

ZASOBY URANU W POLSCE – MOŻLIWOŚCI POZYSKIWANIA URANU ZE ŹRÓDEŁ NIEKONWENCJONALNYCH

Resources of uranium in Poland- the possibility of obtaining uranium from the unconventional sources

Katarzyna Kiegiel, Grażyna Zakrzewska-Kołtuniewicz

Streszczenie: W artykule omówiono niekonwencjonalne zasoby uranu w Polsce oraz przedyskutowano możliwość ich eksploatacji. Polska posiada jedynie złoża ubogich rud uranu. Najbardziej perspektywiczne zasoby to ordowickie łupki dictyonemowe o koncentracji uranu w zakresie 75-250 ppm oraz piaskowce syneklizy perybałtyckiej, gdzie koncentracja tego pierwiastka dochodzi miejscami nawet 1,5%. Uran może być również odzyskiwany z odpadów przemysłowych różnego pochodzenia, m. in. z przemysłu miedziowego i produkcji nawozów fosforowych.

Abstract: The article presents the unconventional resources of uranium in Poland and discusses the possibility of their exploitation. In Poland there are only low-grade uranium ores. The most perspective resources of uranium are the Ordovician dictyonema shale with uranium concentrations in the 75-250 ppm range and the sandstones of Peribaltic Syncline, where the concentration of this element reaches locally up to 1.5%. Uranium can also be recovered from industrial waste of various origins, inter alia, waste from the copper industry and from the production of phosphate fertilizers.

Słowa kluczowe: uran, zasoby niekonwencjonalne, wtórne źródła uranu

Keywords: uranium, unconventional sources, secondary sources of uranium

Rozwój energetyki jądrowej jest zależny od wielu czynników: ekonomicznych, środowiskowych i społecznych. Bardzo ważnym elementem budowania niezależnej energetyki jądrowej jest dostępność własnych źródeł surowca do produkcji paliwa oraz koszt jego pozyskiwania. Paliwem dla większości pracujących obecnie elektrowni jądrowych jest uran, a ten jest produkowany głównie z naturalnych zasobów. Zasoby uranu zawarte w skorupie ziemskiej nazywa się pierwotnymi źródłami uranu. Zasadniczo dzieli się je na konwencjonalne i niekonwencjonalne (rys. 1). Przyjęto, że za konwencjonalne uznaje się zasoby, z których wydobywanie uranu jest ekonomicznie

opłacalne. Obecnie, za opłacalną, uważa się eksploatację bogatych rud uranu, pozwalających na produkcję tego pierwiastka po cenach niższych niż 130 USD/kg U_3O_8 . Według ostatniego wydania OECD/NEA Red Book takich zasobów uranu jest na świecie 5,7 mln ton [1]. Zasoby niekonwencjonalne, to są skały i materiały o bardzo niskiej zawartości uranu, w których występuje on przeważnie obok innych, wartościowych pierwiastków i uzyskiwany jest jako produkt uboczny przy wydobywaniu głównego surowca [2]. Do zasobów niekonwencjonalnych zaliczane są również produkty pośrednie z przemysłu i odpady zawierające uran.



Rys. 1. Źródła uranu

Fig. 1. Uranium sources

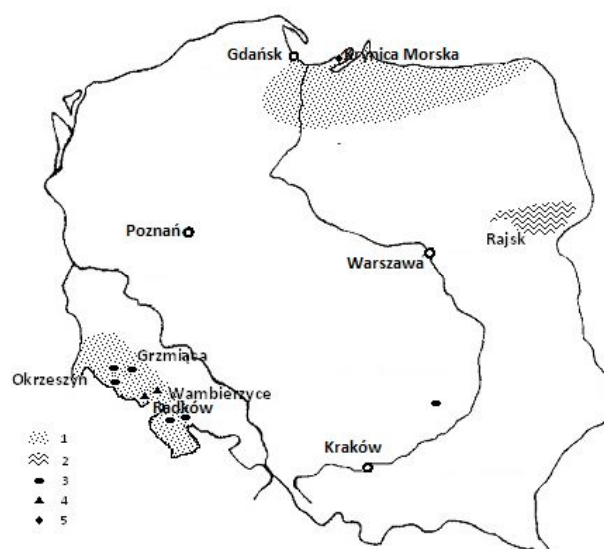
Na podstawie budowy geologicznej i odkrytych już pokładów można oszacować wielkość wciąż jeszcze nieodkrytych zasobów uranu. Rozpoznane (racjonalnie pewne i przypuszczalne) zasoby uranu w Polsce wynoszą 7270 tU (Tabela 1). Przyjmując za Jackiem Kaniewskim [2] roczne zapotrzebowanie na uran naturalny dla reaktora o mocy elektrycznej 1000 MWe jako ok. 137 ton/rok (przy optymalnym wskaźniku uranu zużożonego na poziomie ok. 0,15% i współczynnika wykorzystania reaktora bliskim 100%), takie zasoby powinny starczyć na 53 lata pracy jednostki. Natomiast zasoby prognozowane i spekulatywne zasoby dochodzą do 20 000 ton, tzn. wystarczyłyby na 146 lat pracy EJ o mocy 1000 MW, przy tych samych założeniach. Wielkości te są przybliżone i będą się różniły w zależności od typu reaktora, tzw. wskaźnika uranu zużożonego i wskaźnika wykorzystania reaktora [2].

Polska, jak większość krajów świata, posiada jedynie zasoby rud ubogich. W latach 1948-1972, pracowało 5 kopalni wydobywających rudę uranową. Cztery z nich zlokalizowane były w Sudetach, a tylko jedna poza nimi — w Rudkach k. Nowej Słupi, w Górach Świętokrzyskich [3]. Zawartość uranu w tych złożach wynosiła typowo około 2000 ppm. Obecnie w kraju nie pracuje żadna kopalnia uranu. W drugiej połowie XX wieku Państwowy Instytut Geologiczny (PIG) dokonywał natomiast wielokrotnie oceny perspektyw poszukiwawczych złóż rud uranu w Polsce. [4]. Według szacunków PIG najbardziej perspektywiczne wydają się ordowickie łupki dictyonemowe obniżenia podlaskiego (północno-wschodnia część Polski), gdzie koncentracja uranu mieści się w zakresie 75-250 ppm oraz piaskowce syneklizy perybałtyckiej (strefa Pasłęk-Krynica Morska), gdzie koncentracja uranu osiąga nawet 1,5% (rys. 2). Zasoby te, jako potencjalne źródło uranu dla polskich elektrowni jądrowych, były badane przez Państwowy Instytut Geologiczny- Państwowy Instytut Badawczy i Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w ramach projektu POIG realizowanego w latach 2010-2013 [5]. W ramach projektu dokonano ponownej oceny polskich złóż uranu oraz możliwości ich eksploatacji. W oparciu o próbki rud z odwiertów archiwalnych zbadano różne schematy technologiczne i drogi pozyskiwania uranu — dokonując wstępnej oceny ekonomicznej badanych procesów [6]. Znalaziono optymalne warunki ługowania uranu zarówno z łupków dictyonemowych, jak i piaskowców [7,8,9] oraz oddzielania uranu od innych obecnych w rudach metali, które przeszły w procesie ługowania do fazy wodnej. Wykazano, że możliwe jest sekwencyjne wydzielenie tych pierwiastków z roztworu za pomocą wymiany jonowej [10]. Uran można też oddzielić za pomocą metod ekstrakcyjnych [11]. Alternatywą dla ekstrakcji ciecz-ciecz prowadzonej w tradycyjnym reaktorach lub kolumnach ekstrakcyjnych jest ekstrakcja z zastosowaniem kontaktorów membranowych, któ-

re stanowią nowoczesne systemy separacyjne, pozwalając na prowadzenie dwóch procesów: ekstrakcji i reekstrakcji w jednej instalacji [12,13]. W procesie ekstrakcji bardzo ważną rolę odgrywa efektywny i selektywny ekstrahent. W ostatnich latach ogromnym zainteresowaniem, jako nowe ekstrahenty uranu, cieszą się pochodne kaliksarenów [14]. W projekcie opracowano ścieżkę syntezy tych związków. Mogą one znaleźć również inne zastosowania w cyklu paliwowym, np. do wydzielania produktów rozszczepienia i aktynowców mniejszościowych z wypalonego paliwa jądrowego.

Stosując moduł membranowy z przepływem helikoidalnym w procesie ługowania rudy uranowej, uzyskano wysokie stopnie wylugowania uranu. W układzie tym możliwe jest jednoczesne oddzielenie ługatu od pozostałej fazy stałej (skały macierzystej) [15]. Taki sposób prowadzenia procesu ługowania, z jednoczesną filtracją osadu w kontaktorze membranowym z przepływem helikoidalnym, stał się podstawą zgłoszenia patentowego w Urzędzie Patentowym RP i European Patent Office [16].

Wyniki zebrane w ramach projektu potwierdziły, że obecnie nie ma ekonomicznego uzasadnienia do eksploatacji polskich rud o niskiej zawartości uranu, ale sytuacja może się zmienić wraz z rozwojem energetyki jądrowej na świecie i stopniowym wyczerpywaniem zasobów uranu w rudach bogatych.



Rys. 2. Obszary występowania uranu w Polsce: 1-wyczerpane złoża uranu, 2-pokłady ubogich rud uranu 3-rejony występowania łupków dictyonemowych zawierających uran 4-piaskowce triasowe zawierające uran, 5-perspektywiczne zasoby uranu

Fig. 2. Areas of uranium occurrence in Poland: 1 – depleted uranium resources, 2 –deposits of poor uranium ores, 3 – area of occurrence of uranium bearing dictyonema shale, 4 – area uranium occurrence in Triassic sandstones, 5 – area of prospective uranium deposits

Tabela 1. Zasoby uranu w Polsce [1]

Table 1. Uranium resources in Poland [1]

Rejon	Zasoby rozpoznane U _{nat} [ton]	Zasoby prognozowane i spekulatywne U _{nat} [ton]	Zawartość uranu w złożu [%]	Rodzaj depozytu
Rajsk (Obniżenie Podlaskie)	5 320	-	0,025	łupki czarne
Okrzeszyn (Sudety)	937,6	-	0,05-0,11	bogaty w U węgiel kamienny
Grzmiąca (Sudety)	792	-	0,05	piaskowce
Wambierzyce (Sudety)	217,5	-	0,0236	łupki czarne
Synekliza perybałtycka	?	20 000	do 1,5	piaskowce
Ogółem	7 267,1 tU 53 lat pracy EJ 1000 MW	20 000 tU 146 lat pracy EJ 1000MW	-	-

*EJ – elektrownia jądrowa

Obecnie uran na świecie jest otrzymywany z zasobnych złóż konwencjonalnych, jako produkt główny, współprodukt lub produkt uboczny. Znaczące zasoby tego pierwiastka występują również w surowcach niekonwencjonalnych. Do tych surowców należą fosforyty, rudy metali nieżelaznych, węglanowce, piaski monacytowe, łupki czarne, węgiel kamienny i brunatny, a także woda morska. Produkcja uranu ze źródeł niekonwencjonalnych może być atrakcyjna i ekonomiczna, jeśli jest on pozyskiwany, jako produkt pośredni. Wówczas wydatki poniesione na odzysk uranu są zdecydowanie zredukowane, ponieważ część kosztów jest ponoszona w ramach produkcji składnika podstawowego.

Corocznie, Międzynarodowa Agencja Energii Atomowej organizuje kilka konferencji, na których państwa członkowskie raportują stan złóż uranu w swoich krajach, w tym źródeł niekonwencjonalnych. Choć koncentracje uranu w tych surowcach są niskie, razem stanowią one niewyczerpane źródło uranu do wykorzystania w przyszłości. Jednym z takich źródeł są wspomniane wcześniej fosforyty, które stanowią materiał wyjściowy do wytwarzania nawozów sztucznych. Skąły te zawierają największe koncentracje uranu spośród wszystkich niekonwencjonalnych złóż uranonośnych. Szczególnie bogate w uran są fosforyty lądowe typu organicznego, w których stężenie uranu może dochodzić do 600 ppm. W Polsce fosforyty występują w Górach Świętokrzyskich, w okolicach Annapola [17]. Eksploatację fosforytów w kraju rozpoczęto w okresie międzywojennym, a zaniechano w latach 70. XX wieku. Kopalnia w Chałupkach została zamknięta w 1961 r., a w Anopolu w 1971 r. [18]. Krajowe zapotrzebowanie na surowce fosforytowe w całości pokrywane jest importem, z takich krajów jak: Algieria, Senegal, Maroko, Egipt, Tunezja i Syria.

W technologii produkcji nawozów fosforowych pierwszym etapem przetwarzania fosforytów jest produkcja kwasu fosforowego. W procesie tym zmielone fosforyty są poddawane działaniu kwasu siarko-

wego, w wyniku czego, otrzymywany jest kwas fosforowy oraz nierozpuszczalny osad siarczanu wapnia (gips) zanieczyszczony pozostałościami surowca. Fosfogips po przemyciu wodą jest kierowany na hałdy, jako odpad. Większość uranu zawartego w fosforytach przechodzi do kwasu fosforowego. Przykładowe zawartości uranu w kwasie fosforowym produkowanym z fosforanów pochodzących z krajów Maghrebu podano w Tabeli 2. Dla porównania dodano zawartość uranu w fosforytach użytych do produkcji tego kwasu.

Tabela 2. Zawartość uranu w fosforytach oraz w wytwarzanym z nich kwasie fosforowym [19]

Table 2. The concentration of uranium in phosphate rocks and phosphoric acid produced from them [19]

Pochodzenie fosforytu	Stężenie U w fosforycie [ppm]	Stężenie U w kwasie fosforowym [ppm]
Maroko	113	210
Tunezja	38	125

Zostało opracowanych wiele technologii odzyskiwania uranu z kwasu fosforowego [20], które są wykorzystywane w USA, Kanadzie, Hiszpanii, Belgii, Izraelu i Tajwanie.

W Polsce, w latach 80. XX w., również opracowano taką technologię w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej i na Politechnice Wrocławskiej z myślą o zastosowaniu w Zakładach Chemicznych w Policach. Według tej technologii, uran może być pozyskiwany z kwasu fosforowego w sprzężonym procesie ekstrakcji-reekstracji. Zespół prof. Góreckiego zaproponował wykorzystanie w tym procesie mieszaniny kwasów mono- i dwunonylofenylofosforowych (NPPA) oraz D2EHPA i TOPO [21]. Roztwór NPPA w nafcie jest silnym i selektywnym ekstrahentem dla uranu (IV). Badania prowadzono z ekstrakcyjnym kwasem fosforowym (EKF) pochodzącym z fabryki nawozów sztucznych w Policach. Po przeprowadzeniu eksperymentów w skali laboratoryjnej proces ekstrakcji uranu z EKF za pomocą NPPA przeprowadzono w skali ćwierci technicznej w IChTJ. Reekstrak-

cje prowadzono za pomocą kwasu fosforowego. Zaproponowano, aby do ekstrakcji i reekstrakcji uranu wykorzystać ekstraktry odśrodkowe. Metoda ta pozwoliła m.in. na obniżenie stężenia H_3PO_4 w procesie reekstrakcji uranu [22].

W roku 2015 Instytut Chemii i Techniki Jądrowej wraz z PwC Sp. z o.o. w ramach projektu Bridge Mentor (NCBiR) przygotował wstępną analizę możliwości pozyskiwania uranu z przemysłowego kwasu fosforowego metodą hybrydową, będącą połączeniem ekstrakcji rozpuszczalnikowej z metodami membranowymi. Projekt został przedstawiony w Zakładach Chemicznych w Policach w kwietniu 2015 r.

Fosfogips zawiera wiele różnych składników (Fe, Al, As, Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, Mn oraz Hg), a wśród nich również pewne ilości uranu. Podczas produkcji nawozów fosforowych część uranu zawarta w fosforatach przechodzi do odpadów stałych gromadzonych na hałdach. W Polsce hałdy fosfogipsów znajdują się m.in. w Policach, Wizowie oraz Wiślince k. Gdańska. Składowiska te są niejednorodnie pod względem chemicznym, ponieważ na przestrzeni lat do produkcji nawozów fosforowych stosowano różne surowce. W próbkach fosfogipsów ze składowiska w Wiślince zebranych w roku 1997 stężenie uranu wynosiło $4,03 \pm 0,08$ mg/kg, natomiast w próbkach z roku 2007 - $0,65 \pm 0,05$ mg/kg [23,24]. Uran z fosfogipsów można odzyskać na drodze przemysłu kwasem siarkowym w procesie technologicznym otrzymywania kwasu fosforowego z surowców fosforonośnych [25,26].

W Japonii prowadzone są również badania nad pozyskiwaniem uranu z surowca o bardzo niskiej zawartości uranu (3 ppb), jakim jest woda morska. Biorąc pod uwagę rozległość zasobów, ilość uranu zawartą w wodzie morskiej szacuje się na ok. $4 \cdot 10^{12}$ ton. Należy zaznaczyć, że stężenie uranu w wodzie jest na niemal stałym poziomie, ponieważ jest kontrolowane przez stan pseudorównowagi reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy wodą i skałami skorupy ziemskiej. Gdy część uranu zostanie usunięta z wody morskiej, następuje dalsze wymycie uranu ze skał [27]. Czyli można powiedzieć, że uran w wodzie morskiej jest źródłem odnawialnym. Jednakże, przy obecnych cenach wydobycia uranu, jego odzysk z wody morskiej jest nieopłacalny.

W niektórych rejonach świata istnieją złoża węgla o podwyższonej zawartości uranu, np. zawartość uranu w węglu wydobywanym w chińskiej prowincji Yunnan wynosi 315 ppm. Średnia zawartość uranu w polskim węglu, pochodzącym z kopalni położonych w rejonach: górnośląskim, dolnośląskim i lubelskim, wynosi ok. 2 ppm. Badania prowadzone w Państwowym Instytucie Geologicznym nie wykazały różnic zawartości w zależności od miejsca pochodzenia węgla [28]. Uran może być także pozyskiwany z popiołu węglowego. Oszacowano, że hałda popiołu pochodzącego z elektrowni węglowej Xiaolongtang w Chinach zawiera ok. 1000 ton uranu. Kanadyjska

firma Sparton Resources, we współpracy z władzami i firmami chińskimi, prowadzi badania nad pozyskiwaniem uranu z tego odpadu [29]. Zawartość uranu w popiołach węglowych z polskich elektrowni węglowych jest dużo niższa i wynosi kilkanaście ppm [30].

Kolejnym źródłem uranu może być przemysł metali nieżelaznych. W kopalni Olympic Dam w Australii uran jest otrzymywany jako produkt uboczny przy produkcji miedzi. Jego zawartość w złożach Olympic Dam wynosi 0,2%. Według oszacowań prof. Horsta-Micheala Pressera (Swiss Federal Institute of Technology, Zurich), zawartość uranu w polskich złożach miedzi (rejon Lubin-Sieroszowice) wynosi 60-80 ppm, przy zawartości miedzi 2%. Na hałdy zrzucane jest ok. 1700 ton uranu/rok. Stanowi to ekwiwalent paliwa dla 10 elektrowni jądrowych, o łącznej mocy 10000 MWe [31,32]. Oszacowania te nie zostały potwierdzone przez polskich naukowców. Badania odpadów z przemysłu miedziowego, jako alternatywnego źródła uranu, prowadzone były przez IChTJ w ramach projektu POIG [33]. Zawartość U w badanych próbkach nie była wysoka, jednocześnie zaobserwowano wystąpienia innych metali, wartościowych z punktu widzenia planowania procesu odzysku i ekonomiki stosowanej technologii.

Odzyskiwanie uranu i innych cennych metali z odpadów przemysłowych, produktów ubocznych i fosforytów jest również badane w IChTJ w ramach projektu koordynowanego przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej. W projekcie prowadzona jest analiza możliwości pozyskiwania uranu z trzech różnych surowców: odpadów flotacyjnych z przemysłu miedziowego z Gilowa, fosfogipsów ze składowiska w Wiślince oraz fosforytów pochodzących z Maroka, Tunezji i Syrii. Badane są różne metody ługowania uranu z tych materiałów, m.in. ługowanie w reaktorze stacjonarnym, ługowanie w reaktorze ciśnieniowym, w kontaktorze membranowym oraz ługowanie perkolacyjne [34].

W Polsce trwają prace badawcze nad możliwością eksploatacji gazu łupkowego. Płyny stosowane do szczelinowania hydraulicznego zawierają substancje, które mogą ługować składniki szczelinowanej skały, również obecne w niej metale, w tym uran. Przed odprowadzeniem do środowiska, bądź ponownym wykorzystaniem płyny zwrotne uzyskiwane w procesie szczelinowania powinny być oczyszczone. W procesie tym można odzyskiwać cenne metale. W Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej wykonano oznaczenia zawartości uranu w niektórych płynach po szczelinowaniu hydraulicznym prowadzonym na terenie Polski; najwyższa wartość oznaczonego stężenia w próbce wynosiła 3,5 ppm [35]. Ilość wyługowanego uranu zależy zarówno od rodzaju skały, jak i zastosowanej mieszaniny szczelinującej. Na podstawie danych opublikowanych przez Organizację Polskiego Przemysłu Poszukiwawczo-Wydobyw-

czego (OPPPW) [36], w roku 2014 wykorzystano do szczelinowania hydraulicznego ok. 6000 m³ wody. Zakładając, że ilość płynu zwrotnego stanowi od 20% do 80% płynu początkowego i przyjmując średnią zawartość uranu w płynie zwrotnym jako 1 g/m³ (1 ppm) można obliczyć, że ilość wymytego w procesie szczelinowania uranu w 2014 r. mogła wynosić od 1 140 do 4 560 kg [18]. Należy nadmienić, że wykonywano w tym czasie jedynie odwierty badawcze; ilość zawracanych płynów przy przemysłowym szczelinowaniu łupków gazonośnych będzie wielokrotnie większa.

Surowce wtórne, takie jak omawiane wcześniej, odpady z przemysłu miedziowego, kwas fosforowy i popiół lotny cieszą się coraz większym zainteresowaniem, jako potencjalne źródło uranu. Odzysk metali ciężkich i innych użytecznych materiałów z odpadów przemysłowych jest niezwykle ważny dla społeczeństwa, przemysłu oraz środowiska. Z drugiej strony, selektywne oddzielanie uranu ma duże znaczenie w kontekście produkcji energii i przetwarzania odpadów jądrowych. W wielu ośrodkach na świecie są prowadzone prace badawcze nad pozyskaniem uranu z surowców wtórnych. Badania w tym zakresie prowadzone w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej podążają za tendencjami światowymi.

Praca naukowa finansowana ze środków finansowych na naukę w latach 2017-2019 przyznanych na realizację projektu międzynarodowego współfinansowanego 3643/IAEA/16/2017/0 oraz projektu badawczego IAEA No: 18542.

dr Katarzyna Kiegiel

*prof. dr hab. inż. Grażyna Zakrzewska-Kołtuniewicz,
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej,
Warszawa*

Literatura:

- [1] Uranium 2016 OECD NEA Red Book (2016).
- [2] J. T. Kaniewski, Czy może zabraknąć uranu dla energetyki jądrowej?, *Kwartalnik Internetowy EKOATOM*, nr 7, 2013.
- [3] J. B. Miecznik, R. Strzelecki, S. Wołkiewicz, Uran w Polsce – historia poszukiwań i perspektywy odkrycia złóż, *Przegląd Geologiczny*, vol. 59, nr 10, 688 – 697, 2011.
- [4] M. Nieć, *Polityka Energetyczna*, Występowanie rud uranu i perspektywy ich poszukiwań w Polsce, Tom 12, Zeszyt 2/2, 435-451, 2009.
- [5] Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych. Sprawozdanie z zadania 1-7, POIG.01.01.02-14-094/09 (Vol. 1-2). Konsorcjum: Instytut Chemii i Technologii Jądrowej i Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy. Warszawa: IChTJ, 2013.
- [6] K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, D. Gajda, A. Miśkiewicz, A. Abramowska, P. Biełuszka, B. Danko, E. Chajduk, Wołkiewicz S: Dictyonema black shale and Triassic sandstones as a potential sources of uranium. *Nukleonika*; 60:515-522, 2015.
- [7] K. Frackiewicz, K. Kiegiel, I. Herdzik-Konecko, E. Chajduk, G. Zakrzewska-Trznadel, S. Wołkiewicz, J. Chwastowska, I. Bartosiewicz, Extraction of Uranium from Low-grade Polish Ores: Dictyonemic shales and Sandstones, *Nukleonika*, 58, 451-459, 2012.
- [8] D. Gajda, K. Kiegiel, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, E. Chajduk, I. Bartosiewicz, S. Wołkiewicz, Mineralogy and uranium leaching of ores from Triassic Peribaltic Sandstones, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 303, 521-529, 2015.
- [9] G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, I. Herdzik-Konecko, C. Cojocar, E. Chajduk, Experimental design and optimization of leaching process for recovery of valuable chemical elements (U, La, V, Mo and Yb and Th) from low-grade uranium ore, *Journal of Hazardous Materials*, 275, 136-145, 2014.
- [10] B. Danko, R. S. Dybczyński, Z. Samczyński, D. Gajda, I. Herdzik-Konecko, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, E. Chajduk, K. Kulisa: Ion exchange investigation for recovery of uranium from acidic pregnant leach solutions, *Nukleonika*, 62, 213-221, 2017.
- [11] K. Kiegiel, A. Abramowska, P. Biełuszka, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, S. Wołkiewicz, Solvent extraction of uranium from leach solutions obtained in processing of Polish low grade ores, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 311, 589-598, 2017.
- [12] G. Zakrzewska, P. Biełuszka, E. Chajduk, S. Wołkiewicz, Recovery of uranium (VI) from water solutions by membrane extraction, *Advanced Materials Research* Vol. 704 (2013) pp. 66-71. doi:10.4028/www.wcientific.net/AMR.704.66
- [13] P. Biełuszka, G. Zakrzewska-Trznadel, E. Chajduk, J. Dudek: Liquid-liquid extraction of uranium (VI) in the system with a membrane contactor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 299: 611-619, 2014.
- [14] K. Kiegiel, L. Steczek, G. Zakrzewska-Trznadel, Application of calixarenes as macrocyclic ligands for Uranium (VI) – a review *Journal of Chemistry* Volume 2013, Article ID 762819, 16 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/762819>.

- [15] A. Miśkiewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, E. Dłuska, P.F. Walo: Application of membrane contactor with helical flow for processing uranium ores. *Hydrometallurgy*, 163:108–114, 2016.
- [16] G. Zakrzewska-Trznadel, A. Jaworska-Sobczuk, A. Miśkiewicz, W. Łada, E. Dłuska, S. Wroński, Method of obtaining and separating valuable metallic elements, specifically from low-grade uranium ores and radioactive liquid wastes, EP2604713, 2015.
- [17] <http://surowce-kopalnie.pl/aktualnosc/47-PIG-PIB>, Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce, ISSN 2299-445, 17.10.2013.
- [18] G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, S. Sommer, O. Roubinek, D. Gajda, A. Abramowska, P. Kalbarczyk, I. Bartosiewicz Niekonwencjonalne źródła uranu w Polsce, Ekspertyza wykonana w ramach umowy nr IV/758/P/15004/43902/DEJ IChTJ, Warszawa 2015.
- [19] Analiza możliwości pozyskiwania uranu dla energetyki jądrowej z zasobów krajowych, Raport końcowy z realizacji projektu badawczego w ramach POIG, IChTJ, Warszawa, 2013.
- [20] G. Zakrzewska-Trznadel, H. Polkowska-Motrenko, Uran z zasobów krajowych, *Ecomanager* Nr 4 (05), 2010.
- [21] A. Poczynajło, M. Giers, Ekstrakcja uranu z przemysłowego kwasu fosforowego w baterii ekstraktorów odśrodkowych i w baterii ekstraktorów typu mieszalnik-odstojnik. Rap. IChTJ, INCT-2032/II/C/B, Warszawa, 1986.
- [22] A. Poczynajło, R. Włodarski, M. Giers, G. Birnbaum, L. Jasiun, H. Woźniakowska, J. Borysowski, J. Korytkowski, E. Jankiewicz, Z. Zalewski, Badania ćwierć techniczne nad odzyskiem uranu z przemysłowego kwasu fosforowego metodą ekstrakcji cieczowej, Rap. IChTJ, INCT-2045/IV/C/B, Warszawa, 1987.
- [23] B. Skwarzec, A. Boryło, A. Kosińska, S. Radzajewska, Polonium (^{210}Po) and uranium (^{234}U , ^{238}U) in water, phosphogypsum and their bioaccumulation in plants around phosphogypsum waste heap at Wiślinka (northern Poland), *Nukleonika*, 55(2), 187–193, 2010.
- [24] G. Olszewski, A. Boryło, B. Skwarzec, The radiological impact of phosphogypsum stockpile in Wiślinka (northern Poland) on the Martwa Wiśła river water, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, DOI 10.1007/s10967-015-4191-5, 2015.
- [25] J. Schroeder, M. Lewandowski, A. Kuzko, H. Górecki, K. Zieliński, T. Poźniak, S. Zięba, H. Górecka, A. Pawełczyk, A. Wysocki, Sposób przetwarzania fosfogipsu, Patent nr PL 116006 B1 z dnia 30.07.1983.
- [26] H. Górecki, A. Kuzko, H. Górecka, L. Pietras, Sposób oczyszczania fosfogipsu, Patent nr PL 119692 B1 z dnia 15.06.1984.
- [27] J. Conca, Nuclear power becomes completely renewable with extraction of uranium from seawater, <http://ansnuclearcafe.org/2016/10/03/nuclear-power-becomes-completely-renewable-with-extraction-of-uranium-from-seawater/#sthash.d11Y2iYL.zzG4Cj9F.dpbs>, 03.10.2016.
- [28] I. Bojakowska, D. Lech, S. Wołkowicz, Uran i tor w węglach kamiennych i brunatnych ze złóż polskich. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, T. 24, Z. 2/2, 53-65, 2008.
- [29] Ł. Kuźniarski, K. Kosiński, Wydobycie i wstępny przerób rudy uranowej, <http://www.atom.edu.pl/index.php/technologie/cykl-paliwowy/wydobycie-uranu.html>, 09.02.2014.
- [30] M. Chwistek, J. Chmielowski, J. Kalus, J. Łączny, Biochemiczne ługowanie uranu z węglowych popiołów lotnych, *Fizykochem. Probl. Mineralurgii*, Vol.13, 173-183, 1981.
- [31] H. M. Prasser, 2008, Are the sources of uranium big enough for the nuclear energy industry, *Nuclear Energy In Poland - Opportunity or necessity?* Oct. 20-21, 2008
- [32] H. M. Prasser, Uranium for a sustainable nuclear fuel cycle, 2015, VIII International School on Nuclear Power, Oct. 26-30, 2015, Warszawa, Poland
- [33] T. Smolinski, D. Wawszczak, A. Deptuła, W. Lada, T. Olczak, M. Rogowski, M. Pyszynska, A. G. Chmielewski, Solvent extraction of Cu, Mo, V, and U from leach solutions of copper ore and flotation tailings, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017; 314(1): 69–75
- [34] K. Kiegiel, D. Gajda, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Secondary raw materials as a potential source of uranium, *Journal of Nuclear Research and Development* (w druku)
- [35] A. Abramowska, D. K. Gajda, K. Kiegiel, A. Miśkiewicz, P. Drzewicz, G. Zakrzewska-Kołtuniewicz, Purification of flowback fluids after hydraulic fracturing of Polish gas shales by hybrid methods, *Separation Science and Technology*, 2017, DOI: 10.1080/01496395.2017.1344710
- [36] K. Parmar, Prezentacja OPPPW, Warszawa, 21.10.2014, [http://www.oppw.pl/upload/20141024_\(STATUS_PROJEKTU_POLSKI_GAZ_Z_LUPKOW_K.Parmar\).pdf](http://www.oppw.pl/upload/20141024_(STATUS_PROJEKTU_POLSKI_GAZ_Z_LUPKOW_K.Parmar).pdf)