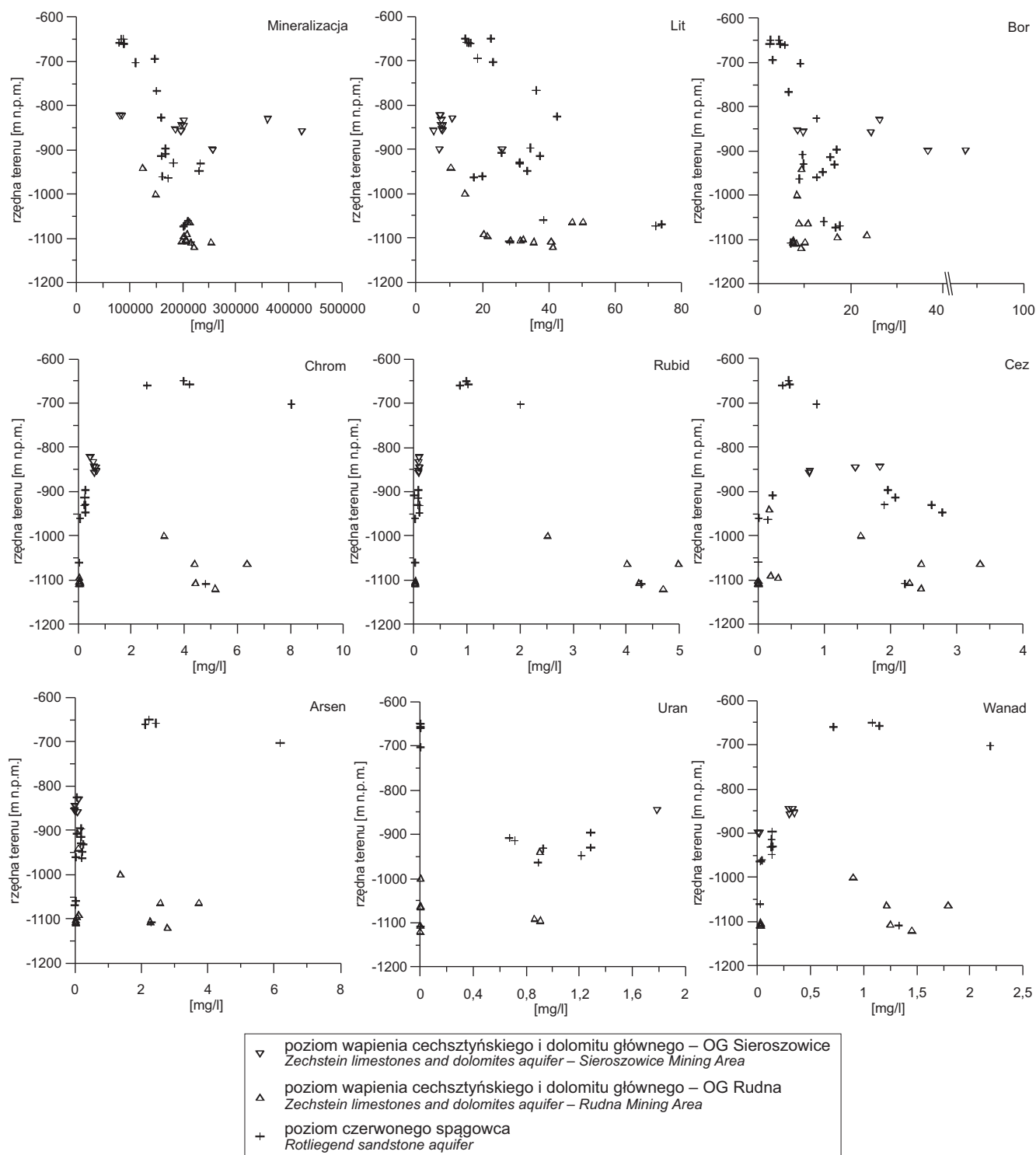


Fig. 3A. Zawartość poszczególnych pierwiastków w wodach dopływających do kopalń w funkcji głębokości opróbowania

Concentration of selected elements in water flowing into the mines as a function of sampling depth

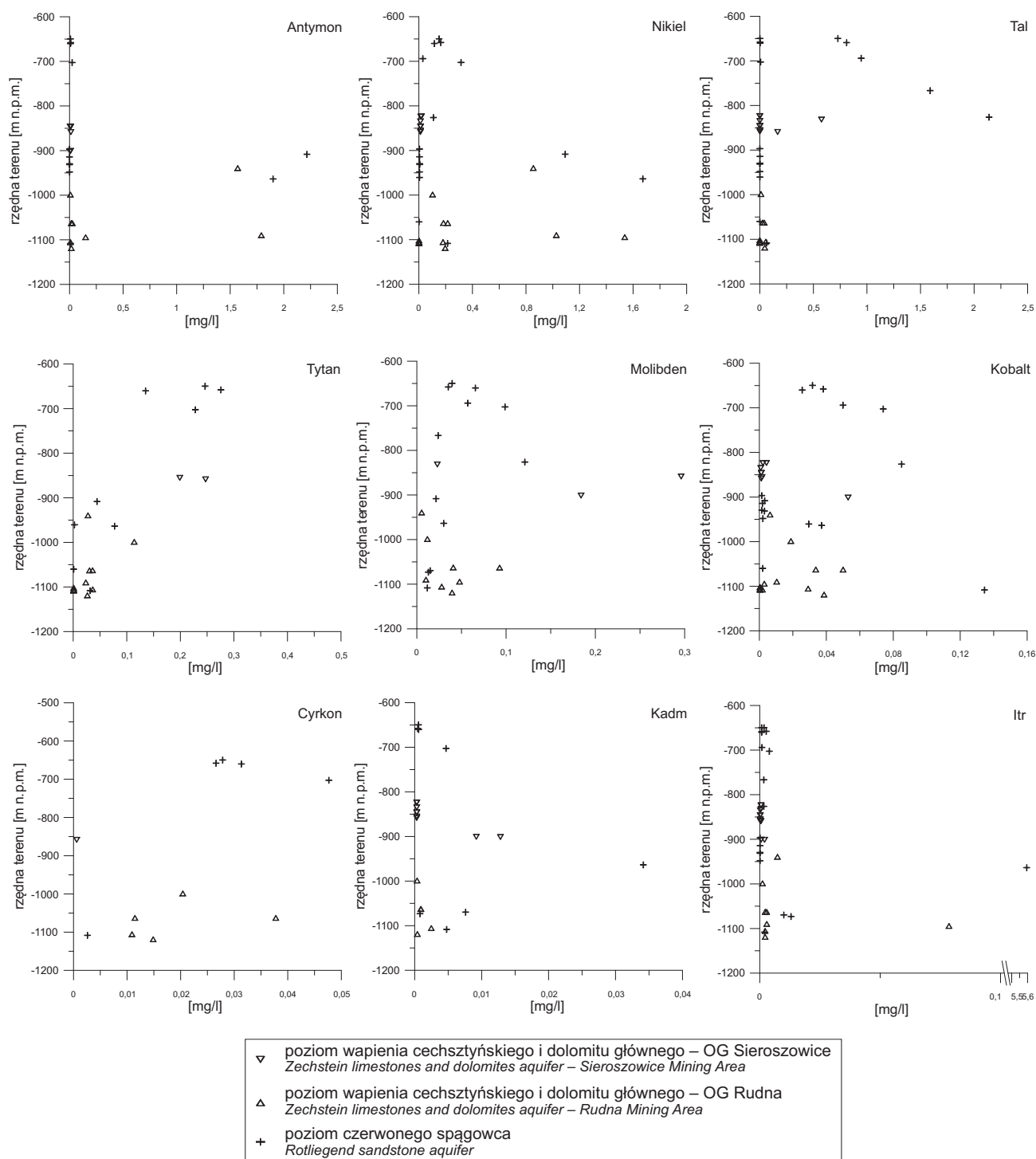


Fig. 3B. Zawartość poszczególnych pierwiastków w wodach dopływających do kopalń w funkcji głębokości opróbowania

Concentration of selected elements in water flowing into the mines as a function of sampling depth

minerały arsenonośne. Nie zaobserwowano korelacji zawartości arsenu w zależności od głębokości poboru próbek (R^2 w przedziale 0,20–0,33).

Uran ze względu na swoje własności promieniotwórcze jest istotnym pierwiastkiem pojawiającym się w wodach podziemnych dość sporadycznie i w niewielkich ilościach. Jego większe stężenia są związane z kwaśnymi skałami magmowymi i niektórymi osadowymi (Liesch i in., 2015).

REJONIZACJA WYSTĘPOWANIA PIERWIASTKÓW UŻYTECZNYCH W WODACH DOPLÝWAJĄCYCH DO WYROBISK

Kolejnym etapem prac było naniesienie otrzymanych wyników na mapę wyrobisk górniczych w celu określenia, czy występowanie poszczególnych pierwiastków użytecznych jest rozproszone czy można mówić o pewnych strefach koncentracji w wodach dopływających bezpośrednio z wyrobisk górniczych. Ze względu na ograniczenia związane z możliwościami opróbowania mapa taka jest obciążona dużymi uproszczeniami.

Za poziom odniesienia uznano wartość średnią z wyników otrzymanych dla próbek, w których stwierdzono występowanie analizowanego pierwiastka (powyżej progu oznaczalności; tabela 1).

Na wykonanej mapie wyraźnie zaznacza się 9 rejonów, oznaczonych literami od A do J, w których występują wyższe od średniej koncentracje wybranych pierwiastków użytecznych w wodach dopływających z górotworu do wyrobisk. Dla wód dopływających z poziomu wapienia cechsztyńskiego i dolomitu głównego są to cztery strefy: A–D, a dla wód dopływających z poziomu czerwonego spągowca wyróżniono 5 takich stref: E–J (fig. 4). W tabeli 2 zestawiono analizowane

W wodach pobranych do analiz można wyróżnić grupę próbek, w których oznaczono od 0,85 mg/l do 1,78 mg/l uranu w wodach dopływających z poziomów cechsztyńskich oraz grupę próbek o zawartości uranu od 0,67 mg/l do 1,28 mg/l w solankach dopływających z czerwonego spągowca.

Stężenia pozostałych pierwiastków w rozbiu na dopływ z poziomów Ca1 i Ca2 oraz czerwonego spągowca zawiera tabela 1.

wane pierwiastki użyteczne występujące w solankach dopływających do wyrobisk w poszczególnych strefach.

W wodach dopływających z poziomów cechsztyńskich najszersze spektrum pierwiastków o podwyższonych koncentracjach (9 pierwiastków z 17) występuje w strefie A, zlokalizowanej na OG Rudna na wschód od szybu R-IX i północ od szybu R-VII (fig. 4). Przeciwnieństwem tej strefy jest strefa B, gdzie w wyższych od średniej występują jedynie lit i cyrkon (tab. 2).

W wodach dopływających z poziomu czerwonego spągowca „najbogatszą” strefą jest strefa oznaczona literą E (fig. 4), położona na południowy zachód od szybów SG-1 i SG-2 w obrębie Pola C. Występuje tu 10 pierwiastków w koncentracjach w wodzie powyżej średniej koncentracji dla całości zbioru (tab. 2). W pozostałych strefach występuje od 3 do 4 pierwiastków w znaczących koncentracjach. Ciekawa z punktu widzenia prowadzonych analiz jest strefa F znajdująca się między szybami SW-1 a R-IX, w której to stwierdzono występowanie uranu w wodach dopływających do wyrobisk w 7 próbkach w przedziale 0,67–1,28 mg/l (tab. 2).

MOŻLIWOŚĆ ODZYSKU PIERWIASTKÓW UŻYTECZNYCH Z DOPLÝWÓW BEZPOŚREDNICH

Ocena możliwości odzysku pierwiastków z dopływów bezpośrednich w skali przemysłowej musi przebiegać dwutorowo. Konieczna jest ocena ilości pierwiastków oraz wielkości dopływu. Na te dwa czynniki nakładają się ograniczenia związane ze specyfiką kopalń, warunków tam panujących, a przede wszystkim bezpieczeństwem eksploatacji.

Wody podziemne dopływające do wyrobisk górniczych mogą być rozpatrywane jako potencjalne źródło wybranych pierwiastków, pod warunkiem występowania ich w podwyższonych koncentracjach (Kołodziejczyk, 2010; Zamojcin, 2012; Uliasz-Misiak, 2016). W pracach dotyczących solanek (Uliasz-Misiak, 2016; Munk i in., 2016; Bukowski, Czapowski [online]) wskazuje się, że przemysłowe znaczenie mają wody zawierające przynajmniej jeden z wymienionych pierwiastków w ilościach przekraczających następujące zawartości: lit – 10 mg/l, bor – 100 mg/l, brom – 200 mg/l, cez – 0,5 mg/l i rubid – 3 mg/l. Przeprowadzona analiza wykazuje,

że wody dopływające bezpośrednio do wyrobisk w strefie północnej złóż Sieroszowice i Rudna zawierają koncentracje niektórych pierwiastków wyższe od wskazanych powyżej, co oznacza zakwalifikowanie ich do potencjalnego odzysku. Istotne jest, że na rynku mamy obecnie dostępnych wiele technologii do selektywnej ekstrakcji pożądaných związków chemicznych, m.in. żywice jonowymienné (Nishihama i in., 2011), adsorbenty (Ooi i in., 1986; Park i in., 2012) i wiele innych wciąż rozwijanych metod (Amy, Ghaffour, 2013; Zawierucha, Malina, 2014; Bobik, Labus, 2014; Kabsch-Korbutowicz, 2016). Z roku na rok coraz niższe koncentracje wybranych elementów w roztworach wodnych pozwalają na ich uzasadniony ekonomicznie odzysk. Warunkiem takiego odzysku jest jednak istnienie źródła pierwiastków nie tylko o odpowiedniej koncentracji, ale przede wszystkim o stałej wydajności i możliwie stałym składzie chemicznym. Te elementy stanowią o swoistym wyzwaniu, jaki dla efekty-

wnego odzysku pierwiastków stanowią dopływy solanek do badanych wyrobisk. Analiza ilości i wielkości dopływów bezpośrednich do wyrobisk górniczych w analizowanych rejonach wskazuje bowiem, że nie ma możliwości ujmowania tych wód wprost w rurociągi i doprowadzania do instalacji, w których będzie prowadzony odzysk. Dane zebrane dla OG Sieroszowice w latach 2001–2011 wskazują, że na 2200 dopływów bezpośrednich z górotworu z poziomu wapienia cechsztyńskiego tylko 81 miało wydajność większą niż 1,0 l/min. Pozostałe w większości plasowały się poniżej 0,1 l/min. W tym samym

okresie zanotowano łącznie 621 dopływów bezpośrednich z poziomu czerwonego spągowca, z czego 169 miało wydajność powyżej 1,0 l/min. Przy tak mało wydajnych dopływach bezpośrednich, mocno rozproszonych na powierzchni czynnej kopalni, nie ma możliwości bezpośredniego ujmowania wód dopływających z górotworu. Bardziej racjonalne oraz łatwiejsze organizacyjnie wydaje się być ujmowanie wód z poszczególnych rejonów zbieranych przez system odwodnienia kopalń. Wymaga to jednak przeprowadzenia analizy przemian składu chemicznego tych wód, co jest kolejnym etapem badań prowadzonych przez Zespół.

PODSUMOWANIE

Przedstawione w artykule wstępne wyniki badań zawartości pierwiastków użytecznych wpisują się w aktualne światowe i krajowe trendy badawcze i są ściśle powiązane z Krajowymi Inteligentnymi Specjalizacjami (KIS). Możliwość odzysku wybranych pierwiastków z wód kopalnianych daje cię szansy na poprawę bilansu zasobowego Polski, a zarazem na zmniejszenie ilości wprowadzanych ładunków zanieczyszczeń do odbiorników powierzchniowych.

Analiza zawartości poszczególnych pierwiastków w wodach dopływających do wyrobisk kopalni rud miedzi KGHM Polska Miedź S.A. na monoklinie przedsudeckiej wykazała występowanie stosunkowo wysokich koncentracji wybranych pierwiastków, a zwłaszcza litu i boru, wskazujących na potencjalne możliwości ich odzysku przy wykorzystaniu już dostępnych na rynku technologii. Należy też mieć na uwadze, że ciągły rozwój metod odzysku np. z wykorzystaniem filtrów osmotycznych czy żywic jonowymiennych, obniża stale minimalny próg stężeń danego pierwiastka w wodzie, przy którym jego odzysk będzie opłacalny. Bezpośrednie ujęcie wód dopływających z górotworu i doprowadzanie ich do instalacji prowadzącej odzysk jest na chwilę obecną niemożliwe ze względu na małe wydajności dopływów ($Q < 1,0$ l/min) oraz ich duże rozproszenie. Perspektywiczne jest zainstalowanie urządzeń do odzysku w połączeniu z istnieją-

cym systemem odwadniania (rurociągi, chodniki wodne), ale wymaga to dalszych prac badawczych i rozpoznania przemian składu chemicznego wód mieszanych (z poziomów Ca1, Ca2 oraz czerwonego spągowca) na drodze przepływu ku głównej komorze pomp, a później na powierzchnię.

Podziękowania. Badania zrealizowano w ramach projektu „Warunki występowania pierwiastków śladowych w wodach dopływających do kopalń rud miedzi LGOM w aspekcie możliwości ich odzyskiwania z roztworów wodnych oraz zmniejszenia ładunku zanieczyszczeń emitowanych do środowiska” (nr I/13/0038) sfinansowanego ze środków Funduszu Innowacyjności KGHM Cuprum sp. z o.o.

Autorzy składają serdeczne podziękowania dla hydrogeologów z poszczególnych Zakładów Górniczych – Alberta Włocha, Małgorzaty Jedleckiej i Anny Stempin (O/ZG Polkowice-Sieroszowice), Zenona Krzywańskiego i Marcina Sudoła (O/ZG Rudna) oraz Stanisława Szumilasa, Radosława Millera i Tomasza Kaczorka (O/ZG Lubin) – za życzliwość, opiekę pod ziemią i nieocenioną pomoc w przeprowadzeniu opróbowania. Podziękowania także dla całego zespołu prowadzącego, w różnych okresach czasu badania pod ziemią i na powierzchni, w osobach: Mariusza Czopa, Bernadetty Stochel, Natalii Utnickiej-Łydek, Katarzyny Kaczorek i Dominiki Konsencjusz oraz Dominika Janickiego.

LITERATURA

- AMY G.L., GHAFFOR N., 2013 — Technical review of the economics of water desalination: current and future challenges for better water supply sustainability. *Desalination*, **309**: 197–207.
- ANGINO E.E., BILLINGS G.K., 1966 — Lithium content of sea water by atomic absorption spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 2: 153–158.
- BECKER R., MARKIEWICZ A., KALISZ M., KRZYWAŃSKI Z., SZUMILAS S., WŁOCH A., 2006 — Charakter kontaktów między poziomami wodonośnymi w obszarze miedzionośnym południowej części monokliny przedsudeckiej w aspekcie oceny zagrożeń wodnych kopalń KGHM Polska Miedź S.A. W: Konferencja X Warsztaty Górnicze „Zagrożenia naturalne w górnictwie”, Tomaszowice k/Krakowa, 12–14 czerwca 2006: 43–56.
- BOBIK M., LABUS K., 2014 — Metody odsalania wód kopalnianych w praktyce – stan obecny technologii i nowe wyzwania, *Prz. Gór.*, **4**: 99–105.
- BOCHEŃSKA T., BIENIEWSKI J., 1978 — Dopływ wód podziemnych do kopalni rudy miedzi na Monoklinie Przedsudeckiej. *Geol. Sudet.*, **13**, 2: 133–141.
- BOCHEŃSKA T., FISZER J., KALISZ M., 2000a — Prediction of groundwater inflow into copper mines of the Lubin Głogów Copper District. *Environ. Geol.*, **39**, 6: 587–594.

- BOCHEŃSKA T., BUTRA J., KALISZ M., 2000b — Impact of the mining industry on the water environment in the Lubin-Głogów Copper Region (LGOM). *W: Proceedings, 7th International Mine Water Association Congress*, Ustroń: 68–80.
- BUKOWSKI K., CZAPOWSKI G. Wody mineralne jako źródło surowców chemicznych [online]. Dostępne w: http://surowce-chemiczne.pgi.gov.pl/wody_min.htm [dostęp: 04.04.2017].
- ERICKSEN G.E., VINE J.D., BALLÓN A.R., 1978 — Chemical composition and distribution of lithium-rich brines in salar de Uyuni and nearby salars in southwestern Bolivia. *Energy*, **3**, 3: 355–363.
- KABSCH-KORBUTOWICZ M., 2016 — Zastosowanie procesu wymuszonej osmozy do odsalania i odnowy wody. *Ochrona Środowiska*, **38**, 1: 9–14.
- KOŁODZIEJCZYK U., 2010 — Water management consideration in the Lubin-Głogów Cupriferous Basin. *Civil and Environmental Engineering Reports*, **4**: 111–118.
- LIESCH T., HINRICHSEN S., GOLDSCHIEDER N., 2015 — Uranium in groundwater – fertilizers versus geogenic sources. *Sci. Total Environ.*, **536**: 981–995.
- MUNK L.A., HYNEK S.A., BRADLEY D.C., BOUTT D., LABAY K., JOCHEN H., 2016 — Lithium Brines: A Global Perspective, Chapter 14. *W: Reviews in Economic Geology, Society of Economic Geologists*, **18**: 339–365.
- NISHIHAMA S., ONISHI K., YOSHIZUKA K., 2011 — Selective Recovery Process of Lithium from Seawater Using Integrated Ion Exchange Methods. *Solvent Extr. Ion Exc.*, **29**, 3: 421–431.
- OOI K., MIYAI Y., KATOH S., 1986 — Recovery of Lithium from Seawater by Manganese Oxide Adsorbent. *Separ. Sci. Technol.*, **21**, 8: 755–766.
- OZE C., BIRD D.K., FENDORF S., 2007 — Genesis of hexavalent chromium from natural sources in soil and groundwater, *PNAS*, **104**: 6544–6549.
- PARK J., SATO H., NISHIHAMA S., YOSHIZUKA K., 2012 — Lithium Recovery from Geothermal Water by Combined Adsorption Methods. *Solvent Extr. Ion Exc.*, **30**, 4: 398–404.
- STAŠKO S., GURWIN J., WCISŁO M., MODELSKA M., KRYZA H., KRYZA J., OLIHWERT T., BUCZYŃSKI S., TARKA R., WĄSIK M., BECKER R., 2012 — Model koncepcyjny systemu hydrogeologicznego obszaru oddziaływania Lubin-sko-Głogowskiego Obszaru Miedzionośnego (LGOM). *Biul. Państ. Inst. Geol.*, **451**: 203–210.
- STOCHEL B., CHUDY K., WORSZA-KOZAK M., MOTYKA J., BECKER R., 2015 — Rozwój i zmienność dopływów wody do kopalń rud miedzi na monoklinie przedsudeckiej. *W: III Polski Kongres Górniczy 2015: Rozszerzone abstrakty*. (red. T. Przylibski i in.): 259–261. Wrocław.
- TOMASZEWSKA B., 2010 — Bor w wodach podziemnych i odciekach składowiskowych. *Tech. Poszuk. Geol.*, **49**, 1/2: 161–171.
- ULIASZ-MISIAK B., 2016 — Wody towarzyszące złożom węglowodorów jako potencjalne źródło jodu, litu i strontu. *Gosp. Sur. Miner.*, **32**, 2: 31–44.
- ZAMOJCIN J., 2012 — Analiza możliwości wykorzystania solanek jodkowo-bromkowych towarzyszących złożom ropnogazowym. *Nafta-Gaz*, 12/2014: 976–981.
- ZAWIERUCHA I., MALINA G., 2014 — Zastosowanie zeolitu do usuwania jonów metali śladowych z wody w technologii przepuszczalnych barier aktywnych. *Ochrona Środowiska*, **36**, 1: 39–44.

SUMMARY

The article presents the preliminary research results on the concentration of useful elements in mine water flowing into deep copper mines in Poland. This study is part of current global and national research trends and is closely linked to National Smart Specializations (KIS). The possibility of recovery of selected useful elements from mine water is a chance for improvement of natural resources balance in Poland and for a decrease of environmental pollution caused by mine water.

During the project implementation, 130 samples of water flowing into the underground copper mines have been analyzed. The paper presents the results of 47 analyses. The samples were taken in the northern part of mining areas, where the most highly mineralized water inflows from the deepest parts of the Zechstein Limestone (Ca1), Zechstein Dolomite (Ca2) and Rotliegend sandstones. In this area, 10 zones enriched in various useful elements were indicated (Fig. 4, Table 2). The study of the concentrations of the elements in these

zones shows elevated levels of some of them, especially of lithium (max. 74 mg/l) and boron (up to 87.5 g/l). The technologies available today on the market make the recovery of these elements possible. It should be also noticed that permanent development of different recovery methods, e.g., osmotic filters or ion-exchange raisins, causes increase of economical effectiveness of elements recovery from low-grade aqueous solutions. The main problem of recovery in active copper mine is huge scattering of the inflows and their low quantity ($Q < 1.0$ l/min). Therefore direct mine water intake and direct connection with recovery plant is unfortunately impossible to do underground in place where the inflows exist. It seems more perspective to connect the recovery installation with existing dewatering system. Therefore, further work is needed to recognize the evolution of chemical composition of mine water mixed in dewatering system on their way to main pump stations and outside the mine to find the best place for pilot tests of recovery.

