

Stanisław Chałupnik

TRANSFER IZOTOPÓW RADU Z WODAMI KOPALNIANYMI

Streszczenie

Praca jest próbą odpowiedzi na pytanie, dlaczego słone wody w kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego dzieli się na dwa typy w zależności od stosunku stężeń izotopów radu (^{226}Ra i ^{228}Ra), co prawdopodobnie jest związane z obecnością lub brakiem jonów baru. Poza tymi cechami wody te charakteryzują się brakiem lub obecnością jonów siarczanowych (co jednoznacznie można łączyć z obecnością czy brakiem baru) i są to jedyne różnice w ich składzie chemicznym. Wody bez jonów baru zawierają znacząco mniej izotopów radu od wód, w których jony baru występują. Wydaje się, że spowodowane to jest różnicami we wtórnej sorpcji radu na powierzchni ziaren fazy stałej w warstwie wodonośnej, a nie ma to nic wspólnego z szybkością przechodzenia radu z fazy stałej do ciekłej (odrzutem jąder radu przy ich powstawaniu wskutek rozpadu izotopów toru). Należy podkreślić, że występowanie zwiększonych stężeń radu w wodach kopalnianych, czy nawet gruntowych, nie ma zazwyczaj żadnego związku ze zwiększonymi stężeniami uranu czy toru w skałach, tworzących warstwę wodonośną, czy w ich sąsiedztwie (de Jezus 1984). Można to natomiast wiązać ze zwiększoną mineralizacją wód (Kraemer i inni 1984, Dickson 1985), a zwłaszcza obecnością baru (Martin i Akber 1999, Langmuir i Riese 1985). Drugim aspektem problemu jest fakt, że okres połowicznego zaniku ^{228}Ra (około 6 lat) pozwala na znaczące ograniczenie czasu zachodzących zjawisk. Potwierdza on, że przechodzenie tego izotopu radu do wód zachodziło w okresie co najwyżej kilkunastu czy kilkudziesięciu lat od chwili obecnej. Nie można jednak wykorzystywać tego zjawiska do prób interpretacji pochodzenia słonych wód kopalnianych (Pluta i Zuber 1989).

Theoretical study of Radium behaviour in aquifers

Summary

In the paper, a theoretical approach to the problem of radium presence in mineralized mine water, is presented. Two main types of radium-bearing waters have been found in Polish coal mines. In type A waters, radium isotopes are present together with barium, while concentrations of sulphate ions are very low. Additionally, in these waters a ratio of ^{226}Ra : ^{228}Ra activity is usually higher than 1. In type B waters, no barium can be found, but radium together with sulphate ions. Contrary, in such waters the isotopic ratio of radium ^{226}Ra : ^{228}Ra is below 1, and activities of both isotopes of radium are lower as in type A waters. No other differences in chemical composition of mine waters have been observed.

Analysis shows, that the activity ratio of radium isotopes is related to the dynamics of radium adsorption on the grains of solid phase in the aquifer. During analysis must be taken into account, that the radium build up in formation water due to recoil effect, is stable in time. Additionally, no correlation with elevated concentrations of uranium and thorium in rocks, have been observed. Therefore the enhanced radium content in formation waters must be caused by its mineralization.

The relatively short half life of ^{228}Ra (6 years) shows, that the process of radium transfer from solid into liquid phase is a short term process for geological scale. Therefore radium content in mine waters must be related to the concentration of natural radionuclides in the close vicinity of the aquifer or the water reservoir.

WPROWADZENIE

Zwiększone wartości mocy dawki promieniowania gamma zostały odkryte w polskich kopalniach węgla we wczesnych latach sześćdziesiątych ubiegłego stulecia przez Sałdanę (Sałdan 1965), który wiązał swoje odkrycie z występowaniem mineralizacji uranowej. Późniejsze regularne badania, rozpoczęte w latach siedemdziesiątych przez Tomzę i Lebecką (Jureczko i inni 1974, Tomza i Lebecka 1981) i kontynuowane do dzisiaj w Laboratorium Radiometrii GIG, dotyczyły wód radowych i wytrącających się z nich osadów o zwiększonej promieniotwórczości. Badania te pozwalają na stwierdzenie, że mineralizacja uranowa, o której pisał Sałdana, to prawdopodobnie osady siarczanów baru i radu. Dotychczasowe badania nie wykazały bowiem zwiększonych stężeń uranu w węglach, skałach towarzyszących (Michalik i inni 1986, Wysocka i Skowronek 1990) czy wodach słonych (Pluta 1988). Podobne zjawisko odkrył Gans (Gans i inni 1981) w Zagłębiu Ruhry jeszcze w latach siedemdziesiątych. Później identyczne zjawiska opisywali naukowcy z innych krajów – Grecji (Iordanidis 2002), Australii (Klessa 2001) czy USA (Centeno 2001). Niekiedy opisywano jedynie odkrycie solanek, w których czasami stwierdzano obecność jonów baru – w kopalniach węgla w Wielkiej Brytanii (Younger 1994) czy Kanady (Martel i inni 2001), a nawet w kopalni diamentów w Rosji (Kipko i inni 1994). Zgodnie z naszymi doświadczeniami obecność baru (Lebecka i inni 1991) ponad wszelką wątpliwość potwierdza zwiększone stężenia radu w takich wodach. W USA, Rumunii, Ukrainie czy Norwegii stwierdzono bardzo duże stężenia radu w solankach, towarzyszących złożom ropy naftowej i gazu ziemnego (Tanner 1964, Peic i inni 1995, Gucalo 1964, Gafvert i Sidhu 2002). Te odkrycia zaprzeczają naszym wcześniejszym opisom rejonu GZW jako „anomalii radiohydrogeologicznej” (Tomza i Lebecka 1981). Potwierdzają raczej, że zjawisko występowania słonych wód o zwiększonych stężeniach radu jest powszechne, o ile między powierzchnią a złożem znajduje się warstwa nieprzepuszczalna (Tomza i Lebecka 1981, Klessa 2001).

W Brazylii Paschoa i Nobrega (1981) oraz badacze w USA (Humphreys 1987), Belgii (Paridaens i Vanmarcke 2002) i Holandii (Koster i inni 1992) opisywali występowanie zwiększonych stężeń radu w wodach odpadowych z zakładów przeróbki fosforytów. Występowanie radu w wodach kopalń uranu i ściekach z zakładów przeróbki rudy uranowej jest oczywiste. W tych przypadkach rad pojawia się jednak w wodach na skutek procesów technologicznych, a nie w sposób naturalny.

W polskich kopalniach węgla wyróżniono dwa typy wód radowych – wody te nie różnią się właściwie składem chemicznym poza pewnymi wyjątkami (Wysocka i inni 1997). Wody pierwszego rodzaju, zwane wodami typu A, zawierają jony radu i baru, natomiast nie zawierają siarczanów. Wody typu B, w przeciwieństwie do wód typu A, zawierają rad i jony siarczanowe, nie zawierają natomiast baru. Obecność baru jest podstawowym czynnikiem wpływającym na dalsze zachowanie się radu, jako że bar stanowi nośnik chemiczny dla radu. Dlatego z wód typu A rad może współstrącać się z barem, jeżeli wody takie zmieszają się z wodami zawierającymi jony siarczanowe. Reakcja taka następuje bardzo szybko, w wyniku czego powstają osady

siarczanowe o znacznie zwiększonych stężeniach radu. Z wód typu B rad nie wytrąca się, a jedynie ulega rozcieńczeniu i powolnej sorpcji na osadach dennych w osadnikach kopalnianych czy rzekach, do których takie wody są odprowadzane. W wyniku tego obserwuje się niewielki wzrost stężenia izotopów radu w tego typu osadach.

W tabelicy 1 przedstawiono wyniki analiz chemicznych dwóch wód kopalnianych – typu A i B – z dwóch kopalń górnośląskich.

Tabela 1. Porównanie składu chemicznego wód typu A i B

Wyszczególnienie	Woda	
	typ A	typ B
Przewodnictwo, $\mu\text{S}/\text{cm}$ □ pH □ TDS w temp. 378 K, mg/dm^3 □ ^{226}Ra , Bq/dm^3 □ ^{228}Ra , Bq/dm^3	151000 □ 7,25 □ 124300 □ 6 2,764 □ 34,67	91100 7,53 85300 3,449 5,10
Kationy Ca^{2+} mg/dm^3 Mg^{2+} mg/dm^3 Na^+ mg/dm^3 K^+ mg/dm^3 Fe mg/dm^3 Mn^{2+} mg/dm^3 Ba^{2+} mg/dm^3 Razem, mg/dm^3	6497 3747 34715 299,1 <0,05 <0,05 1482 46740	1844 1980 28048 267,8 <0,05 <0,05 – 32140
Aniony Cl^- mg/dm^3 SO_4^{2-} mg/dm^3 CO_3^{2-} mg/dm^3 HCO_3^- mg/dm^3 SiO_4^{4-} mg/dm^3 Br^- mg/dm^3 I^- mg/dm^3 Razem, mg/dm^3	77352 0,0 0,0 24,40 2,00 241,3 10,90 77631	50835 2136 0,0 67,10 3,45 154,6 11,20 53208

Wyniki badań zamieszczone w tabelicy wskazują, że wody te nie różnią się znacząco zawartością podstawowych składników chemicznych, poza obecnością czy brakiem baru i jonów siarczanowych. Drugą wyraźną różnicą to stosunek stężenia izotopów radu w tych wodach. W wodach typu A więcej jest ^{226}Ra , a mniej ^{228}Ra – stosunek aktywności obu izotopów wynosi przeciętnie około 2:1. W wodach typu B sytuacja jest dokładnie odwrotna – stosunek stężenia ^{226}Ra do ^{228}Ra wynosi około 1:2, a czasem nawet 1:3.

O ile występowanie wód radowych w kopalniach GZW, zakres stężeń radu w tych wodach i ich wpływ na środowisko naturalne, zostały od początku lat siedemdziesiątych XX wieku zbadane raczej dokładnie, to powód występowania dwóch typów wód radowych jest do tej pory tematem przypuszczeń.

1. PRZECHODZENIE I MIGRACJA RADU Z WODAMI

Problem migracji radu z wodami był przedmiotem studiów wielu naukowców, ale przede wszystkim w odniesieniu do wód gruntowych (Davidson i Dickson 1986, Morse i inni 2000, Benes 1990). Jedną z ważniejszych prac były badania Krishnaswamiego i inni (1982), dotyczące określenia stosunku adsorpcji/desorpcji radu oraz czynników opóźniających jego migrację w glebie.

Sam proces przechodzenia radu do fazy ciekłej jest następujący (Starik 1964):

- rad z matrycy krystalicznej przechodzi do kapilar czy porów w minerale, co jest spowodowane energią odrzutu przy rozpadzie jądra macierzystego, czyli ^{230}Th w przypadku ^{226}Ra i ^{232}Th w przypadku ^{228}Ra ,
- w porach ustala się równowaga między radem zaadsorbowanym na powierzchni fazy stałej i znajdującym się w roztworze, przy czym większość radu jest zaadsorbowana na ziarnach fazy stałej,
- podczas kontaktu minerału z przepływającą wodą, część radu może dyfundować z porów i kapilar (jeżeli występuje gradient stężenia), a dla wyrównania stężeń część radu może być desorbowana z powierzchni ziaren.

W najprostszym modelu migracji radu jest zakładana równowaga między radem zaadsorbowanym na powierzchni fazy stałej i w roztworze (Frissel i Koster 1990). Ta teoria, często stosowana przez radioekologów, wykorzystuje współczynnik K_d , który jest stosunkiem stężenia izotopu w fazie stałej do jego stężenia w fazie ciekłej

$$K_d = C_s/C_w \quad (1)$$

gdzie:

C_s – stężenie w fazie stałej, Bq/kg;

C_w – stężenie w fazie ciekłej, Bq/l.

Na tej podstawie można próbować określić szybkość migracji radu w warstwie wodonośnej [34], opisywaną jako

$$V_{\text{Ra}} = V_{\text{H}_2\text{O}}/(1 + \rho K_d/\theta) \quad (2)$$

co przy założeniu stężenia radu w fazie stałej $C_s = 25$ Bq/kg, stężenia radu w fazie ciekłej $C_w = 5$ Bq/l, gęstości ośrodka $\rho = 2$ kg/l, zawodnienia warstwy wodonośnej $\theta = 0,2$ (20%) oraz prędkości przepływu wody przez warstwę $V_{\text{H}_2\text{O}} = 2$ m/rok daje

$$V_{\text{Ra}} = 4 \text{ cm/rok}$$

Okres połowicznego zaniku ^{226}Ra wynosi około 1600 lat – w tym czasie rad może migrować na odległość około 50 metrów. Ze względu na to, że okres połowicznego zaniku ^{228}Ra wynosi jedynie 6 lat – odległość migracji tego izotopu wynosi jedynie 25 cm. Jeżeli prędkość przepływu wody w warstwie wodonośnej jest mniejsza oraz mniejsze jest stężenie radu w wodzie, wówczas odległość migracji w czasie odpowiadającym okresowi połowicznego zaniku jest jeszcze mniejsza.

Jednak okazało się, że problem migracji radu jest bardziej złożony. Wielu różnych badaczy potwierdziło (Nathwani i Phillips 1979), że stosunek stężenia izotopu

w fazie stałej do jego stężenia w fazie ciekłej (K_d) jest zależny także od stężeń innych jonów w fazie ciekłej. Powoduje to, że nie może on być stosowany w badaniach migracji radu ze słonymi wodami.

Podstawą kolejnej teorii migracji stanowi pojęcie zdolności wymiany kationów (*cation exchange capacity* – CEC). Zgodnie z nią kationy współzawodniczą o ograniczoną i stałą liczbę centrów adsorpcji, opisywaną przez CEC. Przy założeniu, że w wymianie jonowej uczestniczy jedna para jonów, na przykład rad i sól, równanie takie ma postać

$$Ra_{sol}/(Na_{sol})^2 = K_{Ra,Na}Ra_{ads}/(Na_{ads})^2 \quad (3)$$

gdzie:

$K_{Ra,Na}$ – stała wymiany dla reakcji wymiany sól-rad,
sol, ads – odpowiednio stężenie w roztworze i fazie stałej.

Problem staje się znacznie bardziej skomplikowany, gdy w reakcji wymiany bierze udział więcej grup kationów. W słonych wodach kopalnianych występuje znacznie więcej kationów (tabl. 1), z których największe znaczenie ma bar. Rozwiązanie układu składającego się z więcej jak dwóch równań musi być już wykonane numerycznie (Frissel i Reiniger 1974). Także to podejście ma ograniczenia – współczynniki wymiany zależą od stężenia całkowitego kationów oraz od składu mieszaniny.

Wiadomo, że bar jest stosunkowo łatwo rozpuszczalny w roztworach hydrotermalnych, można zatem przypuszczać, że słone wody kopalniane zawierające bar, są pochodzenia hydrotermalnego. Na przykład Krishnaswami i Turekian (1982) wykazali w roztworach tego typu i w bazaltach w rejonie Galapagos podobne stosunki zawartości $^{226}Ra/Ba$. Podobne stosunki zawartości $^{226}Ra/Ba$ stwierdzili także w roztworach pochodzenia hydrotermalnego w innych regionach wulkanicznych. Nie wydaje się jednak prawdopodobne, aby mechanizm przechodzenia baru do roztworów wodnych był identyczny jak proces przechodzenia radu, także dlatego, że iloczyn rozpuszczalności związków radu (np. siarczanu) jest o dwa rzędy wielkości mniejszy niż samych związków baru.

2. KINETYKA WYMIANY JONOWEJ

W przypadku radu równania bilansu wymiany jonowej faza stała – faza ciekła, dla stanu równowagi dynamicznej, można zapisać w następującej postaci (Dickson 1990):

– dla fazy ciekłej

$$N_{od} + k_2N_s = \lambda N_w + k_1N_w \quad (4)$$

– dla fazy stałej

$$k_1N_w = \lambda N_s + k_2N_s \quad (5)$$

gdzie:

N_{od} – szybkość dostarczania radu do roztworu na skutek odrzutu,

k_1 – stała adsorpcji,

k_2 – stała desorpcji.

Stosunek aktywności danego izotopu w roztworze λN_w do szybkości jego produkcji (dostarczania do roztworu) P/N_{od} można zapisać

$$\lambda N_w / N_{od} = (\lambda + k_2) / (\lambda + k_1 + k_2) \quad (6)$$

Zmieniając współczynniki adsorpcji i desorpcji radu w zależności od rodzaju roztworu, czyli przyjmując większą wartość współczynnika desorpcji i mniejszą adsorpcji dla roztworu zawierającego jony baru oraz mniejszą wartość współczynnika desorpcji i większą adsorpcji dla roztworu bez baru, można próbować wyznaczyć równowagowe stężenia izotopów radu w tych roztworach.

W praktyce problem będzie polegać na wyznaczeniu wartości współczynników adsorpcji i desorpcji radu dla różnych solanek typu A i B. W literaturze jest niewiele danych na temat wyznaczania współczynników k_1 i k_2 *in situ* (Taskaev i inni 1978, Shangde i inni 2000). Dodatkowo, analiza wykonana przez Dicksona (1972) wykazała, że niekoniecznie wartości te są prawdziwe. Zatem próba rozwiązania problemu kinetyki wymiany jonowej może nie dać prawidłowych wyników, gdy współczynniki adsorpcji i desorpcji radu są słabo znane.

Można też próbować rozważyć, jak rozwiązać równanie takiego procesu jako procesu rozpadu promieniotwórczego z dodatkowym ubytkiem części atomów radu na skutek sorpcji. W takim przypadku, dla uproszczenia, pominięty zostanie w pierwszym przybliżeniu proces desorpcji. Podstawowe równanie Batemana dla rozpadu sukcesywnego trzeba nieco zmodyfikować dla wody złożowej (Dickson 1972), gdyż nie wszystkie atomy radu, powstające na skutek rozpadu izotopów toru, dostają się do fazy ciekłej. Oznaczając współczynnik odrzutu (emanacji) jako ϵ , zaś stałą rozpadu ^{230}Th jako λ_{Th} , ilość atomów radu przechodząca do fazy ciekłej, oznaczona tutaj jako liczba atomów odrzutu N_{od} , wynosi

$$N_{od} = N_{\text{Th}} \lambda_{\text{Th}} \epsilon \quad (7)$$

a równanie opisujące zmianę liczby atomów radu w fazie ciekłej przedstawić można

$$dN_{\text{Ra}}/dt = N_{od} - \lambda N_{\text{Ra}} - k_1 N_{\text{Ra}} \quad (8)$$

lub

$$dN_{\text{Ra}}/dt = N_{od} - \lambda N_{\text{Ra}} - k_1 N_{\text{Ra}} + k_2 N_{\text{Ra}} \quad (8a)$$

gdzie:

λN_{Ra} – rozpad promieniotwórczy radu w fazie ciekłej,

λ – stała rozpadu radu,

N_{od} – ilość atomów radu przechodząca do fazy ciekłej na skutek odrzutu,

$k_1 N_{\text{Ra}}$ – adsorpcja radu na powierzchni fazy stałej,

$k_2 N_{\text{Ra}}$ – desorpcja radu z powierzchni fazy stałej przy założeniu, że stężenie radu w fazie ciekłej jest porównywalne z stężeniem na powierzchni fazy stałej.

Rozwiązaniem tego równania są wyrażenia:

$$N_{\text{Ra}}(t) = 1/(\lambda + k_1)N_{od}(1 - \exp[-(\lambda + k_1)t]) \quad (9)$$

lub

$$N_{\text{Ra}}(t) = 1/(\lambda + k_1 - k_2)N_{od}(1 - \exp[-(\lambda + k_1 - k_2)t]) \quad (9a)$$

Gdyby człon opisujący adsorpcję i desorpcję w równaniu nie występował, to rozwiązanie byłoby znacznie prostsze

$$N_{\text{Ra}}(t) = 1/\lambda N_{od}(1 - \exp[-\lambda t]) \quad (10)$$

Porównując to rozwiązanie z wyrażeniem opisującym proces rozpadu radu wraz z adsorpcją należy stwierdzić, że istnieją pewne charakterystyczne cechy takiego rozwiązania. Przede wszystkim szybkość osiągania stanu równowagi dynamicznej faza ciekła – faza stała jest zależna głównie od stałych adsorpcji i desorpcji radu. Te zaś zależą przede wszystkim od mineralizacji roztworu i od stężenia baru w wodzie. Dzieje się tak dlatego, że stałe rozpadu izotopów radu, będące ilorazem $\ln 2$ (około 0,7) i okresu połowicznego zaniku danego izotopu, są bardzo małe. Przypomnieć należy, że okres połowicznego zaniku ^{226}Ra wynosi 1600 lat, a ^{228}Ra około 6 lat, czyli stała rozpadu λ dla ^{228}Ra jest równa $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$. Oszacowania stałej adsorpcji radu dla wód gruntowych wskazują (Dickson 1990), że może ona wynosić od około 0,5 do $10^{-6} [\text{s}^{-1}]$. Jest więc znacząco większa od stałej rozpadu nawet ^{228}Ra . Znacznie szybciej osiągana jest w takim wypadku równowaga dynamiczna między szybkością przechodzenia radu do roztworu a adsorpcją.

Drugim efektem wpływu adsorpcji i desorpcji na rad w fazie ciekłej jest stężenie radu w wodzie. Stwierdzono, że w przypadku uwzględnienia tylko adsorpcji, wypadkowe stężenie w fazie ciekłej jest mniejsze niż gdyby adsorpcja nie zachodziła. Stosunek maksymalnego stężenia dla obu przypadków wynosi $1/(\lambda + k_1 - k_2)$. Zakładając, że $k_1 - k_2 \gg \lambda$, można przyjąć, że stosunek maksymalnych aktywności będzie równy w przybliżeniu $1/(k_1 - k_2)$. Zatem dla izotopu o mniejszej stałej rozpadu, czyli ^{226}Ra , efekt ten będzie znacznie bardziej znaczący. Jego stężenia maksymalne przy występowaniu adsorpcji szybszej niż desorpcji w stosunku do możliwego stężenia maksymalnego będą znacznie mniejsze niż w przypadku ^{228}Ra .

3. SKUTKI ADSORPCJI RADU DLA WÓD KOPALNIANYCH

Powyższa teoria wydaje się dość dobrze tłumaczyć efekty stwierdzone dla słonych wód kopalnianych GZW. W przypadku wód typu A obecność baru zmniejsza prędkość adsorpcji, czyli usuwania izotopów radu z fazy ciekłej, a zwiększa szybkość desorpcji. Tym samym czas osiągania równowagi dynamicznej między fazami ciekłą i stałą powinien być znacznie dłuższy i maksymalne stężenia obu izotopów są także większe. Ponadto, dłuższy czas akumulacji radu w fazie ciekłej pozwala na osiągnięcie wyższego stężenia ^{226}Ra . To tłumaczyłoby, dlaczego stosunek aktywności izotopów radu ($^{226}\text{Ra} : ^{228}\text{Ra}$) w wodach typu A, może osiągać wartości większe od 1.

Z kolei w przypadku wód typu B, szybkość adsorpcji radu powinna być większa niż desorpcji, co dawałoby krótszy czas osiągania równowagi, mniejsze stężenia

izotopów radu w fazie ciekłej oraz inną wartość stosunku aktywności izotopów radu. W tym przypadku stosunek $^{226}\text{Ra} : ^{228}\text{Ra}$ powinien wynosić mniej niż 1.

Kolejnym aspektem tej teorii jest możliwość zastosowania jej wyników do oceny szybkości efektywnej adsorpcji radu z wód kopalnianych na powierzchni ziaren fazy stałej. Jedynym problemem jest oszacowanie frakcji atomów radu, jaka w wyniku odrzutu przechodzi z fazy stałej do ciekłej. Gdyby udało się dość dokładnie określić tę wartość, można by na jej podstawie wyznaczyć wielkość współczynnika adsorpcji dla różnych wód występujących w kopalniach GZW. Jednocześnie, możliwość przewidzenia w jakich warstwach wodonośnych mogą występować pozostałości roztworów hydrotermalnych, a więc zawierających bar, powinna pozwolić na prognozowanie stężeń i ładunków izotopów radu, dopływających do wyrobisk, odwadniających takie warstwy wodonośne.

Zakładając, że odrzut jest jedynym mechanizmem, powodującym przechodzenie radu do fazy ciekłej, równanie (10) można zapisać w postaci opisującej aktywność jako

$$A_{\text{Ra}}(t) = A_{od}(1 - \exp[-\lambda t]) \quad (11)$$

gdzie A_{od} jest maksymalną aktywnością radu w roztworze, równą aktywności tej frakcji atomów radu, które dostały się do roztworu na skutek odrzutu.

Przyjmując, że aktywność izotopów toru w fazie stałej wynosi średnio 25 Bq/kg, gęstość skał 2000 kg/m³, współczynnik odrzutu ϵ (emanacji) – 5%, a porowatość warstwy wodonośnej także 5%, to obliczone maksymalne stężenie radu w roztworze powinno wynosić około 50 kBq/m³. Ponieważ w polskich kopalniach stwierdzono stężenia radu znacznie większe (około 400 kBq/m³) od podanych wartości (Lebecka i inni 1993), powyższe założenia należy nieco skorygować. Wiadomo bowiem, że stężenia toru i uranu w skałach towarzyszących pokładom węgla mogą osiągać nawet 200 Bq/kg – czyli 8 razy więcej niż średnia dla skorupy ziemskiej. Już taka zmiana powoduje, że oszacowanie maksymalnego stężenia radu w wodzie daje wartość zbliżoną do zmierzonego stężenia maksymalnego. Przyjmując mniejszą porowatość warstwy wodonośnej i większy współczynnik odrzutu szacowane stężenie maksymalne może osiągać nawet kilka MBq/m³. Należy zauważyć, że takie przyjęte stężenia toru i uranu w skałach to stężenia naturalne, niemające nic wspólnego z mineralizacją uranową czy torową.

Porównując równanie (10) dla dwóch izotopów radu, czyli ^{226}Ra z szeregu uranowego i ^{228}Ra z szeregu torowego i zakładając, że współczynnik odrzutu jest dla obu izotopów podobny, stosunek ich aktywności w fazie ciekłej, pomijając adsorpcję radu, wynosić powinien

$$A_{226}/A_{228} = (A_U/A_{\text{Th}})\{1 - \exp[-\lambda_{226}t]\}/\{1 - \exp[-\lambda_{228}t]\} \quad (12)$$

Gdy czas pozostawiania wody w górotworze jest dużo dłuższy niż czas połowicznego zaniku ^{228}Ra (6 lat), ale jednak znacząco krótszy od okresu połowicznego zaniku ^{226}Ra , wówczas równanie powyższe przybiera postać

$$A_{226}/A_{228} = (A_U/A_{\text{Th}})(\lambda_{226}t) \quad (13)$$

gdyż dla ^{228}Ra wyrażenie $(1 - \exp[-\lambda_{228}t]) = 1$, podczas gdy dla ^{226}Ra $\lambda_{226}t \ll 1$ i wtedy $(1 - \exp[-\lambda_{226}t]) \cong \lambda_{226}t$. Równanie powyższe może służyć do określania czasu przepływu wód gruntowych przez warstwę wodonośną, jednak dla wód kopalnianych czas ich pozostawania w kontakcie z fazą stałą na pewno przekracza czas równy okresowi połowicznego zaniku ^{226}Ra . Wynika z tego, że wtedy należy brać pod uwagę równanie (9) opisujące wpływ adsorpcji i desorpcji na poziom stężenia radu w fazie ciekłej.

Uwzględniając wpływ adsorpcji i desorpcji dla obu izotopów radu, stosunek ich aktywności w wodzie można zapisać

$$A_{226}/A_{228} = (A_U/A_{Th}) \{ \lambda_{226}/(\lambda_{226} + k_1 - k_2)(1 - \exp[-(\lambda_{226} + k_1 - k_2)t]) \} / \{ \lambda_{228}/(\lambda_{228} + k_1 - k_2)(1 - \exp[-(\lambda_{228} + k_1 - k_2)t]) \} \quad (14)$$

Przyjmując, że współczynnik adsorpcji k_1 jest podobny w przypadku obu izotopów oraz znacząco większy niż stałe rozpadu, można uprościć powyższe równanie do postaci

$$A_{226}/A_{228} = (A_U/A_{Th}) \{ \lambda_{226}/(\lambda_{226} + k_1 - k_2) \} / \{ \lambda_{228}/(\lambda_{228} + k_1 - k_2) \} \quad (15)$$

Przyjmując, że prędkość adsorpcji jest znacznie większa niż szybkość rozpadu promieniotwórczego, czy szybkość desorpcji, można uzyskać jeszcze bardziej uproszczony wzór

$$A_{226}/A_{228} = (A_U/A_{Th}) \lambda_{226}/\lambda_{228} \quad (16)$$

Z ostatniego równania wynika jednak, że różnica między szybkością adsorpcji i desorpcji dla słonych wód, występujących w kopalniach, jest porównywalna ze stałą rozpadu promieniotwórczego izotopów radu. Gdyby bowiem ostatnie równanie opisywało rzeczywistą sytuację, wówczas w wodach kopalnianych stężenia ^{228}Ra niż ^{226}Ra byłyby większe, przewyższające je około 300-krotnie. Ponieważ tak nie jest, zatem szybkość adsorpcji (efektywna) jest co prawda różna dla wód barowych i bezbarowych, ale jednak zbliżona do okresu połowicznego zaniku ^{226}Ra . Taki wynik jest dość zaskakujący, niemniej wydaje się być prawdziwy. Innym możliwym wyjaśnieniem tego faktu może być zbliżona wartość współczynników adsorpcji i desorpcji, co prowadziłoby do podobnych efektów.

Tablica 2a. Symulacja stężeń izotopów radu w wodzie dla różnych wartości adsorpcji efektywnej k_{ef} (równej różnicy między współczynnikami adsorpcji i desorpcji radu)

Czas, dni	$k_{ef} = 0$			$k_{ef} = 1,20E-06$		
	A_{226}	A_{228}	A_{226}/A_{228}	A_{226}	A_{228}	A_{226}/A_{228}
100	0,00012	0,031458	0,00381	0,00012	0,031456	0,00381
365	0,000437	0,110118	0,003972	0,000437	0,110095	0,003972
1825	0,002185	0,441965	0,004944	0,002183	0,441528	0,004944
3650	0,004365	0,688597	0,00634	0,004356	0,687379	0,006337
18250	0,021637	0,997072	0,021701	0,021403	0,99341	0,021545
36500	0,042807	0,999991	0,042807	0,041891	0,996256	0,042048
182500	0,196477	1	0,196477	0,177176	0,996264	0,17784
365000	0,354351	1	0,354351	0,291569	0,996264	0,292662
1825000	0,887803	1	0,887803	0,493706	0,996264	0,495557
3650000	0,987412	1	0,987412	0,499921	0,996264	0,501795

Tablica 2b. Symulacja stężeń izotopów radu w wodzie dla różnych wartości adsorpcji efektywnej k_{ef} (równej różnicy między współczynnikami adsorpcji i desorpcji radu)

Czas, dni	$k_{ef} = 1,20E-05$			$k_{ef} = 0,00032$		
	A_{226}	A_{228}	A_{226}/A_{228}	A_{226}	A_{228}	A_{226}/A_{228}
100	0,00012	0,031439	0,00381	0,000118	0,030963	0,00381
365	0,000436	0,109882	0,003972	0,000413	0,104049	0,003968
1825	0,002161	0,437628	0,004939	0,001655	0,344205	0,004809
3650	0,004271	0,676556	0,006313	0,002576	0,451321	0,005708
18250	0,019442	0,961588	0,020219	0,003721	0,49971	0,007447
36500	0,034726	0,96385	0,036029	0,003732	0,499714	0,007468
182500	0,082713	0,963855	0,085815	0,003732	0,499714	0,007468
365000	0,09017	0,963855	0,093552	0,003732	0,499714	0,007468
1825000	0,090909	0,963855	0,094318	0,003732	0,499714	0,007468
3650000	0,090909	0,963855	0,094318	0,003732	0,499714	0,007468

Biorąc pod uwagę równanie (15) i mierząc stosunek aktywności uranu do toru w fazie stałej (skałach), jak również stosunek aktywności izotopów radu w wodzie z warstwy wodonośnej, można próbować oszacować efektywny współczynnik adsorpcji radu dla tej warstwy (jako różnicę między adsorpcją i desorpcją). Ciekawym problemem jest porównanie wartości tego współczynnika dla warstw wodonośnych, skojarzonych z wodami typu A i B. W obu przypadkach aktywności izotopów radu, zaadsorbowanych na powierzchni fazy stałej, powinny się znacząco różnić. Dla wód typu A rozwiązania równań wymiany jonowej wskazują, że stężenia izotopów radu, zaadsorbowanych na powierzchni fazy stałej, są porównywalne ze stężeniami tych izotopów w wodzie. Dla wód typu B natomiast, aktywności izotopów radu w fazie ciekłej są kilkakrotnie mniejsze niż na powierzchni fazy stałej.

W tablicy 2 zostały zamieszczone wyniki oszacowania aktywności izotopów radu w wodzie w zależności od przyjętego efektywnego współczynnika adsorpcji, będącego różnicą między współczynnikami adsorpcji i desorpcji radu. Dodatkowo został wyznaczony stosunek aktywności ^{226}Ra i ^{228}Ra . Wartości te zostały wyliczone dla stosunku aktywności uranu do toru w skale równemu 1, są to ponadto wartości względne.

Wydaje się, że dla wód słonych typu A efektywny współczynnik adsorpcji jest zbliżony do zera – proces adsorpcji radu praktycznie nie zachodzi, jest blokowany przez obecność baru i inne kationy. Stosunek aktywności ^{226}Ra do ^{228}Ra wynosi 1:1, a więc odpowiada stosunkowi aktywności tych izotopów w skale. Odpowiada to przypadkowi dla wód typu A, w których adsorpcja jest równoważona przez desorpcję radu. Niektórzy badacze (Tanner 1964) uwzględniają jeszcze fakt, że pewna część ^{230}Th , czyli izotopu macierzystego ^{226}Ra , może już znajdować się na powierzchni ziaren fazy stałej. Nie występuje to w przypadku ^{228}Ra . Wówczas frakcja odrzutu jąder ^{226}Ra jest większa niż wynikałoby to z prostego stosunku aktywności uranu – tor w warstwie wodonośnej. Symulacje wykazują, że wówczas stosunek aktywności ^{226}Ra do ^{228}Ra powinien wynosić około 2:1, co bardzo dobrze zgadza się z wynikami dla wód typu A.

W przypadku efektywnego współczynnika adsorpcji, którego wartość jest zbliżona do wartości stałej rozpadu radu ($k_{ef} = 1,20 \cdot 10^{-06}$), stosunek aktywności obu izotopów radu wynosi 1:2 i można przyjąć, że opisuje stan wód typu B. Wówczas

adsorpcja radu przeważa nad jego desorpcją, aczkolwiek proces adsorpcji jest bardzo powolny i blokowany głównie przez kationy sodu.

Wyższe efektywne współczynniki adsorpcji dla wód kopalnianych są zbyt duże. Obliczony stosunek aktywności izotopów radu dla $k_{ef} = 1,20 \cdot 10^{-05}$, a więc odpowiadającego czasowi 160 lat daje wartość 0,1, której nie spotyka się w wodach dołowych. Można więc stwierdzić, że proces zmian równowagi dynamicznej w wodach słonych, zwłaszcza tych zawierających bar, jest bardzo powolny.

Pamiętać jednak należy, że powyższe rozważania dotyczą efektywnego współczynnika adsorpcji, będącego różnicą między współczynnikami adsorpcji i desorpcji. Fizycznie oba te zjawiska zachodzą szybko. Badania nad wtórnym wymywaniem radu z osadów dennych osadników kopalnianych (Chałupnik 2003) wykazują, że proces desorpcji może zachodzić w ciągu kilku czy kilkunastu minut, przy dużej różnicy stężeń w fazie stałej i ciekłej. Proces adsorpcji może być nawet szybszy, co potwierdzają wyniki badań nad oczyszczaniem wód kopalnianych z radu (Chałupnik 2002).

PODSUMOWANIE

W artykule przedstawiono próbę analizy przechodzenia radu między fazą stałą i ciekłą w warstwie wodonośnej. Można przypuszczać, że głównym mechanizmem, mającym wpływ na stężenia izotopów radu w wodach kopalnianych jest zjawisko wtórnej adsorpcji radu na powierzchni fazy stałej. Wartość współczynnika adsorpcji dla danej warstwy zależy jednak od mineralizacji fazy ciekłej, a przede wszystkim od obecności baru w wodzie.

Można także przypuszczać, że odległość, na jaką migruje rad w górotworze, wynosi kilkanaście metrów w przypadku ^{226}Ra i 1–2 metrów dla ^{228}Ra . Na tej podstawie można wnioskować, że w większości przypadków, badania radu w wodach w bliskim sąsiedztwie wyrobisk górniczych mogą dać odpowiedź na pytanie, jakie było stężenie izotopów uranu i toru w skale macierzystej. Wyniki te mogą być wykorzystane do badań nad zachowaniem się radu w wodach kopalnianych.

Rozwiązanie równania, opisującego zmiany stężenia izotopów radu w fazie ciekłej, daje możliwość oszacowania maksymalnego stężenia radu w tej fazie, przy pominięciu zjawiska adsorpcji. Porównanie tego stężenia z rzeczywistym stężeniem radu w wodzie powinno umożliwić określenie współczynnika efektywnej adsorpcji radu na powierzchni fazy stałej. Wielkość ta może być parametrem charakteryzującym przede wszystkim fazę ciekłą (obecność lub brak baru w zmineralizowanym roztworze).

Dalsze prace nad tym zagadnieniem, oprócz analizy matematycznej zjawiska, wymagają badań *in situ* wybranych warstw wodonośnych. Jednym z możliwych poligonów badawczych jest kopalnia „Chwałowice”, w której występują zarówno wody radowe typu A, jak i B.

Literatura

1. Benes P. (1990): *Radium in continental surface water*. Technical Report „The environmental behaviour of radium”. Vienna, IAEA STI/DOC/10/310.
2. Centeno L. i inni (2001): *Radium-226 in coal-mine effluent, Perry County, Ohio*. Proc. of Geological Society of America. Annual Meeting, Boston.
3. Chałupnik S. (2002): *Purification of mine water of radium*. Vienna IAEA-Tecdoc-1271.
4. Chałupnik S. *Wyniki badań wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko (w druku)
5. Davidson M.R., Dickson B.L. (1986): *A porous flow model for steady-state transport of radium in groundwater*. Water Resources Journal Vol. 22.
6. de Jezus A.S.M. (1984): *Behaviour of Radium In Waterways and Aquifers*. Vienna, IAEA Tecdoc 301.
7. Dickson B.L. i inni (1972): *Evaluation of the Radioactive Anomalies Using ²²⁶Radium Isotopes in Groundwaters* – Journal of Geochemical Exploration Vol. 19.
8. Dickson B.L. (1990): *Radium in groundwater*. Technical Report “The environmental behaviour of radium”. Vienna, IAEA, STI/DOC/10/310.
9. Dickson B.L. (1985): *Radium isotopes in saline seepages, south-western Yilgarn, Western Australia*. Geochimica and Cosmochemica Acta Vol. 49.
10. Frissel M.J., Koster H.W. (1990): *Radium in soil*. Technical Report “The environmental behaviour of radium”. Vienna, IAEA, STI/DOC/10/310.
11. Frissel M.J., Reiniger P. (1974): *Simulation of accumulation and leaching in soils*. Wageningen, Netherlands, PUDOC.
12. Gafvert T., Sidhu R. (2003): *Radium in formation waters from oil fields in Norway*. Int. Conference ENOR III, Dresden (w druku).
13. Gans I. i inni (1981): *Radium in waste water from coal mines and other sources in FRG*. Second Symposium on Natural Radiation Environment. Bombay, India.
14. Gucalo L.K. (1964): *O niektórych zakonomiornostiach raspredielenija radia w podziemnych wodach sredniej czasti Dnieprowsko-Donieckoj Wpadliny*. Geochimja Vol. 12.
15. Humphreys C.L. (1987): *Factors controlling uranium and radium isotopic distributions in groundwaters of the west-central Florida phosphate district*. In Graves, B., ed. Radon, Radium and other Radioactivity in Groundwaters. Lewis Publishers.
16. Iordanidis A. (2002): *Geochemical aspects of Amynteon lignites, Northern Greece*. Fuel Vol. 81.
17. Jureczko J. i inni (1974): *Radiochemiczne badania wód dołowych i osadu z przekopu Marklowickiego na poz. 600 m KWK Marcel w Radlinie*. Dokumentacja GIG nr DNU 26/74, Katowice.
18. Kipko E.Y. i inni (1994): *Environmental Projection during mining of diamond deposits of Yakutiya*. Proc. of 5th Int. Mine Water Congress, Quorn Repro Ltd., Loughborough, England.
19. Klessa D. (2001): *Availabilities of radionuclides and non-radiological contaminants in sediments*. Mine Water and the Environment. Katowice, Uniwersytet Śląski.
20. Koster H.W. i inni (1992): *²¹⁰Po, ²¹⁰Pb, ²²⁶Ra in Aquatic Ecosystems and Polders, Anthropogenic Sources, Distribution and Enhanced Radiation Doses in the Netherlands*. The Natural Radiation Environment, Nuclear Technology Publishing, Vol. 45, Nos. 1–4.
21. Kraemer T.F., Reid D.F. (1984): *The occurrence and behaviour of radium in saline formation water of the U.S. Gulf Coast region*. Isotope Geoscience Vol. 2.
22. Krishnaswami S. i inni (1982): *Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwater*. Water Resources Research Vol. 18.

23. Krishnaswami S., Turekian K.K. (1982): ^{238}U , ^{226}Ra and ^{210}Pb in some vent waters of the Galapagos spreading center. Geophysical Research Letters Vol. 9.
24. Langmuir D., Riese A.C. (1985): *The thermodynamic properties of radium*. Geochemical and Cosmochemical Acta Vol. 49.
25. Lebecka J. i inni (1991): *Skażenia promieniotwórcze na Górnym Śląsku powodowane przez wody kopalniane i wytrącające się z nich osady*. Wiadomości Górnicze nr 6.
26. Lebecka J. i inni (1986): *Influence of Mining Activity on Distribution of Radium in the Natural Environment*. Proc. of 4th Working Meeting Isotopes in Nature, Leipzig.
27. Lebecka J. i inni (1993): *Methods of Monitoring of Radiation Exposure in Polish Coal Mines*. Nukleonika Vol 38.
28. Martel A.T. i inni (2001): *Brines in the Carboniferous Sydney Coalfield, Northern Canada*. Applied Geochemistry Vol. 16.
29. Martin R., Akber R.A. (1999): *Radium isotopes as indicator of adsorption-desorption interactions and barite formation in groundwater*. Journal of Environmental Radioactivity Vol. 46.
30. Michalik B., Chałupnik S., Skowronek J. (1986): *Występowanie naturalnych izotopów promieniotwórczych w węglach na terenie GZW – metodyka i wstępne wyniki badań*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria: Górnictwo z. 149.
31. Moise T. i inni (2000): *Ra isotopes and Rn in brines and groundwaters of the Jordan-Dead Sea Rift Valley: enrichment, retardation and mixing*. Geochemica and Cosmochemica Acta Vol. 64.
32. Nathwani J.S., Phillips C.R. (1979): *Adsorption of Ra-226 by soils in the presence of Ca^{2+} ions*. Chemosphere Vol. 5.
33. Paridaens J., Vanmarcke H. (2002): *Radium contamination of the Laak rivers bank as a consequence of phosphate industry in Belgium*. Vienna, IAEA-Tecdoc-1271.
34. Paschoa A.S., Nobrega A.W. (1981): *Non-nuclear mining with radiological implications in Araxa*. Int. Conf. on Radiation Hazards in Mining, Golden, Co.
35. Peic T. i inni (1995): *Formation waters from oil and natural gas production: potential polluting source by Radium-226*. International Symposium on the Natural Radiation Environment (NRE-VI), Montreal.
36. Pluta I. (1988): *Uran w wodach utworów karbońskich południowego obszaru GZW*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Górnictwo z. 172.
37. Pluta I., Zuber A. (1989): *Uran i rad-226 a geneza solanek GZW*. Prace Naukowe Instytutu Geotechniki Politechniki Wrocławskiej nr 58.
38. Sałdan M. (1965): *Metalogeneza uranu w utworach karbońskich GZW*. Biuletyn Instytutu Geologicznego Vol. 5.
39. Shangde L. i inni (2000): *In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flow at Idaho*. Geochemica and Cosmochemica Acta Vol. 65.
40. Starik I.E. (1964): *Principles of Radiochemistry*. U.S. Atomic Energy Commission Report, AEC-tr-6314.
41. Tanner A.B. (1964): *Radium migration In the ground: a review*. Natura Radiation Environment Conference. Chicago, University of Chicago Press.
42. Taskayev A.I. i inni (1978): *Forms of radium-226 in soil horizons containing it n high concentrations*. Pochvovedenie Vol. 2.
43. Tomza I., Lebecka J. (1981): *Radium-bearing waters in coal mines: occurrence, methods of measurements and radiation hazard*. Int. Conf. on Radiation Hazards in Mining, Golden, Co.

44. Wysocka M. i inni (1997): *Rad w wodach kopalnianych w Polsce: występowanie i wpływ na wody rzeczne*. Międzynarodowa Konferencja "Ecological Aspects of Coal Mining", Katowice.
45. Wysocka M., Skowronek J. (1990): *Analysis of natural radioactivity of coals from Upper Silesian Basin in aspects of geological structure*. Int. Symp. on Nuclear Techniques in the Exploration and Exploitation of Energy and mineral resources. Vienna, IAEA-SM-308 IAEA.
46. Younger P.L. i inni (1994): *Application of geochemical mineral exploitation techniques to the cataloguing of discharges from abandoned mines in north east England*. Proc. of 5th Int. Mine Water Congress, Quorn Repro Ltd., Loughborough, England.

Recenzent: doc. dr hab. Kazimierz Lebecki