

---

<b>PRACE NAUKOWE GIG</b>	<b>RESEARCH REPORTS</b>
<b>GÓRNICtwo I ŚRODOWISKO</b>	<b>MINING AND ENVIRONMENT</b>
<b>Kwartalnik</b>	<b>Quarterly</b>

---

**2/2005**

*Stanisław Chałupnik*

## **WTÓRNE WYMYWANIE RADU Z OSADÓW KOPALNIANYCH**

### **Streszczenie**

Celem badań, omówionych w artykule, było stwierdzenie, w jakim stopniu rad, zaadsorbowany z wód radowych na różnego typu odpadach górniczych, może być uwalniany do środowiska naturalnego. W ostatnim czasie zainteresowanie tą tematyką na świecie jest dość znaczne; prowadzone są badania występowania naturalnych izotopów promieniotwórczych w środowisku i w odpadach przemysłowych. Tematyka NORM i TENORM (Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials), od kilku lat, stanowi poważną część prac badawczych w zakresie promieniotwórczości.

Na obszarze Górnego Śląska badania nad występowaniem radu w środowisku wokół kopalń są prowadzone od wielu lat. W ostatnim okresie stały się jeszcze bardziej istotne ze względu na zamykanie kopalń i planowane rekultywacje terenów składowisk i osadników. Stanowią one podstawę do opracowania metod zaradczych przeciw występowaniu wtórnych skażeń środowiska na terenach pogórnich.

Opisane badania są kontynuacją badań rozpoczętych w latach 1999–2000, wykonywanych w celu określenia, jaka ilość radu może pojawiać się w wodach gruntowych w sąsiedztwie zbiornika Bojszowy po jego rekultywacji. Badania te wykazały również, że skażenia mogą występować w kopalniach, w których na powierzchnię były odprowadzane wody o minimalnej promieniotwórczości (np. z kopalni „Rymer”), a mimo to osady denne z osadników charakteryzują się podwyższoną promieniotwórczością. Problem ten może dotyczyć także filtrów piaskowych z zakładów uzdatniania wód pitnych, jednak szczególną uwagę należy zwrócić na likwidowane i rekultywowane osadniki kopalniane.

### **Leaching of radium from mine sediments**

#### **Abstract**

Saline waters occurring in underground coal mines in Poland often contain natural radioactive isotopes, mainly  $^{226}\text{Ra}$  from uranium series and  $^{228}\text{Ra}$  from thorium series. Approximately 40% of total amount of radium remains underground in a form of radioactive deposits, but 225 MBq of  $^{226}\text{Ra}$  and 400 MBq of  $^{228}\text{Ra}$  are released daily to the rivers with mine effluents through surface settling ponds. Very peculiar situation is observed in coal mines, where as a result of precipitation of radium from radium-bearing waters radioactive deposits are formed. Sometimes natural radioactivity of such materials is very high, in case of scaling from coal mines radium concentration may reach 400 000 Bq/kg – similar activity as for 3% uranium ore. Usually such deposits can be found underground, but sometimes co-precipitation of radium and barium takes place on the surface, in settling pond and in rivers. Therefore maintenance of solid and liquid waste with technologically enhanced natural radioactivity (TENORM) is a very important subject.

Lately another problem appeared – due to the decrease of the production of Polish coal industry and dismantling of several coal mines, also the ground reclamation should be done in their vicinity. But in several cases deposits in the ponds contain enhanced levels of radium concentration. Therefore laboratory tests were done to investigate a possibility of the re-entry of radium into groundwater or river waters from such deposits. Results show, that in case of insoluble barium and radium sulphates co-precipitated out from waters type A, re-entry ratio is very small. Different situation can be observed in case of radium, adsorbed on bottom sediments from waters type B, because re-entry ratio is much higher. Nevertheless, this phenomenon seems to be not so important and significant for the further pollution of the adjacent areas of the settling ponds in the future.

## WPROWADZENIE

Słone wody, występujące w kopalniach węgla kamiennego na Górnym Śląsku, często zawierają naturalne izotopy promieniotwórcze, a przede wszystkim izotopy radu –  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  (Tomza, Lebecka 1981). Stężenia  $^{226}\text{Ra}$  w wodach dopływających do wyrobisk podziemnych mogą wynosić nawet  $390 \text{ kBq/m}^3$ , podczas gdy stężenia tego izotopu w wodach powierzchniowych zazwyczaj nie przekraczają  $0,1 \text{ kBq/m}^3$ . Tak duże stężenia radu, jakie występują w polskich kopalniach, są rzadko spotykane w przyrodzie, a ich odprowadzanie na powierzchnię powoduje skażenie środowiska naturalnego (Skubacz, Lebecka, Chałupnik, Wysocka 1990).

Badania wykonane przez Tomzę i Lebecką (1981) wykazały, że stężenie radu w wodzie jest związane z ich zasoleniem. Zasolenie wód kopalnianych zwiększa się zazwyczaj z głębokością eksploatacji, dlatego wody o wyższych stężeniach radu są spotykane na większych głębokościach. Wyróżniono dwa typy wód radowych, występujących w kopalniach węgla. Wody jednego typu (zwane wodami typu A) zawierają rad i bar, a nie zawierają jonów siarczanowych, podczas gdy wody drugiego typu (typ B) zawierają rad i jony siarczanowe, ale nie zawierają baru. Z wód typu A rad łatwo współstrąca się z barem w postaci siarczanów, po zmieszaniu z innymi wodami, które zawierają jony siarczanowe. W przypadku wód radowych typu B, nie występuje w nich nośnik dla radu (bar), dlatego wytrącanie radu nie zachodzi. Badania (Skubacz, Lebecka, Chałupnik, Wysocka 1990) wykazały, że czasami zrzucanie wód radowych z kopalń węgla powoduje rozległe skażenia małych cieków wodnych i większych rzek w rejonie zrzutu słonych wód. Skażenia te są powodowane zarówno przez izotopy radu występujące w wodach w formie jonowej, jak i w postaci zawiesiny oraz w osadach na dnie cieków. Osady promieniotwórcze powstają przede wszystkim na skutek współstrącania radu i baru w postaci siarczanu radowo-barowego z wód radowych typu A (Tomza, Lebecka 1981). Proces ten powoduje zmniejszenie całkowitej aktywności radu zrzucanego do rzek, gdyż wytrącanie zachodzi częściowo w wyrobiskach podziemnych. Wytrącanie siarczanów radu i baru w wyrobiskach jest czasami procesem spontanicznym, a niekiedy jest rezultatem zastosowania technologii, w celu oczyszczenia wód kopalnianych z radu do wartości poniżej dopuszczanej przez polskie przepisy.

Należy pamiętać, że znaczna ilość radu w latach ubiegłych pozostała w środowisku naturalnym i może stanowić pewne zagrożenie dla ludności Śląska. Obecnie przemysł węglowy zmniejsza wydobycie i zamykane są kolejne kopalnie. Pozostają po nich osadniki powierzchniowe, w których są nagromadzone nieraz bardzo duże ilości osadów o zwiększonej promieniotwórczości. Problem wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych jest problemem bardzo słabo rozpoznany. Autorzy niektórych publikacji sugerują (Rajaretnam, Spitz 2000), że może mieć on duży wpływ na narażenie radiacyjne osób, zamieszkujących w sąsiedztwie likwidowanych osadników. Ze względu na okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ , wynoszący 1620 lat, efekt ten może występować w bardzo długim czasie. Z tego powodu określenie znaczenia i natężenia procesu wtórnego wymywania radu z osadów o podwyższonej ich zawartości jest bardzo istotne. Konieczne wydaje się przede wszystkim zbadanie procesów przechodzenia izotopów radu z fazy stałej do ciekłej dla różnego typu

osadów – powstałych na skutek wytrącania się radu z barem w postaci siarczanów (np. Zbiornik Rontok przy kopalni „Silesia” (Michalik i inni 1999), czy też będących efektem adsorpcji radu na osadach dennych z wód bezbarowych (np. osadnik Bojszowy przy kopalni „Piast” (Wysocka, Lebecka, Chalupnik 1997). Problem ten jest tym bardziej ważny, że kopalnie te mają zamiar zlikwidować swoje osadniki – zbiornik Bojszowy został już opróżniony i jest opracowywany projekt jego rekultywacji. Ponadto, dotychczasowe badania wykazały, że izotopy radu mogą, przy zmianie zasolenia i składu chemicznego wód w ich otoczeniu, być wymywane, co może prowadzić do skażeń terenów przyległych do kopalnianych osadników wód dołowych. Może to umożliwić opracowanie metod rekultywacji terenów, gdzie występują takie osady, przede wszystkim zaś terenów likwidowanych osadników kopalnianych.

## 1. ZAKRES PRAC BADAWCZYCH

Zakres prac badawczych został wstępnie ustalony przed przystąpieniem do badań, ale podczas ich wykonywania był modyfikowany. Prace badawcze polegały na:

- opracowaniu metodyki badawczej wymywania radu z osadów dennych, która w pewnym stopniu została sprawdzona kilka lat temu w czasie przygotowań do badań, dotyczących zbiornika Bojszowy,
- wybraniu następujących metod wymywania i pomiaru: mieszanie za pomocą mieszadła magnetycznego w różnych roztworach, spektrometria ciekłoscyntylacyjna do oznaczania w nich radu, spektrometria gamma do oznaczania radu w osadach,
- poszerzeniu zakresu badań, dotyczących wymywania radu z różnego typu osadów zawierających rad i powiązanie ich z wynikami badań nad ekshalacją radonu z takich osadów,
- porównaniu wyników badań wymywania radu z wynikami uzyskanymi w ośrodkach badawczych za granicą (ze względu na fakt, że wyniki badań w różnych ośrodkach wydają się być zależne od stosowanej metodyki badawczej).

## 2. BADANIA WYMYWANIA RADU Z OSADÓW

### 2.1. Wyniki oznaczeń stężeń radu w osadach

Badania wykonano na próbkach osadów dennych z różnych osadników kopalnianych, a także osadów dołowych. Były to osady z likwidowanego osadnika w kopalni „Rymer” i osady z osadnika Bojszowy, gdzie prowadzono badania ekshalacji w warunkach terenowych. Badaniom poddano także fosfogipsy, pochodzące z Hiszpanii.

Dane o zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w badanych osadach zestawiono w tablicy 1. Wynika z niej, że zmienność stężeń izotopów radu w tych próbkach jest dość duża.

W badaniach stosowano próbki osadu o masie 50 g w stanie powietrznosuchym. Przed badaniami wykonywano pomiar stężenia radu w osadzie metodą spektrometrii promieniowania gamma (Lebecka, Skubacz, Chałupnik, Michalik 1993). Odważoną

Tablica 1. Stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych w próbkach osadów

Opis próbki	Zawartość, Bq/kg		
	Ra-226	Ra-228	Pb-210
Osad pobrany z likwidowanego osadnika w kopalni „Rymer”	1810±90	980±50	140±30
Osad pobrany z osadnika Bojszowy w pobliżu dopływu wód z kopalni „Czeczott”	5900±300	9950±500	n.o.
Fosfogipsy z Hiszpanii	680±40	18±3	980±90

ilość osadu zalewano 0,5 l wody destylowanej. W niektórych przypadkach do próbek dodawano chlorek sodu NaCl (5 g na próbkę) oraz dodatkowo siarczan lub węglan potasu  $K_2SO_4$  lub  $K_2CO_3$  (2 g/l) albo chlorek baru  $BaCl_2$ , czy chlorek strontu  $SrCl_2$  (1 g/l). W ten sposób symulowano wymywanie radu przez wody o podwyższonej mineralizacji i różnym składzie chemicznym. Następnie przez jedną godzinę próbki były mieszane w sposób ciągły mieszadłem magnetycznym i odstawiane na określony czas – od 1 godziny do 6 dni. Po tym czasie woda z nad osadu była filtrowana i w przesączu, w standardowy sposób, oznaczano izotopy radu. Izotopy  $^{226}Ra$  i  $^{228}Ra$  oznaczano z wykorzystaniem techniki ciekłych scyntylatorów (Chałupnik, Lebecka 1993).

W badaniach została użyta woda destylowana, gdyż charakteryzuje się bardzo małą siłą jonową i powinna wymywać jedynie tę część atomów radu, która jest bardzo słabo związana z osadem – jest ona odpowiednikiem wód opadowych. Z kolei roztwór chlorku sodu stanowił odpowiednik wód gruntowych o zwiększonym zasoleniu (10 g/l), jakie może się pojawiać w rejonie likwidowanych osadników przez wymywanie soli z osadów. Do takiego roztworu w formie domieszek dodawano:

- siarczan potasu, co odpowiadało pojawianiu się w wodach gruntowych jonów siarczanowych, które powinny hamować przechodzenie radu do roztworu,
- węglan potasu, gdyż rad w postaci węglanu jest rozpuszczalny w wodzie, a zatem obecność tych jonów powinna ułatwiać wymywanie radu,
- chlorek baru, dostarczający jonów barowych, będących nośnikami dla radu, co powinno ułatwiać jego wymywanie, ale także późniejsze wytrącanie,
- chlorek strontu, który jest pierwiastkiem z tej samej grupy co rad, mniej chemicznie zbliżonym do niego niż bar, stąd nie było wiadomo, jak będzie wpływał na wymywanie radu.

Ważnym wynikiem badań promieniotwórczości osadów było stwierdzenie, że nawet w przypadku, kiedy do osadników powierzchniowych odprowadza się wody o minimalnej promieniotwórczości, to osady denne mogą zawierać podwyższone stężenia radu. Taki przypadek stwierdzono podczas badań rekultywowanego osadnika KWK Rymer. Wody odprowadzane z tej kopalni nie zawierały dużych stężeń radu – zawartość  $^{226}Ra$  nie przekraczała w nich nigdy  $0,15 \text{ kBq/m}^3$ . Mimo tego, stężenie  $^{226}Ra$  w osadach dennych wynosiło  $1,7\text{--}2,5 \text{ kBq/kg}$ , a stężenie  $^{228}Ra$  –  $1,5 \text{ kBq/kg}$ . Świadczy to o tym, jak ważnym zjawiskiem jest sorpcja radu na osadach dennych w osadnikach czy rzekach, nawet w przypadku, gdy w wodach nie ma nośnika barowego, a stężenie radu jest małe. W takich przypadkach stężenia izotopów radu w osadach po długim czasie mogą być znaczące z uwagi na skażenie środowiska czy

też narażenia radiacyjnego ludzi. Podobne zjawisko występuje w zakładach uzdatniania wód pitnych, szczególnie w przypadkach (Schonhofer 2003), gdy wody surowe są wodami ze studni, zwłaszcza głębinowych. Dlatego zużyte materiały filtracyjne powinny być badane na zawartość izotopów radu i ołowiu  $^{210}\text{Pb}$ .

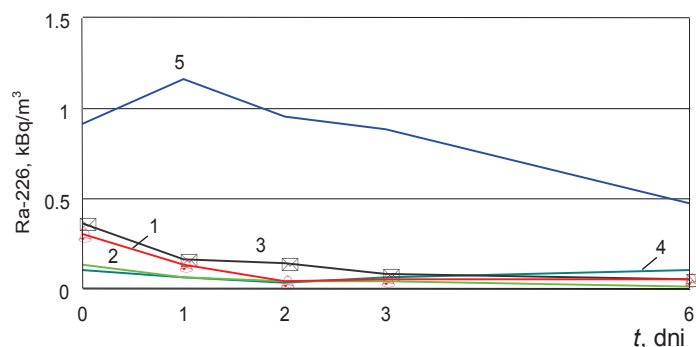
## 2.2. Wymywanie radu z osadów dennych z osadnika KWK Rymer

Osadniki na terenie kopalni „Rymer” są usytuowane na starej hałdzie kopalnianej, która poza ich terenem została zalesiona. Osad do badań został pobrany z osadnika nr 3, podczas prac rekultywacyjnych na terenie likwidowanej kopalni „Rymer”. Jak wspomniano, z kopalni tej nie odprowadzano na powierzchnię wód radowych, mimo to stężenia izotopów radu w osadach dennych są dość duże. Grubość warstwy osadów nie przekracza 30–40 cm. Technologia rekultywacji polegała na zasypaniu osadników kilkumetrową warstwą skały płonnej i zalesieniu tak powstałego wzgórzka. Sposób rekultywacji osadników został pozytywnie zaopiniowany w Głównym Instytucie Górnictwa.

W próbce osadu z osadnika w kopalni „Rymer” stężenie  $^{226}\text{Ra}$  wynosiło około 1800 Bq/kg, zaś stężenie  $^{228}\text{Ra}$  – prawie 1000 Bq/kg. Osad ten był stosunkowo młodym osadem, gdyż stężenie  $^{210}\text{Pb}$  wynosiło jedynie 140 Bq/kg, co świadczy o tym, że osad ten nie powstał wcześniej jak 2 lata temu. Na terenie osadnika i na terenie już zrekultywowanym wykonano pomiary ekshalacji radonu. Potwierdziły one przypuszczenia, że największa szybkość ekshalacji jest związana z osadami dennymi (pomimo ich nasycenia wodą), natomiast na terenie zrekultywowanym jest ona bardzo niewielka. Powodów jest kilka – stosunkowo mała powierzchnia osadników, cienka warstwa osadów, a gruba (4–5 m) warstwa skały płonnej, jak również dość duża przepuszczalność warstw skalnych po rekultywacji.

Osad po wysuszeniu mieszano z różnymi roztworami w celu określenia współczynników transferu radu z osadów do wody. W przypadku próbek z osadnika w kopalni „Rymer” zastosowano wodę destylowaną, roztwór chlorku sodu, jak również roztwory chlorku sodu z domieszkami węglanu potasu, chlorku baru lub chlorku strontu. Wyniki pomiarów stężenia  $^{226}\text{Ra}$  w roztworach po zakończeniu cyklu pomiarowego przedstawiono na rysunku 1.

Próbki osadu o masie 50 g zawierały około 90 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i w przybliżeniu 50 Bq  $^{228}\text{Ra}$ . Stwierdzono, że w roztworach po wymywaniu radu (tabl. 2a, 2b i 2c) znalazło się maksymalnie około 0,6 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i 0,4 Bq  $^{228}\text{Ra}$  w przypadku roztworu z chlorkiem baru i tylko 0,2 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i 0,2 Bq  $^{228}\text{Ra}$  w roztworze zawierającym jony węglanowe. Z badań wynika, że do wody z jonami baru przedostało się w przybliżeniu 0,6%  $^{226}\text{Ra}$  i 0,8%  $^{228}\text{Ra}$  i ponad dwa razy mniej do roztworu o zwiększonym zasoleniu i z jonami węglanowymi (odpowiednio 0,2 i 0,4%). Dla wody destylowanej maksymalne zmierzone współczynniki wymywalności wynosiły 0,15% dla  $^{226}\text{Ra}$  i 0,3% dla  $^{228}\text{Ra}$ . Trzeba jednak zaznaczyć, że nawet maksymalne współczynniki obliczone dla  $^{228}\text{Ra}$  były obciążone bardzo dużym (co najmniej 30%) błędem. W przypadku  $^{226}\text{Ra}$  błędy oznaczenia są znacznie mniejsze – około 10%.



**Rys. 1.** Wymywanie radu z osadu KWK Rymer:  $t$  – czas,  $^{226}\text{R}$  – stężenie radu w roztworach, 1 – woda destylowana, 2 – woda + 5 g NaCl, 3 – woda + 5 g NaCl + 1 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4 – woda + 5 g NaCl + 0,5 g  $\text{SrCl}_2$ , 5 – woda + 5 g NaCl + 0,5 g  $\text{BaCl}_2$

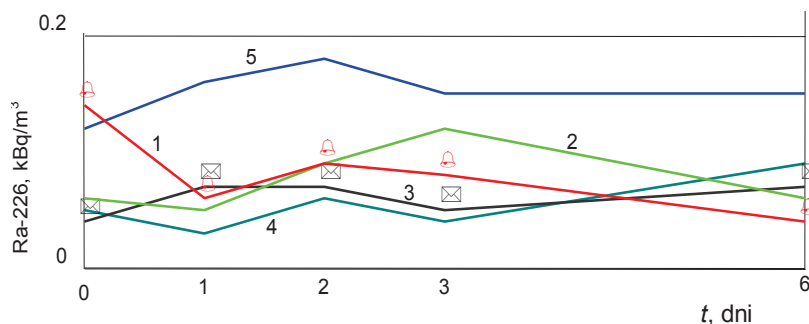
**Fig. 1.** The leaching of radium from the sediment from Rymer Colliery:  $t$  – time,  $^{226}\text{R}$  – radium concentration in solutions, 1 – distilled water, 2 – water + 5 g NaCl, 3 – water + 5 g NaCl + 1 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4 – water + 5 g NaCl + 0,5 g  $\text{SrCl}_2$ , 5 – water + 5 g NaCl + 0,5 g  $\text{BaCl}_2$

Zwrócić należy uwagę na fakt, że obecność jonów strontu nie wpływa na zwiększenie wymywalności radu z osadów. W przypadku roztworu zawierającego jony strontu wyniki są prawie identyczne, jak w przypadku roztworu z chlorkiem sodu, lecz bez chlorku strontu. Wynika z tego, że właściwości chemiczne strontu są zbliżone do właściwości chemicznych wapnia i obecność baru w wodach (np. kopalnianych) nie powinna być skorelowana ze stężeniem w nich izotopów radu.

### 2.3. Wymywanie radu z osadów dennych z osadnika Bojszowy

W kolejnej serii pomiarów wykorzystano osad z osadnika Bojszowy. Został on pobrany już po opróżnieniu osadnika, w pobliżu miejsca, gdzie znajdował się wylot rurociągu odprowadzającego wody z kopalni „Czeczott”. W tym miejscu zostały stwierdzone największe wartości współczynnika ekshalacji radonu, pomimo tego, że osad był prawie całkowicie nasiąknięty wodą i ekshalacja zachodziła prawdopodobnie z warstwy o grubości kilku centymetrów. Potwierdziło to wcześniejsze przypuszczenia, że w niektórych przypadkach emisja radonu z osadów dennych osadników kopalnianych może być znaczącym źródłem zagrożenia. Wiąże się z tym konieczność odpowiedniego doboru technologii rekultywacji takich osadników.

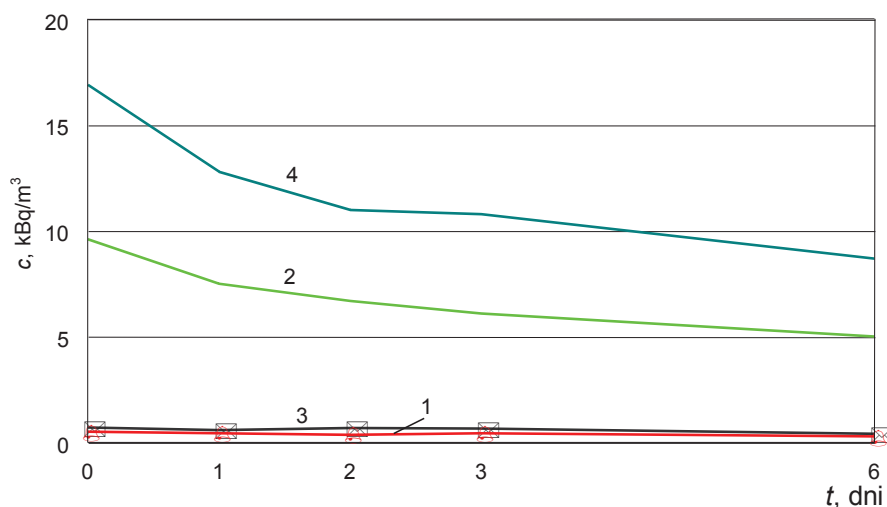
Na rysunku 2 przedstawiono wyniki stężeń  $^{226}\text{Ra}$  w badanych roztworach. W próbce osadów z osadnika Bojszowy o masie 50 g było około 29 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i 50 Bq  $^{228}\text{Ra}$ . Maksymalne ilości izotopów radu w roztworach to około 0,1 Bq w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  i 0,15 Bq w przypadku  $^{228}\text{Ra}$  – wynikają stąd maksymalne współczynniki wymywalności wynoszące 0,3% dla obu izotopów radu. Należy jednak zauważyć, że nie obserwuje się znaczących różnic między poszczególnymi roztworami, poza nieco większymi wynikami dla roztworu, zawierającego jony baru. Ale taki efekt w przypadku osadów, powstałych z wód typu B, zaobserwowano już wcześniej (Chałupnik 2002).



**Rys. 2.** Wymywanie radu z osadu zbiornika Bojszowy:  $t$  – czas,  $^{226}\text{R}$  – stężenie radu w roztworach, 1 – woda destylowana, 2 – woda + 5 g NaCl, 3 – woda + 5 g NaCl + 1 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4 – woda + 5 g NaCl + 0,5 g  $\text{SrCl}_2$ , 5 – woda + 5 g NaCl + 0,5 g  $\text{BaCl}_2$

**Fig. 2.** The leaching of radium from the sediment from Bojszowy reservoir:  $t$  – time,  $^{226}\text{R}$  – radium concentration in solutions, 1 – distilled water, 2 – water + 5 g NaCl, 3 – water + 5 g NaCl + 1 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 4 – water + 5 g NaCl + 0,5 g  $\text{SrCl}_2$ , 5 – water + 5 g NaCl + 0,5 g  $\text{BaCl}_2$

Osadnik Bojszowy został opróżniony na początku 2002 roku, a osad do badań został pobrany pod koniec sierpnia 2002 roku. Wyniki uzyskane dla tego osadu (podane powyżej) są w porównaniu z wcześniejszymi wynikami badań raczej zaskakujące. Wcześniejsze badania wykazały, że maksymalne współczynniki transferu radu z osadów do wody mogą wynosić nawet 10%. Porównanie tych wyników z wynikami badań z 2000 roku przedstawiono na rysunku 3.



**Rys. 3.** Porównanie wymywalności radu z osadów osadnika Bojszowy:  $t$  – czas,  $c$  – stężenie radu w roztworach, 1 – Ra-226 – 2002 rok, 2 – Ra-226 – 2000 rok, 3 – Ra-228 – 2002 rok, 4 – Ra-228 – 2000 rok

**Fig. 3.** The comparison of leachingability of radium from the sediments from Bojszowy reservoir:  $t$  – time,  $c$  – radium concentration in solutions, 1 – Ra-226 – 2002 (year), 2 – Ra-226 – 2000 (year), 3 – Ra-228 – 2002 (year), 4 – Ra-228 – 2000 (year)

Stwierdzono duże różnice we współczynnikach transferu radu z fazy stałej do ciekłej. Przypuszczano, że spadek wymywalności radu z osadów pobranych z opróżnionego zbiornika mógł być związany z wyschnięciem osadu lub wymyciem radu z jego górnej warstwy przez wody opadowe. Wsuszenie osadu powoduje zmniejszenie dostępności radu i tym samym spadek współczynników transferu. Potwierdza to tezę, że osady kopalniane z osadników wód dołowych powinny być izolowane od wód gruntowych i opadowych. Jeżeli pozostają w stanie suchym, możliwość przedostania się radu do wód gruntowych w sąsiedztwie takich osadników będzie znacznie mniejsza i skażenia nie powinny rozprzestrzeniać się na znaczące odległości od osadników.

Nie można jednak negować możliwości wymywania radu z osadu przez wody opadowe, szczególnie w przypadku gdy osady denne z osadników kopalnianych są ekspozowane na ich oddziaływanie przez długi czas. Stąd wynika jeszcze jedno zalecenie dotyczące rekultywacji takich terenów – osady nie powinny być usuwane na składowiska powierzchniowe, gdzie wpływ wód opadowych może być znaczący.

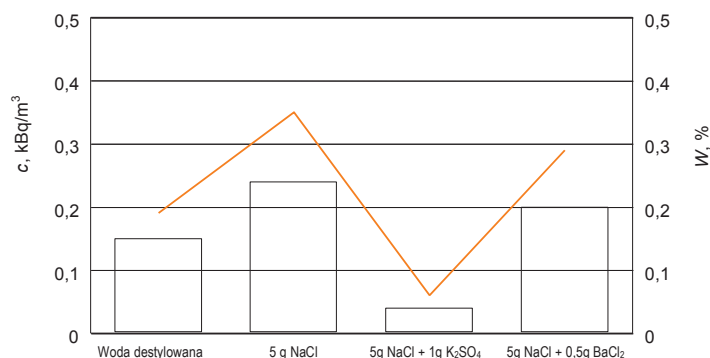
#### **2.4. Porównanie wyników pomiarów z wynikami uzyskanymi w innych ośrodkach badawczych**

W ostatnich latach różne ośrodki badawcze zajęły się badaniami procesów wtórnego transferu radu z różnego typu odpadów o podwyższonej promieniotwórczości. Możliwość wymywania z nich radu jest rozważana jako czynnik, wpływający na skażenia środowiska naturalnego wokół składowisk takich osadów. Podczas konferencji Natural Radiation Environment (Rodos 2002) przedstawiono kilka referatów na ten temat. Wyniki uzyskane w tych laboratoriach różniły się znacząco od wyników badań prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa. Dyskusje na temat tych różnic doprowadziły do wniosku, że jednym z możliwych powodów mogą być zastosowane procedury badawcze. W celu uniknięcia ich wpływu na wyniki w Laboratorium Radiometrii GIG podjęto wspólne badania z innymi ośrodkami naukowymi w Europie.

Jednym z ośrodków, w którym są prowadzone badania nad wymywaniem radu z fosfogipsów jest hiszpański Uniwersytet Huelva (Aguado, Bolivar, San-Miguel 2002). Wyniki tych badań wykazały, że współczynniki transferu radu z fosfogipsów do fazy wodnej wynoszą 1%. Czas kontaktu fosfogipsów z wodą w ich badaniach wynosi od 7 do 14 dni. Rad w wodzie jest oznaczany techniką ciekłych scyntylatorów.

Okolo 200 g fosfogipsów przysłano do Laboratorium Radiometrii GIG z Huelva University na początku czerwca 2003 roku. Najpierw została wykonana analiza ich promieniotwórczości za pomocą spektrometrii promieniowania gamma (wyniki w tablicy 1). Następnie wykonano badania wymywania radu z fosfogipsów zgodnie z metodyką, stosowaną przez Laboratorium Radiometrii GIG. Ze względu na otrzymaną niewielką ilość fosfogipsów, zamiast standardowych próbek o masie 50 g używano próbek 25 g. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 4.





**Rys. 4.** Wymywanie radu z fosfogipsów hiszpańskich:  $c$  – stężenie radu w roztworach,  $W$  – wydajność wymywania  
**Fig. 4.** The leaching of radium from Spanish phosphogypsums:  $c$  – radium concentration in solutions,  $W$  – leaching capacity

Obliczone na ich podstawie współczynniki wymywania wahały się w zakresie od 0,04% dla wody z jonami baru, przez 0,19% dla wody destylowanej, do 0,29% dla roztworu z jonami siarczanowymi i 0,35% dla wody słonej. Wyniki te były porównywalne z wynikami badaczy hiszpańskich, a tym samym, została potwierdzona prawidłowość metodyki badawczej stosowanej w Laboratorium Radiometrii. Wyniki wymywalności radu z fosfogipsów i odpadów kopalnianych, różnił jedynie wpływ obecności jonów baru w roztworze. W przypadku odpadów kopalnianych powodowały one wzrost wymywalności, w przypadku fosfogipsów było odwrotnie. Jest to stosunkowo proste do wyjaśnienia – fosfogipsy są częściowo rozpuszczalne i podczas rozpuszczania siarczanu wapnia (gips) w roztworze pojawiają się jony siarczanowe. Powoduje to wytrącanie baru w postaci siarczanów i tym samym współtrącanie z nim radu. Tym samym rad wtórnie przechodzi do fazy stałej, co powoduje obniżenie efektywnego współczynnika transferu. Równocześnie dodawanie jonów siarczanowych nie ma praktycznie wpływu na transfer radu do wody, gdyż są one i tak obecne w roztworze właśnie na skutek rozpuszczania gipsu.

## PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI

Badania potwierdziły wcześniejsze przypuszczenia (Chałupnik 2002), że wtórne wymywanie radu z osadów, powstałych z wód typu B nie zawierających jonów baru, może być istotnym czynnikiem skażeń środowiska wokół osadników kopalnianych. Potrzebne jest więc opracowanie specjalnych technologii rekultywacji w celu ograniczenia przepływu wód gruntowych oraz monitoringu środowiska po jej zakończeniu. Będzie to miało znaczący wpływ na koszty rekultywacji.

W przypadku osadów powstałych z wód typu A, zawierających jony baru, efekty wymywania radu są niewielkie. Osady takie, nawet o stosunkowo dużych zawartościach radu, można by pozostawić w osadnikach, izolując je od wód opadowych i uniemożliwiając migrację radonu z osadów. Może to spowodować znaczące zmniejszenie kosztów prac, przy zachowaniu odpowiednich warunków bezpieczeństwa.

stwa ludności zamieszkującej tereny przylegające do osadników kopalnianych. Jednakże nawet w takich przypadkach część radu, zaadsorbowanego na powierzchni osadu a nie wytrąconego, może ulegać desorpcji przez wody gruntowe. Dlatego należy każdorazowo badać procesy wymywania wokół likwidowanych osadników kopalnianych.

Osady o zwiększonych stężeniach radu mogą powstawać także w przypadkach długotrwałego odprowadzania na powierzchnię wód o bardzo małych stężeniach radu (przykład – kopalnia „Rymer”). Dlatego badania promieniotwórczości powinny być wykonywane dla wszystkich osadników powierzchniowych, nawet tych, do których odprowadzano wody słodkie czy miernie zasolone. Powinno się badać także możliwość wymywania z nich radu, co musi być uwzględniane przy likwidacji i projektowaniu rekultywacji osadników kopalnianych. Potrzebna jest także kontrola materiałów filtracyjnych z zakładów uzdatniania wód pitnych, zwłaszcza gdy procesowi temu poddawane są wody z ujęć podziemnych.

Rozpoczęto badania innych materiałów odpadowych, zawierających zwiększone stężenia radu, takich jak fosfogipsy. Badania te podjęto częściowo w celu porównania metodyki badawczej, stosowanej w Laboratorium Radiometrii GIG i innych laboratoriach na świecie. Jednocześnie chodziło o ustalenie, na ile różne czy podobne są efekty wymywania radu z różnego typu odpadów o podwyższonej promieniotwórczości, nie tylko z osadów dennych osadników kopalnianych. W przypadku porównania metodyki badawczej – podobne wyniki dla fosfogipsów otrzymano w Laboratorium Radiometrii w GIG oraz na Uniwersytecie Huelva z Hiszpanii. Badania te trwają. Są wykonywane obecnie badania fosfogipsów z Grecji i Czech.

Dotychczasowe badania wykazały, że proces wtórnego przechodzenia radu z osadów czy odpadów o podwyższonej promieniotwórczości do wód powierzchniowych czy gruntowych nie jest problemem marginalnym dla ochrony środowiska naturalnego przed skażeniami i wymaga dalszych badań.

#### Literatura

1. Aguado J., Bolivar J.P., San-Miguel E.G. (2002): *Ra and U isotopes determination in phosphogypsum leachates by alpha particle spectrometry*. Natural Radiation Environment Conference, NRE-VII, Rodos 2002.
2. Chałupnik S. (2002): *Badania wtórnego wymywania izotopów radu z osadów dennych*. Praca statutowa. Katowice, GIG.
3. Chałupnik S. (2002): *Leaching of radium from mine deposits with enhanced radium concentration*. Int. Symposium NuRaHyd-1, Luxembourg 2002.
4. Chałupnik S., Lebecka J. (1993): *Determination of  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and  $^{224}\text{Ra}$  in water and aqueous solutions*. International Conference on Advances Liquid Scintillation Spectrometry, Vienna 1992. Radiocarbon 1993.
5. Lebecka J., Skubacz K., Chałupnik S., Michalik B. (1993): *Methods of Monitoring of Radiation Exposure Used in Polish Coal Mines*. Nukleonika 38 No 4, s. 137–154.
6. Michalik B. i inni (1999): *Contamination of settling ponds of coal mines caused by natural radionuclides*. II International Symposium on Technologically Enhanced Natural Radiation. Rio de Janeiro, IAEA Tecdoc-1271, Vienna 2002.

7. Rajaretnam G., Spitz H.B. (2000): *Effect of Leachability on Environmental Risk Assessment for Naturally Occurring Radioactivity Materials in Petroleum Oil Fields*. Health Physics 78 (2).
8. Schonhofer F. (2003): *Liquid Scintillation Counting for Environmental Survey*. International Conference on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Karlsruhe, Radiocarbon 2003.
9. Skubacz K., Lebecka J., Chalupnik S., Wysocka M. (1990): *Possible changes in radiation background of the natural environment caused by coal mines activity*. International Symposium on Nuclear Techniques in Exploration and Exploitation of Energy and Mineral Resources, IAEA-SM-308, Vienna, June 1990.
10. Tomza I., Lebecka J. (1981): *Radium Bearing Waters in Coal Mines*. Proc of Int. Conf. on Radiation Hazard in Mining. Golden, Colorado, USA.
11. Wysocka M., Lebecka J., Chalupnik S. (1997): *Ocena oddziaływania na środowisko naturalne wód radowych w sąsiedztwie zbiornika Bojszowy*. Raport dla Komitetu Badań Naukowych. Katowice, GIG.
12. Wytyczne kontroli skażeń promieniotwórczych środowiska naturalnego powodowanych przez kopalnie węgla kamiennego (1986): Katowice, Ministerstwo Górnictwa i Energetyki.

**Recenzent:** prof. dr hab. Kazimierz Lebecki