

PRACE NAUKOWE  
**GŁÓWNEGO  
INSTYTUTU  
GÓRNICTWA**



**№**

**870**

**Stanisław CHAŁUPNIK**

**Rad w wodach kopalń węgla kamiennego  
na Górnym Śląsku – metody badań, ocena wpływu  
na środowisko, zapobieganie skażeniom**

**KATOWICE 2007**

**Prace Naukowe  
Głównego Instytutu Górnictwa**

**STUDIA – ROZPRAWY – MONOGRAFIE**

**Nr 870**

**Stanisław CHAŁUPNIK**

**Rad w wodach kopalń węgla kamiennego  
na Górnym Śląsku – metody badań, ocena wpływu  
na środowisko, zapobieganie skażeniom**

**RADIUM-BEARING WATERS IN COAL MINES IN UPPER SILESIA  
REGION – METHODS OF MONITORING, THE IMPACT ON THE  
NATURAL ENVIRONMENT AND MITIGATION MEASURES**

**KATOWICE 2007**

**Rada Programowa ds. Wydawnictw:** *prof. dr hab. inż. Jakub Siemek (przewodniczący), prof. dr hab. inż. Tadeusz Chmielniak, prof. dr hab. inż. Józef Dubiński, prof. dr hab. inż. Andrzej Maranda, prof. dr hab. inż. Korneliusz Miksch, prof. dr hab. inż. Joanna Pinińska, prof. dr hab. inż. Krystian Probiez, prof. dr hab. inż. Czesława Rosik-Dulewska, prof. dr hab. inż. Janusz Roszkowski, prof. dr hab. inż. Antoni Tajduś*

**Komitet Kwalifikacyjno-Opiniodawczy:** *prof. dr hab. inż. Antoni Kidybiński (przewodniczący), prof. dr hab. inż. Krystyna Czaplicka, doc. dr hab. inż. Józef Kabiesz, prof. dr hab. inż. Władysław Konopko, prof. dr hab. inż. Jerzy Kwiatek, prof. dr hab. Kazimierz Lebecki, prof. dr hab. inż. Adam Lipowczan, doc. dr hab. inż. Krzysztof Stańczyk, doc. dr hab. inż. Marian Turek, doc. dr hab. inż. Jan Wachowicz*

Recenzenci

*dr hab. prof. GIG Marek Rogoż  
dr inż. Małgorzata Wysocka*

Redakcja wydawnicza  
*Ewa Gliwa*

Redakcja techniczna, korekta  
*Barbara Jarosz*

ISSN 1230-2643

Printed in Poland  
All rights reserved  
Copyright by Główny Instytut Górnictwa

**Sprzedaż wydawnictw Głównego Instytutu Górnictwa prowadzi  
Zespół Wydawnictw i Usług Poligraficznych**  
tel. 032-259-24-03, 032-259-24-04, e-mail: [m.kusmirek@gig.eu](mailto:m.kusmirek@gig.eu)

---

Katowice, GIG 2008. Wyd. 1. Nakład 150 egz. Ark. wyd. 10,0. Format B5.

Wpłynęło do redakcji: 1.06.05. Podpisano do druku: 30.03.07. Druk ukończono: 11.04.07.

Nr 870. Cena 50,00 zł

Oprawa: Zakład Poligraficzny „Węgloryf”, Katowice

# SPIS TREŚCI

|                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>WPROWADZENIE</b> .....                                                                                                      | 12 |
| <b>1. CHARAKTERYSTYKA PRACY</b> .....                                                                                          | 16 |
| <b>2. IZOTOPY RADU – NATURALNE IZOTOPY PROMIENIOTWÓRCZE</b> .....                                                              | 19 |
| 2.1. Izotopy tworzące szeregi promieniotwórcze.....                                                                            | 19 |
| 2.2. Izotopy radu.....                                                                                                         | 22 |
| <b>3. WODY RADOWE W KOPALNIACH</b> .....                                                                                       | 24 |
| 3.1. Występowanie wód słonych w utworach karbonu (Rózkowski 2002) .....                                                        | 24 |
| 3.2. Procesy kształtujące naturalną promieniotwórczość wód kopalnianych<br>– przechodzenie radu z fazy stałej do ciekłej ..... | 25 |
| 3.2.1. Przechodzenie radu do fazy ciekłej i jego migracja z wodami.....                                                        | 27 |
| 3.2.2. Kinetyka wymiany jonowej radu .....                                                                                     | 29 |
| 3.2.3. Wpływ adsorpcji radu na jego stężenie w wodach kopalnianych .....                                                       | 32 |
| 3.3. Metody pomiaru stężenia izotopów radu ( $^{226}\text{Ra}$ i $^{228}\text{Ra}$ ) w wodach kopalnianych .....               | 37 |
| 3.3.1. Technika ciekłych scyntylatorów .....                                                                                   | 37 |
| 3.3.2. Spektrometria promieniowania gamma .....                                                                                | 47 |
| 3.3.3. Oznaczanie radu $^{226}\text{Ra}$ metodą emanacyjną .....                                                               | 49 |
| 3.3.4. Oznaczanie izotopów radu metodą spektrometrii promieniowania $\alpha$ .....                                             | 49 |
| 3.4. Zagrożenie radiacyjne w kopalniach .....                                                                                  | 56 |
| 3.4.1. Krótkożyciowe produkty rozpadu radonu.....                                                                              | 56 |
| 3.4.2. Promieniotwórcze wody.....                                                                                              | 58 |
| 3.4.3. Promieniotwórcze osady .....                                                                                            | 59 |
| <b>4. SKAŻENIA ŚRODOWISKA NATURALNEGO WOKÓŁ KOPALŃ</b> .....                                                                   | 62 |
| 4.1. Źródła skażeń środowiska wokół kopalń .....                                                                               | 62 |
| 4.2. System monitoringu skażeń wokół kopalń .....                                                                              | 63 |
| 4.3. Bilans radu odprowadzanego z wodami kopalnianymi na powierzchnię .....                                                    | 65 |
| 4.4. Skażenia osadników kopalnianych, cieków powierzchniowych i terenów<br>przyległych .....                                   | 71 |
| 4.4.1. Rontok Duży .....                                                                                                       | 72 |
| 4.4.2. Osadnik Bojszowy .....                                                                                                  | 73 |
| 4.5. Wyniki badań skażeń promieniotwórczych wokół osadników powierzchniowych.....                                              | 74 |
| 4.5.1. Rontok Duży – skażenia osadnika .....                                                                                   | 74 |
| 4.5.2. Zbiornik Bojszowy – skażenia osadnika .....                                                                             | 78 |
| 4.6. Porównanie bilansu radu związanego w osadach na dnie zbiorników<br>Rontok Duży i Bojszowy .....                           | 80 |
| 4.7. Osady radowe w małych ciekach powierzchniowych i kolektorze<br>wód słonych OLZA .....                                     | 81 |
| 4.8. Podsumowanie .....                                                                                                        | 85 |
| <b>5. ZAPOBIEGANIE PROMIENIOTWÓRCZYM SKAŻENIOM ŚRODOWISKA, POWODOWANYM<br/>PRZEZ KOPALNIE</b> .....                            | 88 |
| 5.1. Metody oczyszczania wód z radu .....                                                                                      | 88 |
| 5.1.1. Ogólne wymagania dotyczące technologii oczyszczania .....                                                               | 89 |
| 5.2. Metody oczyszczania wód radowych typu A.....                                                                              | 89 |
| 5.2.1. Oczyszczanie z wykorzystaniem warunków naturalnych .....                                                                | 90 |

|                                                                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2.2. Oczyszczanie przy użyciu odpadów przemysłowych .....                                                         | 91         |
| 5.3. Oczyszczanie z radu wód typu B .....                                                                           | 94         |
| 5.3.1. Poszukiwanie sorbentów do oczyszczania z radu wód typu B.....                                                | 94         |
| 5.3.2. Badania odpadów hutniczych zawierających tlenek manganu.....                                                 | 95         |
| 5.3.3. Badania odpadów pogórnich zawierających baryt .....                                                          | 101        |
| 5.3.4. Badania odpadów zawierających bar .....                                                                      | 102        |
| 5.3.5. Badania żywicy jonowymiennej .....                                                                           | 104        |
| 5.4. Badania skuteczności oczyszczania wód kopalnianych za pomocą siarczanu<br>i chlorku baru .....                 | 106        |
| 5.4.1. Badanie skuteczności oczyszczania za pomocą barytu – sorbent RA1.....                                        | 107        |
| 5.4.2. Badanie skuteczności działania sorbentu zawierającego chlorek baru<br>– sorbent RA2 .....                    | 110        |
| 5.4.3. Badania efektów oczyszczania mieszanin wód kopalnianych .....                                                | 114        |
| 5.5. Badania modelowe w kopalni „Piast” .....                                                                       | 119        |
| 5.6. Badania modelowe w kopalni „Czeczott” .....                                                                    | 120        |
| 5.6.1. Seria pomiarów nr 1 .....                                                                                    | 122        |
| 5.6.2. Seria pomiarów nr 2 .....                                                                                    | 123        |
| 5.6.3. Seria pomiarów nr 3.....                                                                                     | 124        |
| 5.7. Stanowisko oczyszczania wód w kopalni „Piast” .....                                                            | 126        |
| 5.7.1. Charakterystyka stanowiska oczyszczania wód radowych w kopalni „Piast” .                                     | 126        |
| 5.8. Oczyszczanie wód z radu w kopalni „Piast” .....                                                                | 129        |
| 5.9. Rad w procesach odsalania .....                                                                                | 133        |
| 5.9.1. Obieg pierwotny instalacji odsalania przy kopalni „Dębieńsko” .....                                          | 134        |
| 5.9.2. Obieg wtórny .....                                                                                           | 137        |
| 5.9.3. Zakład odsalania dla kopalń nadwiślańskich .....                                                             | 139        |
| <b>6. REKULTYWACJA TERENÓW POGÓRNICZYCH.....</b>                                                                    | <b>141</b> |
| 6.1. Badania procesów wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych .....                                           | 141        |
| 6.1.1. Zakres prowadzonych badań.....                                                                               | 142        |
| 6.2. Wyniki badań laboratoryjnych.....                                                                              | 143        |
| 6.3. Wymywanie radu z osadów typu B .....                                                                           | 143        |
| 6.3.1. Wymywanie radu z osadów z osadnika Bojszowy.....                                                             | 143        |
| 6.3.2. Uwalnianie radu z osadów dennych z osadnika Bojszowy podczas<br>wymywania sekwencyjnego.....                 | 145        |
| 6.3.3. Wielokrotne wymywanie radu z osadów dennych z osadnika Bojszowy .....                                        | 147        |
| 6.3.4. Wpływ obecności jonów siarczanowych w roztworze na wymywanie<br>radu z osadów.....                           | 149        |
| 6.4. Porównanie metod wymywania radu z osadów dennych z zastosowaniem<br>mieszania statycznego i dynamicznego ..... | 151        |
| 6.5. Wpływ obecności jonów baru w roztworze na wymywanie radu.....                                                  | 152        |
| 6.6. Wymywanie radu z osadów dennych typu A.....                                                                    | 155        |
| 6.7. Wymywanie radu ze skał płonnych .....                                                                          | 157        |
| 6.8. Analiza wyników badań nad wtórnym wymywaniem radu z osadów .....                                               | 160        |
| 6.9. Wnioski dotyczące wymywania radu z osadów.....                                                                 | 161        |
| 6.10. Ekshalacja radonu z osadów dennych likwidowanych osadników .....                                              | 162        |
| <b>WNIOSKI I PODSUMOWANIE .....</b>                                                                                 | <b>167</b> |
| <b>LITERATURA .....</b>                                                                                             | <b>174</b> |

*Pracę tę chciałbym poświęcić in memoriam  
Jolancie Lebeckiej  
długoletniej szefowej, koleżance i przyjaciółce.  
To, co umiem i wiem na temat radu w wodach  
w znacznej mierze Jej zawdzięczam.  
Była przykładem prawdziwego naukowca,  
wkładając w pracę całe serce, zdolności, ciekawość i cierpliwość.  
Dzięki temu Laboratorium (i my) rozwijało się i rozwija nadal  
– ale bez Ciebie, Jolu, nie jest tak samo...*

*Autor*

## Streszczenie

Zebrane w opracowaniu dane są efektem prac badawczych wykonanych w Laboratorium Radiometrii Głównego Instytutu Górnictwa, w którym autor pracuje od prawie 25 lat. Omówione metody i wyniki badań stanowią w dużej części osobisty wkład autora w poznanie zjawiska promieniotwórczości naturalnej, a przede wszystkim izotopów radu, występujących w wodach kopalń węgla Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego.

W opracowaniu w sposób usystematyzowany przedstawiono zjawiska związane z naturalną promieniotwórczością wód kopalnianych. Jest to pierwsze w kraju opracowanie zawierające kompleksowe ujęcie informacji dotyczących radu dopływającego do wyrobisk z wodami podziemnymi, a następnie odprowadzanego do środowiska naturalnego z wodami zrzutowymi. Opisano w nim procesy związane z przechodzeniem radu z fazy stałej do wód w warstwie wodonośnej w zależności od chemizmu wód, jak i dalsze jego zachowanie w wyrobiskach podziemnych i na powierzchni, a także teorię autora na temat zjawiska występowania radu w wodach kopalnianych.

Słone wody w kopalniach GZW dzielą się na dwa typy, różniące się stosunkiem stężeń izotopów radu ( $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ) oraz obecnością czy też brakiem jonów baru. Symulacja zmian stężenia izotopów radu w wodach słonych pozwoliła na wyciągnięcie wniosków, dotyczących dynamicznej równowagi radu między fazą stałą i ciekłą, jak też efektywnego współczynnika adsorpcji dla tego układu. Nieco zaskakujący okazał się czas osiągnięcia równowagi w analizowanym układzie, znacznie przekraczający okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ , czyli 1600 lat. Wynika z tego, że procesy radiochemiczne, zachodzące w warstwach wodonośnych, są wyjątkowo powolne. Izotopy radu ulegają w fazie ciekłej rozpadowi promieniotwórczemu, a takiego zjawiska nie obserwuje się w przypadku innych, stabilnych pierwiastków, występujących w wodach słonych. Należy więc przypuszczać, że badania procesów adsorpcji i desorpcji radu z wód kopalnianych mogą dać bardzo istotne i wartościowe informacje na temat procesów oddziaływania wód na fazę stałą.

Wkładem autora w rozwój metod oznaczania radu w wodach kopalnianych było opracowanie metody pomiaru stężenia izotopów radu w wodach z zastosowaniem techniki ciekłych scyntylatorów, poprzedzoną chemiczną separacją radu z nośnikiem barowym. Jest ona stosowana do oznaczania stężeń radu w wodach słonych, umożliwiając jednocześnie oznaczenie  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  oraz dodatkowo  $^{210}\text{Pb}$ . Autor przeprowadził porównanie różnych metod oznaczania radu, możliwych do zastosowania dla wód kopalnianych. Badania porównawcze wykazały, że ze względu na mineralizację wód oraz obecność baru w części z nich, właśnie metoda ciekłych scyntylatorów daje najbardziej wiarygodne i powtarzalne wyniki.

W dalszej części opracowania został przedstawiony wpływ wód radowych na skażenia środowiska naturalnego wokół kopalń, przede wszystkim na skażenie cieków wodnych. Zawiera opis promieniotwórczych skażeń środowiska, powodowanych przez kopalnie węgla na Górnym Śląsku i bilans aktywności izotopów radu, trafiających z wodami kopalnianymi do osadników powierzchniowych, a stamtąd do rzek.

Należy podkreślić, że zachowanie się izotopów radu w środowisku zależy od typu wód radowych. Zagadnienie to zostało omówione na przykładzie dwóch osadników wód dołowych – osadnika Rontok Duży (kopalnia „Silesia”), do którego były odprowadzane wody radowe typu A (barowo-radowe) oraz osadnika Bojszowy (kopalnie „Piast” i „Czeczott”), do którego trafiały wody typu B (radowo-siarczanowe). Osadniki te należały do największych osadników kopalnianych na Śląsku. Wyniki bilansu radu w tych dwóch osadnikach powierzchniowych wykazały różnice w zachowaniu się radu. Stwierdzono, że stopień wytrącania radu z wód w danym osadniku zależy od obecności baru. Powoduje to wyraźne różnice w stężeniach radu w osadach dennych osadników kopalnianych i cieków wodnych.

Kolejna część opracowania zawiera opis metod ograniczania i zapobiegania skażeniom środowiska, ze szczególnym uwzględnieniem metod oczyszczania wód kopalnianych z radu. Prace nad metodami oczyszczania wód kopalnianych z radu są prowadzone w Laboratorium Radiometrii od końca lat osiemdziesiątych XX w. Autor ma znaczący udział w badaniach i przemysłowym wdrażaniu metod oczyszczania; współuczestniczył bowiem w badaniach laboratoryjnych nad metodami oczyszczania. Jest on także współautorem patentu na technologię oczyszczania z radu wód typu B. Od połowy lat dziewięćdziesiątych XX w. kieruje pracami związanymi z technikami oczyszczania wód z radu, a w tym wdrożeniem metody oczyszczania w kopalni „Piast”, jak też nadzoruje wdrożenie metody oczyszczania z radu wód dołowych w kopalni „Ziemowit”. Metoda ta uzyskała nagrodę Ministra Środowiska.

W opracowaniu przedstawiono także problem dotyczący skażenia radem produktów odsalania wód kopalnianych i ich związek z stosowaniem metod oczyszczania wód kopalnianych z radu.

W wyniku restrukturyzacji, wydobywanie węgla zmniejsza się i zamykane są kolejne kopalnie, po których pozostają osadniki powierzchniowe. W osadnikach tych są nagromadzone nieraz bardzo duże ilości osadów o podwyższonej promieniotwórczości. Problem wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych jest problemem słabo rozpoznany, a może mieć duży wpływ na skażenia terenów wokół osadników ze względu na długi okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ . Badania procesów wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych, powstałych z wód niezawierających baru wykazały, że może on powodować skażenia środowiska. Z kolei w przypadku osadów, powstałych z wód barowych, efekty wymywania radu są niewielkie.

Ważnym zagadnieniem jest także ekshalacja radonu z osadów w osadnikach powierzchniowych, które to zjawisko może znacząco wpływać na możliwości ich zagospodarowania. Dotychczasowe wyniki wykazały, że problematykę tę należy potraktować poważnie i konieczne jest zatem podjęcie dalszych badań, szczególnie, że ten aspekt rekultywacji terenów pogórnich, zwłaszcza osadników kopalnianych, w których zalegają osady o podwyższonej promieniotwórczości, nie był do tej pory badany na szerszą skalę.

**Słowa kluczowe:** *promieniowanie naturalne; rad; oznaczanie; wymywanie izotopu radu; stężenie; woda kopalniana; woda radowa; oddziaływanie; skażenie; środowisko naturalne; zapobieganie; ograniczenie; oczyszczanie wody; rekultywacja terenów poeksploatacyjnych; teren górniczy; metoda; badanie; Zagłębie Górnos Śląskie.*

## Abstract

The main goal of this publication was to describe the current knowledge concerning natural radioactivity in mine waters and deposits in collieries of the Upper Silesian Coal Basin (USCB). The results and experiences, gathered in this monograph book, are effects of a long-term investigation done in the Laboratory of Radiometry in the Central Mining Institute, Katowice, Poland. The author is working in this laboratory for more than 25 years and the published results are predominantly his personal achievements and represent his contribution to raising recognition and better understanding of the phenomena related to the natural radioactivity in the mining environment, with a special emphasis on radium presence and behaviour.

In this book, all aspects of natural radioactivity of mine waters are presented. Additionally, this monograph is the very first complete description of radium behaviour in waters from underground aquifers, mine workings and discharged to the natural environment. The short theory of the process of radium transfer into formation brines from solid phase is introduced as well as correlation between radium isotopes concentration and chemical composition of saline waters. Furthermore, behaviour of radium in underground galleries and after discharge into surface settling ponds, related to the presence of non-radioactive element – barium, is described. In this book, many examples of the influence of radium-bearing waters on the radioactive contamination of the natural environment are shown. Mitigation methods, developed in the Central Mining Institute, are characterised together with the results of investigation and experiments conducted due to related possibilities of radium leaching from bottom sediments in settling ponds and rivers. These processes may lead to the secondary contamination of adjacent areas in long periods, even after remediation of post-mining areas or total liquidation of mining industry in Upper Silesia.

Main chapters of the book are following:

First chapter contains general description of problems related to the presence of radium-bearing waters in the working environment of mines.

In the second chapter, some basic information of natural radioactive chains and radium isotopes, existing in the natural environment, are presented.

In the third chapter, author explains the phenomenon of the occurrence of radium isotopes in mine waters. At the beginning of radium migration, the first stage is transfer of radium isotopes from solid phase (rocks) into water. In the Polish mines, two different types of radium-bearing waters have been found. They are differentiated by activity ratio of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$ , related to the presence of barium ions in the brine. The processes of recoil of radium nuclei, its further adsorption to grains in the aquifer and leaching into liquid phase are the most important among the ones controlling content of radium isotopes in mine waters. Calculations, done on this basis, revealed that radiochemical processes in aquifers seem to be very slow, with time constant exceeding the half-life of  $^{226}\text{Ra}$  (1600 years). Therefore further *in-situ* investigations are exceptionally significant. Additionally, in this chapter the description of different methods of radium measurements in water is also given. A comparison of these methods leads to the conclusion that liquid scintillation technique, preceded by radiochemical preparation of water samples, gives the best results of analyses, especially for highly mineralised brines containing barium ions.

The fourth chapter of the book contains a description of the scale of the natural environment contamination caused by radium isotopes, released with waste from mines. Also the assessment of radium balance in discharge waters from underground mines in USCB is given. The differences in radium behaviour, due to presence or lack of barium in waters, are shown on example of two different settling ponds. These settling ponds used to be the biggest in the Upper Silesia region, now both of these ponds are abandoned. Accordingly, now these ponds are

being prepared for the ground reclamation and the level and type of contamination is very important for proper design of such works.

In the fifth chapter, different methods of controlling environmental pollution are displayed. The author, in his work, focused on underground treatment techniques for radium removal from different types of radium-bearing waters. Two underground treatment installations have been constructed in the past years in two collieries to remove radium and mechanical suspension from brines. This technique has been patented and awarded by the Ministry of the Environment.

Sixth chapter encloses results of investigations concerning possible leaching of radium from post-mining deposits, accumulated mostly in settling ponds but also in rivers. The relatively long half-life of  $^{226}\text{Ra}$  may cause the increase in the pollution as a result of long-term processes of radium leaching by meteoric and ground waters. Additional aspect of the remedial actions in post mining areas might be enhanced radon exhalation from sediments with enhanced radium content. Therefore proper approach to such activities is vital.

Chapter seventh is a summary of the publication, divided into two parts – first one with general conclusions and in the second part perspectives of further investigations and research is proposed.

Author's note:

I prepared this book on the basis of my own research work, done together with colleagues from the Laboratory of Radiometry in the Central Mining Institute. Therefore, I'd like to express my gratitude to all of my colleagues and friends, whose cooperation enabled writing of this monograph.

**Keywords:** *natural radioactivity, radium, measurement, leaching of radium isotopes, concentration, mine water, radium-bearing water, influence, contamination, natural environment, prevention, mitigation, purification of water, reclamation of post-mining areas, mining area, Upper Silesian Coal Basin.*

## WPROWADZENIE

W kopalniach węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego występują słone wody o podwyższonej promieniotwórczości naturalnej, związanej z występowaniem w nich izotopów radu. Zjawisko to zostało po raz pierwszy wzmiankowane przez Saldana (1965), a później badane i opisane przez Tomzę i Lebecką (1981). Występowanie wód radowych stwierdzono również w innych regionach kuli ziemskiej. Czasami są to naturalne wypływy wód, jak w Iranie (Khademi i inni 1980) czy Japonii (Okubo, Sakanue 1975), głównie występujące jako ciepłe źródła mineralne. Wydobywanie ropy naftowej w Australii (Dickson 1966), na Ukrainie (Gucalo 1964) czy w Rumunii (Peic i inni 1996) oraz wydobywanie węgla kamiennego, na przykład w Niemczech (Gans i inni 1981), prowadzi do pojawiania się wypływów słonych wód radowych. Stężenia radu  $^{226}\text{Ra}$  w tych wodach są duże, na przykład stężenie tego radioizotopu w ciepłych źródłach koło miasta Ramsar w Iranie wynosiło  $330 \text{ kBq/m}^3$  (Khademi i inni 1980). W polskich kopalniach węgla maksymalne zmierzone stężenie  $^{226}\text{Ra}$  wynosiło około  $390 \text{ kBq/m}^3$  (Lebecka i inni 1991). Stwierdzono też, że często podwyższone bywają stężenia radu w wodach zrzucanych do rzek, niekiedy przekraczają wartość  $0,1 \text{ kBq/m}^3$  (Wysocka i inni 1995), uważaną za typową dla wód gruntowych (UNSCEAR 1982; UNSCEAR 2000). Dla porównania, w Holandii średnie stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w rzekach wynosi około  $0,003 \text{ kBq/m}^3$  (Köster i inni 1992), a wody w których stężenie radu przekracza  $0,008 \text{ kBq/m}^3$  są traktowane jako wody o podwyższonej promieniotwórczości. Gans stwierdził, że w wodach powierzchniowych w Niemczech średnie stężenie radu wynosi  $0,004 \text{ kBq/m}^3$  (Gans i inni 1981). Taka sama wartość,  $0,004 \text{ kBq/m}^3$ , to według Wardaszki średnie stężenie radu w rzekach w Polsce (Wardaszko i inni 1996).

Na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego znajduje się obecnie około 35 kopalń węgla kamiennego. Odprowadzane są z nich do środowiska naturalnego znaczne ilości wód, których mineralizacja jest czasami większa niż zasolenie wody morskiej. Całkowita ilość soli zrzucanych wraz z wodami kopalnianymi do rzek wynosiła w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku kilka tysięcy ton dziennie (Rogoż, Posyłek 1991). Dominującymi jonami w tych wodach są  $\text{Cl}^-$  oraz  $\text{Na}^+$  o stężeniach czasem przekraczających odpowiednio 100 i 50 g/l. Ponadto wody te zawierają zazwyczaj pewne ilości innych jonów, przede wszystkim  $\text{Ca}^{2+}$  i  $\text{Mg}^{2+}$  (Rogoż i Posyłek 1991). Wody o podwyższonych stężeniach izotopów radu występują głównie w południowej i centralnej części GZW, gdzie pokłady węgla są przykryte grubą warstwą nieprzepuszczalnych utworów miocenów (Rózkowski 1984). Słone wody zrzucane ze śląskich kopalń węgla powodują poważne szkody w środowisku naturalnym. Jest to głównie efekt ich dużego zasolenia, ale dodatkowo, mogły wywoływać także promieniotwórcze skażenia środowiska jako że stężenie izotopów radu w tych wodach osiągało  $25 \text{ kBq/m}^3$  (Lebecka i inni 1991; Wysocka i inni 1995).

Badania przeprowadzone przez Tomzę i Lebecką (1981) wykazały, że stężenie radu w wodzie jest powiązane z ich mineralizacją. Zawartość soli w wodach kopalnianych wzrasta zazwyczaj z głębokością eksploatacji, dlatego wody o większych stężeniach radu są spotykane na większych głębokościach. Wyniki analiz pozwoliły na

wyróżnienie dwóch typów wód radowych, występujących w kopalniach węgla (Tomza i inni 1986a; Tomza i inni 1986b). Wody obu typów nie różnią się właściwie składem chemicznym poza pewnymi cechami szczególnymi. 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 bar i rad łatwo współstrącają się 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 nie wytrąca się on z tych wód.

Stwierdzone największe stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w wodach zrzutowych na terenie GZW wynosiło  $25 \text{ kBq/m}^3$  (Lebecka i inni 1991). Wody o podwyższonych stężeniach radu były odprowadzane na powierzchnię z dziesięciu na prawie siedemdziesiąt kopalń węgla w Polsce, a następnie zrzucane z osadników kopalnianych do małych strumieni i rzek, powodując ich skażenie. Wody radowe typu A były zrzucane z siedmiu kopalń. Całkowita aktywność  $^{226}\text{Ra}$  uwalnianego wraz z tymi wodami wynosiła na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku w przybliżeniu  $140 \text{ MBq}$  dziennie. Mimo faktu, że wody typu B były zrzucane jedynie z trzech kopalń węgla, to całkowity zrzut  $^{226}\text{Ra}$  był większy niż w przypadku wód typu A – i wynosił około  $300 \text{ MBq}$  dziennie (Wysocka i inni 1995). Równocześnie badania te wykazały, że niejednokrotnie odprowadzanie wód radowych z kopalń węgla powoduje rozległe skażenia małych cieków wodnych i większych rzek w rejonach ich zrzutu (Skubacz i inni 1990). Skażenia te są wywoływane zarówno przez izotopy radu, występujące w wodach w formie jonowej, jak i w postaci zawiesiny oraz osadzone na dnie cieków. Osady promieniotwórcze powstają przede wszystkim na skutek współstrącania radu i baru w postaci siarczanu radowo-barowego z wód radowych typu A (Lebecka i inni 1992). Jako że zjawisko to zachodzi częściowo w wyrobiskach podziemnych, proces ten powoduje też zmniejszenie całkowitej aktywności radu zrzucanego do rzek. Wytrącanie siarczanów radu i baru w wyrobiskach zachodzi czasami jako proces spontaniczny, a niekiedy jako rezultat zastosowania technologii (rozdz. 6) oczyszczenia wód kopalnianych z radu.

Stwierdzenie, że kopalnie węgla powodują promieniotwórcze skażenia środowiska, uzmysłowiło konieczność opracowania systemu monitoringu takich skażeń. System kontroli skażeń promieniotwórczych środowiska wokół kopalń został opracowany w Głównym Instytucie Górnictwa i wdrożony w 1986 roku. Od tego czasu stosują go wszystkie kopalnie węgla kamiennego w Polsce (MGiE 1986).

Elementami systemu są:

- kontrola stężeń izotopów radu w wodach odprowadzanych na powierzchnię przez kopalnie węgla, w osadnikach na powierzchni, w rzekach powyżej i poniżej miejsc zrzutów wód kopalnianych, a także w studniach, będących w zasięgu oddziaływania wód słonych z osadników i skażonych rzek;
- kontrola stężeń naturalnych izotopów promieniotwórczych w próbkach osadów z osadników wód słonych, w osadach dennych z cieków powierzchniowych, w odpadach lokowanych na hałdach, a także w glebach na terenach przylegających do skażonych cieków i rzek.

Wyrywkowo wykonywane są ponadto pomiary mocy dawki promieniowania gamma czy dawek gamma otrzymywanych przez mieszkańców przyległych terenów. Przeprowadzane są też pomiary stężeń radonu i jego produktów rozpadu na otwartym powietrzu i w mieszkaniach w sąsiedztwie terenów o podwyższonej promieniotwórczości naturalnej, spowodowanej działalnością górnictw.

Na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. w kopalniach węgla GZW rozpoczęto prace w celu ograniczenia skażenia promieniotwórczego środowiska naturalnego. W niektórych kopalniach udało się to wykonać w prosty sposób przez mieszanie różnych typów wód w zrobach ścian zawałowych (kopalnie „Chwałowice”, „Jankowice”, „Marcel”, „Wesoła”). W innych przypadkach było konieczne opracowanie i wdrożenie technologii oczyszczania wód z radu. Taką technologię wdrożono na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. w kopalniach „Krupiński” i „1-Maja” (Lebecka i inni 1993a). Technologię oczyszczania z radu wód typu B wdrożono w kopalni „Piaś”, na jednym z poziomów wydobywczych (Chałupnik i Wysocka 1999). Ukończono również prace nad wdrożeniem tej technologii w kopalni „Ziemowit”. Działania te pozwoliły na ograniczenie do czterech (z dziesięciu) liczby kopalń, z których były odprowadzane wody radowe do środowiska. Należy jednak pamiętać, że znaczna ilość radu została w latach ubiegłych zdeponowana w środowisku naturalnym i może stanowić zagrożenie dla ludności Śląska.

Udało się uzyskać także znaczące zmniejszenie całkowitej aktywności radu, jaki był odprowadzany z wodami kopalnianymi do środowiska naturalnego. W 2002 roku stwierdzono, że aktywność izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$ , zrzucanego ze słonymi wodami do rzek wynosiła w przybliżeniu około 120 MBq dziennie (50 GBq/rok), natomiast w przypadku  $^{228}\text{Ra}$  wartość ta wynosiła około 260 MBq/dzień (czyli 90 GBq na rok) (Chałupnik 2002a). Prawie 80%  $^{226}\text{Ra}$  pozostawało w wyrobiskach podziemnych w postaci osadów siarczanu radowo-barowego, natomiast w przypadku  $^{228}\text{Ra}$  udział ten był znacznie mniejszy i wynosił około 60%. Jest to zrozumiałe jako że  $^{228}\text{Ra}$  występuje przede wszystkim w wodach radowych typu B, które nie zawierają baru i nie wytrącają się z nich osady siarczanu radowo-barowego. Rad jest usuwany z takich wód przez sorpcję na osadach dennych w osadnikach kopalnianych i w rzekach lub też w następstwie oczyszczania tych wód z radu. Ze względu na ich ilość, wody słone tego typu wprowadzają znaczący ładunek radu do rzek i podwyższone stężenia radu mogą być nieraz obserwowane w rzekach wiele kilometrów poniżej punktów zrzutu wód kopalnianych (Wysocka i inni 1995). Dotyczy to przede wszystkim Wisły i rzek w jej dorzeczu; w dorzeczu Odry podwyższone stężenia radu zasadniczo nie występują (Wysocka i inni 1996; Chałupnik 2002a).

Obecnie są zamykane kolejne kopalnie, wydobywanie węgla zmniejsza się. Pozostają po nich osadniki powierzchniowe, w których są nagromadzone nieraz bardzo duże ilości osadów o podwyższonej promieniotwórczości. Ze względu na bardzo długi okres połowicznego zaniku radu  $^{226}\text{Ra}$  (~1600 lat) sposób rekultywacji tych terenów jest bardzo ważny. Istnieje możliwość wtórnego przedostawiania się radu z osadów, na przykład do wód gruntowych, co może stanowić przez bardzo długi okres źródło skażeń (Rajaretnam, Spitz 2000). Konieczne staje się więc dokładne zbadanie procesów przechodzenia izotopów radu z fazy stałej do ciekłej dla różnego typu osadów – po-

wstałych na skutek wytrącania się radu z barem w postaci siarczanów, czy też będących efektem adsorpcji radu na osadach dennych z wód bezbarowych. Problem ten jest tym bardziej ważny, że niektóre osadniki wód kopalnianych w niedługiej przyszłości mają być zlikwidowane. Ponadto, dotychczasowe badania wykazują, że przy zmianie zasolenia i składu chemicznego wód w ich otoczeniu, izotopy radu mogą być wymywane (Chałupnik 2000; 2005b), co może prowadzić do skażeń terenów przyległych do kopalnianych osadników wód dołowych.

## 1. CHARAKTERYSTYKA PRACY

Głównym celem pracy było przedstawienie stanu wiedzy na temat promieniotwórczości naturalnej wód kopalnianych kopalń węgla Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Zebrane dane są wynikiem prac badawczych prowadzonych w Laboratorium Radiometrii Głównego Instytutu Górnictwa, w którym autor pracuje od prawie 25 lat. Przedstawione w opracowaniu metody i wyniki badań są w dużej części osobistym wkładem i osiągnięciami autora w poznaniu promieniotwórczości naturalnej, a przede wszystkim izotopów radu, występujących w tych wodach.

W opracowaniu, w sposób usystematyzowany, przedstawiono zjawiska związane z naturalną promieniotwórczością wód kopalnianych. Opracowanie to jest pierwszym w kraju kompletnym opisem zachowania się radu, dopływającego do wyrobisk z wodami podziemnymi, a następnie odprowadzanego do środowiska naturalnego z wodami zrzutowymi. Opisano procesy związane z przechodzeniem radu z fazy stałej do wód w warstwie wodonośnej w zależności od chemizmu wody, jak i dalsze jego zachowanie w wyrobiskach podziemnych i na powierzchni. Przeanalizowano również wpływ wód radowych na skażenie środowiska naturalnego wokół kopalń, przede wszystkim wpływ na skażenie cieków wodnych. W kolejnej części opisano metody ograniczania i zapobiegania skażeniom środowiska, ze szczególnym uwzględnieniem metod oczyszczania wód kopalnianych z radu. Opracowanie zawiera także wyniki badań procesu wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych, który może prowadzić do rozprzestrzeniania się skażeń wokół osadników kopalnianych, szczególnie po ich rekultywacji. Uwzględniono problemy, jakie mogą pojawiać się podczas rekultywacji terenów górniczych.

Układ pracy jest następujący:

Rozdział 1 stanowi wprowadzenie i zawiera charakterystykę pracy.

W rozdziale 2 scharakteryzowano naturalne rodziny promieniotwórcze, występujące w środowisku naturalnym, jak również najważniejsze izotopy radu, jakie są spotykane w środowisku naturalnym.

W rozdział 3 podjęto próbę wyjaśnienia zjawiska występowania radu w wodach kopalnianych. Pierwszym etapem migracji radu z wodami kopalnianymi jest proces przechodzenia jego izotopów z fazy stałej do ciekłej, który zachodzi w warstwie wodonośnej. Autor podjął próbę wyjaśnienia, dlaczego słone wody w kopalniach GZW dzielą się na dwa typy różniące się stosunkiem stężeń izotopów radu ( $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ) oraz obecnością czy też brakiem jonów baru. Symulacja zmian stężenia izotopów radu w wodach słonych pozwoliła na wyciągnięcie wniosków, dotyczących dynamicznej równowagi radu między fazą stałą i ciekłą, jak też efektywnego współczynnika adsorpcji dla tego układu. Nieco zaskakujący okazał się czas osiągnięcia równowagi w analizowanym układzie, znacznie przekraczający okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ , czyli 1600 lat. Wynika z tego, że procesy radiochemiczne, zachodzące w warstwach wodonośnych, są wyjątkowo powolne. Izotopy radu ulegają w fazie ciekłej rozpadowi promieniotwórczemu, a takiego zjawiska nie obserwuje się w przypadku innych, stabilnych pierwiastków, występujących w wodach słonych. W związku z powyższym

badania procesów adsorpcji i desorpcji radu z wód kopalnianych mogą dać bardzo istotne i wartościowe informacje na temat oddziaływania wód na fazę stałą.

W rozdziale 3 zostały opisane także metody oznaczania radu w wodach. Autor wniósł swój wkład do rozwoju metod oznaczania radu w wodach kopalnianych przez opracowanie metody równoczesnego pomiaru stężenia izotopów radu w wodzie za pomocą techniki ciekłych scyntylatorów, poprzedzonej chemiczną separacją radu z nośnikiem barowym. Pozwala to na oznaczanie stężeń radu w wodach słonych. Metoda ta umożliwia jednoczesne oznaczenie  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  oraz dodatkowo  $^{210}\text{Pb}$ . Autor przeprowadził porównanie różnych metod oznaczania radu w wodach kopalnianych. Badania porównawcze wykazały, że ze względu na mineralizację wód oraz obecność baru w części z nich, właśnie metoda ciekłych scyntylatorów daje najbardziej wiarygodne i powtarzalne wyniki.

W rozdziale 4 została przedstawiona ocena skażeń środowiska, powodowanych przez kopalnie węgla na Śląsku. W rozdziale tym podano także bilans całkowitej aktywności izotopów radu, trafiających z wodami kopalnianymi do osadników powierzchniowych, a stamtąd do rzek. Należy podkreślić, że zachowanie się izotopów radu w środowisku zależy od typu wód radowych. W rozdziale tym przedstawiono te zjawiska na przykładzie dwóch osadników wód dołowych – osadnika Rontok Duży (kopalnia „Silesia”), do którego są odprowadzane wody radowe typu A (barowo-radowe) oraz osadnika Bojszowy (kopalnie „Piast” i „Czeczott”), do którego trafiały wody typu B (radowo-siarczanowe). Osadniki te należą do największych osadników kopalnianych na Śląsku. Wyniki bilansu radu w tych dwóch osadnikach powierzchniowych wykazują różne zachowania radu w wodach odprowadzanych na powierzchnię. Inny jest stopień wytrącania radu z wód w osadniku w zależności od tego, czy towarzyszy mu bar. Powoduje to wyraźne różnice stężeń radu w osadach dennych osadników kopalnianych i cieków wodnych.

Rozdział 5 zawiera opis metod ograniczania skażeń powierzchni, przede wszystkim przez zastosowanie metod oczyszczania wód kopalnianych z radu. Prace nad metodami oczyszczania wód kopalnianych z radu są prowadzone w Laboratorium Radiometrii od końca lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku. Autor ma znaczący udział w badaniach i w przemysłowym wdrażaniu metod oczyszczania. Jest także współautorem patentu na technologię oczyszczania z radu wód typu B. Od połowy lat dziewięćdziesiątych XX w. kieruje pracami związanymi z technikami oczyszczania wód z radu, a w tym wdrożeniem metody oczyszczania w kopalni „Piast”. Metoda ta uzyskała nagrodę Ministra Środowiska. Obecnie trwają prace nad przygotowaniem wdrożenia metody oczyszczania z radu wód dołowych w kopalni „Ziemowit”. W rozdziale 5 przedstawiono także problem skażeń radem produktów odsalania wód kopalnianych i ich związek z stosowaniem metod oczyszczania wód kopalnianych z radu.

Kolejny rozdział dotyczy niektórych aspektów rekultywacji terenów górniczych skażonych naturalnymi izotopami promieniotwórczymi, głównie izotopami radu. Opisano w nim badania procesów wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych, przedstawiono metodykę i wyniki doświadczeń, prowadzonych przez autora. Jak wspomniano zmniejsza się wydobywanie węgla i zamykane są kolejne kopalnie, po których pozostają osadniki powierzchniowe, w których nagromadzone są nieraz bardzo

duże ilości osadów o podwyższonej promieniotwórczości. Problem wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych jest słabo rozpoznany, a może mieć duży wpływ na skażenia terenów wokół osadników ze względu na długi okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ . Badania wykazały, że efekt wtórnego wymywania osadów, powstałych z wód niezawierających baru, może być istotnym czynnikiem skażeń środowiska. Z kolei w przypadku osadów, powstałych z wód barowych, efekty wymywania radu są niewielkie.

Ważnym zagadnieniem jest także ekshalacja radonu z osadów w osadnikach powierzchniowych, która może znacząco wpływać na możliwości ich zagospodarowywania. Zagadnienia, dotyczące rekultywacji terenów pogórnich, szczególnie osadników kopalnianych, w których zalegają osady o podwyższonej promieniotwórczości, nie były do tej pory badane na szerszą skalę. Jednak dotychczasowe wyniki wskazują, że problematykę tę należy potraktować poważnie i konieczne jest podjęcie takich badań.

W ostatnim rozdziale opracowania zawarto wnioski dotyczące opisanych w pracy wyników badań. Przedstawione zostały w nim zasugerowane przez autora kierunki dalszych prac badawczych.

Należy podkreślić, że pisząc tę monografię autor bazował przede wszystkim na pracach własnych oraz wspólnych, wykonanych z innymi pracownikami Laboratorium Radiometrii Głównego Instytutu Górnictwa. Spis materiałów źródłowych zawiera nie tylko publikacje z zakresu promieniotwórczości naturalnej, występującej w kopalniach i środowisku naturalnym, ale także z innych dziedzin, powiązanych z tymi zjawiskami.

## 2. IZOTOPY RADU – NATURALNE IZOTOPY PROMIENIOTWÓRCZE

Materia, z której została uformowana Ziemia około 4–5 miliardów lat temu, oprócz atomów trwałych pierwiastków, zawierała znaczną liczbę niestabilnych izotopów. Większość z nich, w miarę upływu czasu, uległa całkowitemu rozpadowi promieniotwórczemu, tworząc atomy pierwiastków stabilnych. Jednak te, których okres połowicznego rozpadu jest wystarczająco długi, porównywalny z wiekiem Ziemi, ciągle są obecne w jej strukturze. Znanych jest około 50 takich izotopów promieniotwórczych. Określa się je mianem pierwotnych izotopów promieniotwórczych. Są one źródłem promieniotwórczości naturalnej.

Ze względu na właściwości, pierwotne izotopy promieniotwórcze można podzielić na dwie grupy:

- Izotopy występujące pojedynczo i rozpadające się bezpośrednio na izotopy stabilne.
- Izotopy występujące w szeregach promieniotwórczych, tj. rozpadające się na stabilne izotopy, przez pewną liczbę kolejnych rozpadów promieniotwórczych, znacząco różniące się okresami połowicznego rozpadu. Istnienie szeregów promieniotwórczych prowadzi do tego, że w środowisku naturalnym obecne są izotopy o znacznie krótszych okresach połowicznego zaniku od izotopu macierzystego, będące z nim w równowadze promieniotwórczej.

### 2.1. Izotopy tworzące szeregi promieniotwórcze

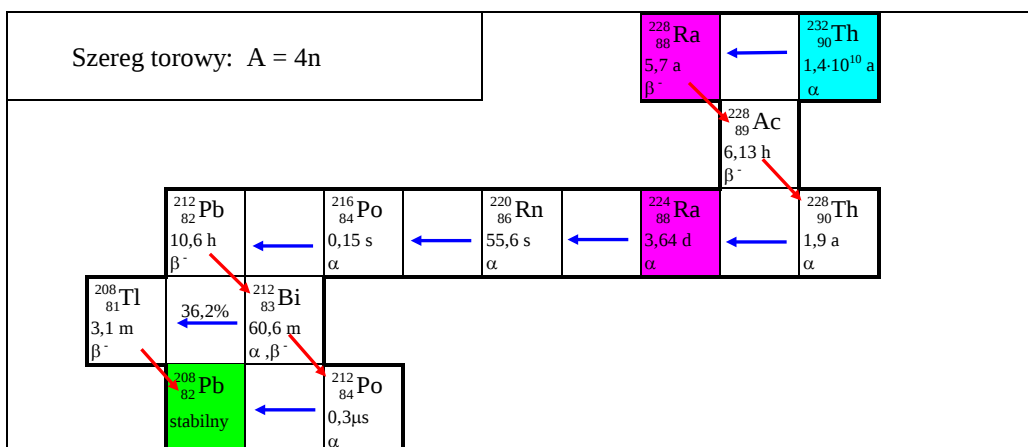
Niektóre izotopy promieniotwórcze są ze sobą powiązane w taki sposób, że przemiana promieniotwórcza jednego z nich prowadzi do szeregu przemian, w wyniku których tworzą się coraz to inne izotopy. Ta grupa izotopów, to izotopy promieniotwórcze różnych pierwiastków, wchodzące w skład szeregów promieniotwórczych. Promieniotwórcze pierwiastki, które najpowszechniej występują w skorupie ziemskiej, to uran i tor. Ich izotopy –  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  oraz  $^{232}\text{Th}$  – są izotopami macierzystymi naturalnych szeregów promieniotwórczych.

W przypadku szeregów promieniotwórczych obserwuje się zjawisko tzw. rozpadu sukcesywnego. Polega ono na tym, że jądra powstające w wyniku przemian promieniotwórczych są w dalszym ciągu nietrwałe i ponownie rozpadają się. Kolejno powstające atomy tworzą szereg wzajemnie powiązanych izotopów promieniotwórczych różnych pierwiastków. Związane w ten sposób izotopy pogrupowano w cztery szeregi. Każdy z nich kończy trwały izotop, nieulegający dalszym przemianom. Przynależność danego izotopu do promieniotwórczego szeregu możemy stwierdzić na podstawie jego liczby masowej. W czasie rozpadu promieniotwórczego masa jądra zmienia się tylko w wyniku emisji cząstki  $\alpha$ , dlatego wszystkie izotopy należące do danego szeregu mają liczby masowe różniące się między sobą o 4, co można przedstawić zależnością

$$A = 4n + m$$

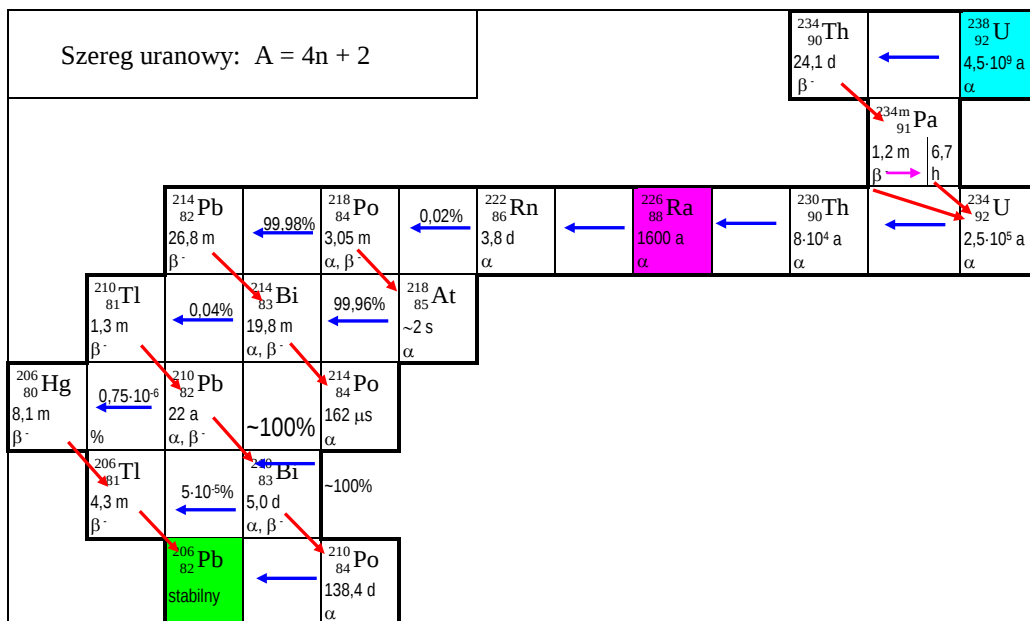
gdzie  $n$  jest liczbą całkowitą, a  $m$  jest współczynnikiem, który może przyjmować wartości 0, 1, 2, 3 i charakteryzuje dany szereg promieniotwórczy. Odpowiednio do wartości  $m$  występują cztery szeregi promieniotwórcze: torowy ( $m = 0$ ), neptunowy ( $m = 1$ ), uranowy ( $m = 2$ ) i aktynowy ( $m = 3$ ):

- Szereg torowy ( $A = 4n$ ). Okres połowicznego zaniku najdłużej żyjącego izotopu  $^{232}_{90}\text{Th}$  wynosi  $1,41 \cdot 10^{10}$  lat. Szereg ten zamyka stabilny izotop ołowiu  $^{208}_{82}\text{Pb}$ .
- Szereg neptunowy ( $A = 4n+1$ ). Okres połowicznego zaniku najdłużej żyjącego izotopu  $^{237}_{93}\text{Np}$  wynosi  $2,14 \cdot 10^6$  lat. Szereg zamyka stabilny izotop bizmutu  $^{209}_{83}\text{Bi}$ . Ze względu na krótki okres połowicznego zaniku neptunu, szereg ten w przyrodzie obecnie nie występuje.
- Szereg uranowy ( $A = 4n+2$ ) z najdłużej żyjącym izotopem  $^{238}_{92}\text{U}$  o okresie połowicznego zaniku  $4,47 \cdot 10^9$  lat. Szereg zamyka stabilny izotop ołowiu  $^{206}_{82}\text{Pb}$ .
- Szereg aktynowy ( $A = 4n+3$ ). Okres połowicznego zaniku najdłużej żyjącego izotopu  $^{235}_{92}\text{U}$  wynosi  $7,13 \cdot 10^8$  lat. Szereg zamyka trwały izotop ołowiu  $^{207}_{82}\text{Pb}$ .



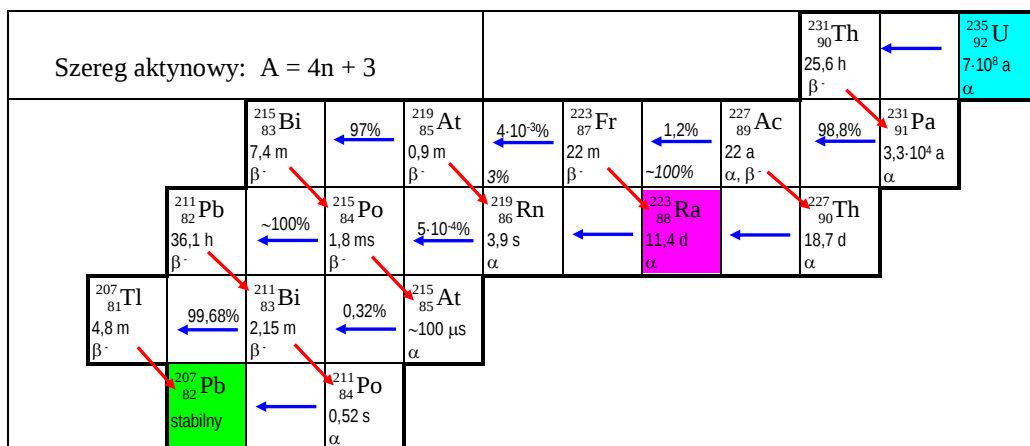
Rys. 1. Schemat przemian promieniotwórczych w szeregu torowym

Fig. 1. The decay of radionuclides in the thorium chain



Rys. 2. Schemat przemian promieniotwórczych w szeregu uranowym

Fig. 2. The decay of radionuclides in the uranium chain



Rys. 3. Schemat przemian promieniotwórczych w szeregu aktynowym

Fig. 3. The decay of radionuclides in the actinium chain

Wielkością charakterystyczną nietrwałych izotopów jest ich okres połowicznego zaniku; jest to czas, w którym liczba rozpadających się jąder zmniejsza się do połowy swojej wartości początkowej. Ze względu na krótki okres połowicznego zaniku neptunu w porównaniu z wiekiem ziemi, ocenianym na 4,5 mld lat, izotopy z szeregu neptunowego nie występują obecnie w sposób naturalny w skorupie ziemskiej. Wszystkie pozostałe szeregi promieniotwórcze generują nieustannie izotopy promieniotwórcze, będące ich elementami. Schematy przemian zachodzących w tych szeregach promieniotwórczych zostały przedstawione na rysunkach 1, 2 i 3 (za Skubacz 2005).

Średnie zawartości pierwiastków i ich promieniotwórczych izotopów wchodzących w skład szeregów uranowego i torowego w gruncie, według danych UNSCEAR (1982), wynoszą po około 25 Bq/kg. Obserwowane zakresy stężeń w gruncie wynoszą odpowiednio dla szeregu uranowego i torowego: 10–50 i 7–50 Bq/kg.

W skład szeregów promieniotwórczych wchodzą izotopy różnych pierwiastków, charakteryzujące się odmiennymi właściwościami chemicznymi, dlatego czasem trudno jest mówić o globalnej średniej zawartości izotopów promieniotwórczych. Zachodzące w skorupie ziemskiej procesy geologiczne i hydrologiczne prowadzą do znacznego zróżnicowania występowania poszczególnych radionuklidów. Dodatkowo odmiennie właściwości chemiczne i fizyczne poszczególnych pierwiastków powodują naruszenie stanu równowagi promieniotwórczej między poszczególnymi elementami szeregów. Dotyczy to przede wszystkim izotopów radonu, ale także radu, który w pewnych, szczególnych warunkach jest mobilny w środowisku wodnym (Bogoiavlenski 1928).

## 2.2. Izotopy radu

Rad ( $^{226}\text{Ra}$ ) został odkryty w 1898 roku przez Marię Skłodowską-Curie, wkrótce po odkryciu polonu. Nowy pierwiastek został nazwany radem od łacińskiego *radius* (promień). W warunkach równowagi promieniotwórczej w 1 g uranu naturalnego występuje  $3,4 \cdot 10^{-7}$  g  $^{226}\text{Ra}$ . Szacuje się, że całkowita zawartość  $^{226}\text{Ra}$  w skorupie ziemskiej wynosi około  $2 \cdot 10^{10}$  kg, a w oceanach w przybliżeniu  $2 \cdot 10^7$  kg (Niesmiejjanow 1975).

Rad jest srebrzystobiałym metalem o temperaturze topnienia  $960^\circ\text{C}$  i temperaturze wrzenia  $1140^\circ\text{C}$ . Gęstość radu wynosi około  $5 \text{ g/cm}^3$  (Poradnik fizykochemiczny 1974). Jest on pierwiastkiem II grupy układu okresowego, w związku z tym ma tylko jeden stopień utlenienia +2. Pod względem chemicznym rad jest podobny do baru i większość jego soli jest izomorficzna z solami baru, lecz jest bardziej od niego aktywny. Rozpuszczalnymi w wodzie solami radu są:  $\text{RaCl}_2$ ,  $\text{RaBr}_2$ ,  $\text{RaI}_2$ ,  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  i  $\text{RaS}$ . Do trudno rozpuszczalnych czy nierozpuszczalnych w wodzie soli radu zaliczyć należy:  $\text{RaSO}_4$ ,  $\text{RaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ra}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{RaCrO}_4$ ,  $\text{RaBeF}_4$  czy  $\text{RaF}_2$ . Rad tworzy także związki kompleksowe z kwasami – cytrynowym, mlekowym i winowym.

W skład każdej z rodzin promieniotwórczych wchodzi przynajmniej jeden izotop radu. Różnią się one znacząco okresami połowicznego zaniku – od około 1600 lat w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  z szeregu uranowego do 3,6 dnia dla  $^{224}\text{Ra}$ , występującego w szeregu torowym. W poszczególnych rodzinach promieniotwórczych występują następujące izotopy radu:

- Szereg uranowy –  $^{226}\text{Ra}$ , najbardziej długożyciowy z izotopów radu, jego okres połowicznego zaniku to 1600 lat, emituje promieniowanie alfa.
- Szereg torowy – w nim występują dwa izotopy radu:  $^{228}\text{Ra}$ , o okresie połowicznego zaniku 5,7 lat, emitujący promieniowania beta oraz emitujący promieniowanie alfa  $^{224}\text{Ra}$ , którego okres połowicznego zaniku wynosi 3,64 dnia.
- Szereg aktynowy – izotop  $^{223}\text{Ra}$  o okresie połowicznego zaniku 11,4 dnia, rozpadający się z emisją cząstki alfa.

Ze względu na fakt, że  $^{224}\text{Ra}$  i  $^{223}\text{Ra}$  mają niezbyt długie okresy połowicznego zaniku, a izotop macierzysty  $^{223}\text{Ra}$  czyli  $^{235}\text{U}$  ma znacznie mniejszą abundancję od  $^{238}\text{U}$ , w dalszych rozważaniach koncentrowano się tylko na dwóch izotopach radu. Izotopy te,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ , mają na tyle długie okresy połowicznego zaniku, że mogą powodować skażenia środowiska o znaczącym zakresie czasowym.

### 3. WODY RADOWE W KOPALNIACH

#### 3.1. Występowanie wód słonych w utworach karbonu (Rózkowski 2002)

Górnośląskie Zagłębie Węglowe (GZW) jest dużą strukturą geologiczną, o powierzchni około 7500 km<sup>2</sup>. Jest ono położone w zasięgu zapadliska górnośląskiego, stanowiącego basen sedymentacyjny o dużej miąższości osadów (Kotas 1982). Basen ten jest wielopiętrową strukturą hydrogeologiczną, w której warstwy wodonośne występują w utworach od kambryjskich do czwartorzędowych. W warstwach wodonośnych jest widoczna strefowość hydrochemiczna i hydrodynamiczna, a badania składu chemicznego solanek zostały wykonane do głębokości 3000 metrów. W rejonie GZW są obserwowane zmiany antropogeniczne naturalnych solanek pod wpływem eksploatacji górniczej.

W ujęciu Rózkowskiego (1984; 1991) jednostka hydrogeologiczna basenu górnośląskiego jest lokalnym regionem, zwanym regionem górnośląskim. Region ten można podzielić na dwa subregiony: północno-wschodni oraz południowo-zachodni, różniące się budową geologiczną, a tym samym warunkami zasilania pięter wodonośnych.

Podobnie, jak w innych basenach sedymentacyjnych, tak i w GZW występuje zjawisko strefowości hydrochemicznej, która charakteryzuje się zmianą mineralizacji oraz składu chemicznego wód podziemnych (Rózkowski, Wilk 1982). Podział GZW na strefy hydrochemiczne jest związany z występowaniem dwóch typów wód o różnej genezie (Pluta i inni 1993). Występują na tym terenie wody infiltracyjne oraz wody reliktowe, a między strefami ich występowania istnieje strefa przejściowa, powstała na skutek ich mieszania. Zdaniem Rózkowskiego (2000) w GZW istnieje wyraźna korelacja mineralizacji i stężenia jonów chlorkowych w wodach słonych z głębokością ich występowania. W rejonie tym występują też anomalie w mineralizacji wód, spowodowane przez zaburzenia geogeniczne i antropogeniczne. Największa dodatnia naturalna anomalia hydrogeologiczna jest związana z występowaniem złoża soli w rowie Zawady, a działalność górnicza na terenie GZW powoduje często stopniowe wysładzanie wód (Rózkowski 2002), co częściowo jest spowodowane infiltracją wód powierzchniowych a częściowo wpływem wód technologicznych.

Skład chemiczny solanek w utworach trzeciorzędowych i karbońskich GZW można określić jako Cl-Na lub Cl-Na-Ca. Całkowita mineralizacja solanek karbońskich może osiągać nawet 370 g/l, a pH zmienia się w zakresie od 6,0 do 10,2, przy średniej wartości 6,55 (Rózkowski 2002). Solanki tego typu charakteryzują się podwyższonymi zawartościami izotopów radu, których stężenia są skorelowane przede wszystkim z całkowitą mineralizacją solanek, a ponadto zależą znacząco od obecności w wodach jonów baru (Tomza, Lebecka 1981). Największe zmierzone stężenie <sup>226</sup>Ra w solankach kopalnianych na terenie GZW wynosiło około 390 kBq/m<sup>3</sup> (Lebecka i inni 1991).

Podstawowymi procesami kształtującymi skład chemiczny i mineralizację solanek jest wymiana jonowa ze skałami, tworzącymi warstwy wodonośne (w wyniku czego zwiększa się zawartość jonów wapnia i magnezu, a także radu) oraz ultrafiltracja, powodująca wzrost mineralizacji. W solankach obserwuje się zjawisko wzrostu

stężeń jonów Na, K, Ca, Mg i Cl wraz z głębokością, przy małych stężeniach jonów siarczanowych i wodorowęglanowych, stąd generalny wzrost mineralizacji wód w starszych piętrach wodonośnych. Wraz z wzrostem głębokości występowania solanek maleje też wskaźnik siarczanowości, co wskazuje na wzrost redukcyjności środowiska. Tym samym łatwiejsze jest przechodzenie izotopów radu do solanek, gdyż jego mobilność w strefach utleniania jest niewielka, a ulega zwiększeniu w strefach redukcyjnych (odwrotnie niż w przypadku uranu (Pluta 1988b)).

### **3.2. Procesy kształtujące naturalną promieniotwórczość wód kopalnianych – przechodzenie radu z fazy stałej do ciekłej**

Pierwszym etapem migracji radu z wodami kopalnianymi jest proces przechodzenia jego izotopów z fazy stałej do ciekłej, który zachodzi w warstwie wodonośnej. Autor podjął próbę analizy, dlaczego słone wody w kopalniach GZW można podzielić na dwa typy o różnym stosunku stężeń izotopów radu ( $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ), co jest powiązane z obecnością czy też brakiem w tych wodach jonów baru (Chałupnik 2004a, 2005b). Wody takie nie wykazują innych znaczących różnic w składzie chemicznym (tabl. 1). Wody kopalniane typu B, niezawierające jonów baru, charakteryzują się znacząco mniejszymi stężeniami izotopów radu od wód, w których jony baru występują.

Autor wykonał symulacje, w celu ustalenia, jakie czynniki mają wpływ na zmiany stężeń radu w wodach, występujących w skałach karbońskich. Stwierdził, że nie ma prostej korelacji między stężeniem radu w wodach a szybkością przechodzenia radu z fazy stałej do ciekłej, co jest spowodowane przede wszystkim odrzutem jąder radu przy ich powstawaniu wskutek rozpadów alfa izotopów toru. Autor natomiast stwierdził, że szybkość wtórnej adsorpcji radu na powierzchni fazy stałej w warstwie wodonośnej ma znaczący wpływ na stężenie radu w fazie ciekłej.

Należy podkreślić, że występowanie podwyższonych stężeń radu w wodach kopalnianych, czy nawet gruntowych, nie ma zazwyczaj żadnego związku z podwyższonymi stężeniami uranu czy toru w skałach, tworzących warstwę wodonośną czy w ich sąsiedztwie (de Jezus 1984). Można zjawisko to wiązać z podwyższoną mineralizacją wód (Kraemer i inni 1984; Dickson 1985; Cowart 1981; Gascoyne 1989; Sturchio 2001), a zwłaszcza z obecnością baru (Martin, Akber 1999; Langmuir, Riese 1985), jak również częściowo ze zwiększoną stabilnością nieorganicznych kompleksów radu w słonych wodach (Hammond i inni 1988). Dodatkowo, mały potencjał utleniania wód słonych znacząco zmniejsza możliwość wtórnej adsorpcji radu na osadach tlenków manganu czy wodorotlenków żelaza, które w takich warunkach nie mogą się tworzyć (Herczeg i inni 1988). Osady te znane są z łatwości adsorbowania izotopów radu (Moore, Reid 1973).

Należy także pamiętać, że okres połowicznego zaniku  $^{228}\text{Ra}$  to jedynie 5,7 lat. Uzasadnia to wniosek, że przechodzenie tego izotopu radu do wód zachodziło w okresie co najwyżej kilkunastu czy kilkudziesięciu lat do dzisiaj. Nie można wykorzystywać tego zjawiska do prób interpretacji pochodzenia słonych wód kopalnianych (Pluta 1988a; Pluta, Zuber 1989).

Regularne badania promieniotwórczości naturalnej w kopalniach rozpoczęli w latach siedemdziesiątych XX w. Tomza i Lebecka (Jureczko i inni 1974; Tomza, Lebecka 1981). Są one kontynuowane do dzisiaj w Laboratorium Radiometrii GIG i wykazały występowanie w kopalniach wód radowych i wytrącających się z nich osadów o podwyższonej promieniotwórczości. Badania te stanowią poparcie tezy, że „mineralizacja uranowa”, o której pisał Saldan, to prawdopodobnie osady siarczanów baru i radu. Dotychczasowe badania nie wykazały bowiem podwyższonych stężeń uranu w węglach czy skałach towarzyszących (Michalik i inni 1986; Wysocka, Skowronek 1990), czy w wodach słonych kopalń GZW (Pluta 1988b). Podobnie przedstawia się ten problem w Zagłębiu Rudy, gdzie Gans (Gans i inni 1981) odkrył takie samo zjawisko jeszcze w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. 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, na przykład w kopalniach węgla w Wielkiej Brytanii (Younger 1994) czy Kanadzie (Martel i inni 2001), a nawet w kopalni diamentów w Rosji (Kipko i inni 1994). Zgodnie z naszymi doświadczeniami jest to skorelowane z podwyższonym stężeniem baru lub strontu, więc w wodach takich z pewnością występują zwiększone stężenia radu (Lebecka i inni 1991). W USA, Rumunii, Ukrainie czy Norwegii znaleziono bardzo duże stężenia radu w solankach, towarzyszących złożom ropy naftowej i gazu ziemnego (Gott, Hill 1953; Tanner 1964; Peic i inni 1996; Gucalo 1964; Lemie, Gascoyne 1987; Gafvert, Sidhu 2003; Ghose 2002). Te odkrycia zaprzeczają wcześniejszym opisom rejonu GZW jako „anomalii radiohydrogeologicznej” (Tomza, Lebecka 1981). Potwierdzają natomiast, że zjawisko występowania słonych wód o podwyższonych stężeniach radu jest powszechne w przypadkach, gdy między powierzchnią a eksploatowanym złożem znajduje się warstwa nieprzepuszczalna (Tomza, Lebecka 1981; Klessa 2001). Spowodowane jest to faktem, że do wyrobisk nie dopływają wody powierzchniowe, a jedynie stare wody podziemne o dużej mineralizacji.

W Brazylii Paschoa, Nobrega (1981) oraz inni badacze w USA (Humphreys 1987), Belgii (Paridaens, Vanmarcke 2002) i Holandii (Koster i inni 1992) opisywali występowanie podwyższonych stężeń radu w wodach odpadowych z zakładów przeróbki fosforytów. Powszechnie znane są informacje o występowaniu radu w wodach odprowadzanych z kopalń uranu i ściekach z zakładów przeróbki rudy uranowej. W tych przypadkach rad pojawia się jednak w wodach przede wszystkim na skutek procesów technologicznych.

W tablicy 1 podano przykładowe wyniki analiz chemicznych dwóch różnych wód kopalnianych – typu A i typu B – z dwóch kopalń górnośląskich. Wynika z niej, że wody te nie różnią się znacząco zawartością podstawowych składników chemicznych, poza obecnością czy brakiem baru i jonów siarczanowych. Druga wyraźna różnica, to stosunek stężenia izotopów radu w tych wodach. W wodach typu A więcej jest  $^{226}\text{Ra}$ , a mniej  $^{228}\text{Ra}$  – stosunek aktywności obu izotopów wynosi typowo około 2:1. W wodach typu B sytuacja jest dokładnie odwrotna – stosunek stężenia  $^{226}\text{Ra}$  do  $^{228}\text{Ra}$  wynosi około 1:2, a czasem nawet 1:3. Poniżej przedstawiono próbę analizy przyczyn takich znaczących różnic.

**Tablica 1.** Porównanie składu chemicznego wód typu A i B

| Wyszczególnienie                                      | Wody kopalniane |             |
|-------------------------------------------------------|-----------------|-------------|
|                                                       | typu A          | typu B      |
| Przewodnictwo, $\mu\text{S}/\text{cm}$                | 151 000         | 91 100      |
| pH                                                    | 7,25            | 7,53        |
| TDS w temp. 378K, $\text{mg}/\text{l}$                | 124 370         | 85 340      |
| Zawartość $^{226}\text{Ra}$ , $\text{kBq}/\text{m}^3$ | <b>62,76</b>    | <b>3,45</b> |
| Zawartość $^{228}\text{Ra}$ , $\text{kBq}/\text{m}^3$ | <b>34,67</b>    | <b>5,10</b> |
| Zawartość kationów:                                   |                 |             |
| $\text{Ca}^{2+}$ $\text{mg}/\text{l}$                 | 6500            | 1840        |
| $\text{Mg}^{2+}$ $\text{mg}/\text{l}$                 | 3750            | 1980        |
| $\text{Na}^+$ $\text{mg}/\text{l}$                    | 34 710          | 28 050      |
| $\text{K}^+$ $\text{mg}/\text{l}$                     | 299             | 268         |
| $\text{Fe}$ $\text{mg}/\text{l}$                      | <0,05           | <0,05       |
| $\text{Mn}^{2+}$ $\text{mg}/\text{l}$                 | <0,05           | <0,05       |
| $\text{Ba}^{2+}$ $\text{mg}/\text{l}$                 | 1480            | —           |
| całkowita $\text{mg}/\text{l}$                        | 46 740          | 32140       |
| Zawartość anionów:                                    |                 |             |
| $\text{Cl}^-$ $\text{mg}/\text{l}$                    | 77 350          | 50 830      |
| $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{mg}/\text{l}$               | <0,1            | 2140        |
| $\text{HCO}_3^-$ $\text{mg}/\text{l}$                 | 24,4            | 67,1        |
| $\text{SiO}_4^{4-}$ $\text{mg}/\text{l}$              | 2,00            | 3,45        |
| $\text{Br}^-$ $\text{mg}/\text{l}$                    | 241             | 155         |
| $\text{J}^-$ $\text{mg}/\text{l}$                     | 10,90           | 11,20       |
| całkowita $\text{mg}/\text{l}$                        | 77 630          | 53 200      |

### 3.2.1. Przechodzenie radu do fazy ciekłej i jego migracja z wodami

Problem migracji radu z wodami gruntowymi był przedmiotem studiów wielu naukowców (Asikainen 1981; Davidson, Dickson 1986; Moise i inni 2000; Benes 1990). Jedną z ważniejszych prac były badania Krishnaswamiego (Krishnaswami i inni 1982a), dotyczące określenia stosunku adsorpcji/desorpcji dla radu oraz czynników opóźniających jego migrację w glebie.

Proces przechodzenia radu do wód gruntowych czy podziemnych składa się zasadniczo z trzech faz (Starik 1964):

- przechodzenie radu z matrycy krystalicznej do kapilar czy porów w minerale, co jest spowodowane energią odrzutu przy rozpadzie jądra macierzystego, czyli  $^{230}\text{Th}$  w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{232}\text{Th}$  w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ ,
- 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.

Najprostszy model migracji radu zakłada równowagę między radem zaadsorbowanym na powierzchni fazy stałej i w roztworze (Frissel, Köster 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

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (1)$$

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 (Dickson 1990), definiowanej jako

$$V_{Ra} = \frac{V_{H20}}{1 + \frac{\rho K_d}{\Theta}} \quad (2)$$

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; zawadnienia warstwy wodonośnej  $\Theta = 0,2$  (20%) oraz prędkości przepływu wody przez warstwę  $V_{H20} = 2$  m/rok pozwala na oszacowanie prędkości migracji radu

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

Zakładając, że proces ten zachodził przez czas odpowiadający okresowi połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ , czyli około 1600 lat – wówczas odległość, na jaką może migrować rad w tym czasie, wynosi w przybliżeniu 50 m. Jeżeli prędkość przepływu wody w warstwie wodonośnej jest mniejsza oraz mniejsze jest stężenie radu w wodzie, wówczas zasięg migracji w czasie odpowiadającym okresowi połowicznego zaniku jest jeszcze mniejszy. Okres połowicznego zaniku  $^{228}\text{Ra}$  wynosi jedynie 5,7 lat, stąd odległość migracji tego izotopu wynosi, w czasie odpowiadającym jego okresowi połowicznego zaniku, jedynie około 25 cm.

W rzeczywistości problem migracji radu jest bardziej złożony. Wiele różnych danych potwierdza (Nathwani i Phillips 1979), że wartość  $K_d$  jest zależna od stężeń innych jonów w fazie ciekłej, co czyni ją raczej bezużyteczną dla rozważań problemów migracji radu ze słonymi wodami.

Kolejna z teorii migracji została opracowana z wykorzystaniem pojęcia zdolności wymiany kationów (*cation exchange capacity* – CEC). Kationy zgodnie z tą teorią współzawodniczą o ograniczoną i stałą liczbę centrów adsorpcji, określoną jako CEC

(Dickson 1990). Przy założeniu, że w wymianie jonowej uczestniczy jedna para jonów, na przykład rad i sól, równanie takie wygląda następująco

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

gdzie:

$K_{Ra,Na}$  – stała wymiany dla reakcji wymiany sól–rad,

sol, ads – oznaczają odpowiednio stężenie w roztworze i fazie stałej.

Problem staje się znacznie bardziej skomplikowany, gdy w reakcji wymiany bierze udział więcej grup kationów. Rozwiązanie układu równań (3), o liczbie niewiadomych większej niż dwie, musi być już wykonane numerycznie (Frissel, Reiniger 1974). Także to podejście ma swoje ograniczenia – współczynniki wymiany zależą od całkowitego stężenia kationów, jak i od składu mieszaniny. W słonych wodach kopalnianych występuje zazwyczaj znacznie więcej kationów (tabl. 1), z których największe znaczenie ma bar.

Bar ma podstawowe znaczenia dla wielkości stężeń radu i jego zachowania się w wodach kopalnianych (Jerez Vegueria i inni 2002). Problem dwóch typów wód radowych, to raczej problem obecności czy braku baru w tych wodach. Należy go analizować przede wszystkim pod kątem procesów przechodzenia baru do wód o dużej mineralizacji. Z literatury wiadomo, że bar jest stosunkowo łatwo rozpuszczany przez roztwory hydrotermalne (Koschinsky i inni 2002), można zatem przypuszczać, że słone wody kopalniane, zawierające bar, są przynajmniej częściowo wodami hydrotermalnymi. Na przykład Krishnaswami i Turekian (1982b) w roztworach hydrotermalnych i w bazaltach w rejonie Galapagos stwierdzili podobne stosunki zawartości  $^{226}Ra/Ba$ . Podobne stosunki wartości tych stężeń zmierzili także w roztworach pochodzenia hydrotermalnego w innych regionach wulkanicznych. Jest oczywiste, że mechanizm przechodzenia baru do roztworów wodnych nie jest identyczny, jak proces przechodzenia radu. Przede wszystkim dlatego, że rad ulega ciągłemu rozpadowi i bez ciągłego dostarczania do roztworu z fazy stałej nie byłby w nim obecny. Ale także dlatego, że iloczyn rozpuszczalności związków radu (np. siarczanu) jest o dwa rzędy wielkości mniejszy niż tych samych związków baru i przechodzenie radu do wody na skutek rozpuszczania minerałów jest bardzo mało prawdopodobne.

### 3.2.2. Kinetyka wymiany jonowej radu

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

- dla fazy ciekłej

$$N_{od} + k_2 N_s = \lambda N_w + k_1 N_w \quad (4)$$

- dla fazy stałej

$$k_1 N_w = \lambda N_s + k_2 N_s \quad (5)$$

gdzie  $N_{od}$  jest szybkością dostarczania radu do roztworu na skutek odrzutu,  $k_1$  – stałą adsorpcji, a  $k_2$  – stałą desorpcji.

Lewa strona równania (4) opisuje, ile atomów radu pojawia się w wodzie na skutek odrzutu ( $N_{od}$ ) i desorpcji z powierzchni fazy stałej ( $k_2 N_s$ ). W stanie równowagi liczba atomów pojawiających się w wodzie musi być równa liczbie atomów usuwanych na skutek rozpadu ( $\lambda N_w$ ) oraz adsorpcji na powierzchni fazy stałej ( $k_1 N_w$ ).

Lewa strona równanie (5) przedstawia, ile atomów radu jest adsorbowanych na powierzchni fazy stałej ( $k_1 N_w$ ) z roztworu, co w stanie równowagi musi być równe liczbie atomów rozpadających się na powierzchni ziaren fazy stałej ( $\lambda N_s$ ) oraz desorbowanych z jej powierzchni do fazy ciekłej ( $k_2 N_s$ ).

Stosunek aktywności danego izotopu w roztworze  $\lambda N_w$  do szybkości jego produkcji (dostarczania do roztworu)  $N_{od}$  można zapisać jako

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

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 bezbarowego, można podjąć próbę wyznaczenia równowagowego stężenia izotopów radu w tych roztworach.

W warunkach rzeczywistych problem polegać będzie na wyznaczeniu wartości współczynników adsorpcji i desorpcji radu dla różnych solanek typu A i typu 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 (1990) wykazała, że niekoniecznie wyniki badań terenowych są prawidłowe. Zatem podejście do problemu z uwzględnieniem kinetyki wymiany jonowej może nie dać prawidłowych wyników, gdy współczynniki adsorpcji i desorpcji radu nie są dobrze znane.

Można też rozważać, jak rozwiązać równanie takiego procesu jako procesu rozpadu promieniotwórczego z dodatkowym ubytkiem części atomów radu na skutek adsorpcji. Zwykle równanie Batemana dla rozpadu sukcesywnego trzeba nieco zmodyfikować dla wody złożowej (Dickson 1990), gdyż nie wszystkie atomy radu, powstające na skutek rozpadu izotopów toru, dostają się do fazy ciekłej. W tym przypadku, w celu uproszczenia, pominięty zostanie w pierwszym przybliżeniu proces desorpcji. Przyjmując, że współczynnik odrzutu (emanacji) oznaczy się przez  $\varepsilon$ , a stałą rozpadu  $^{230}\text{Th}$  przez  $\lambda_{\text{Th}}$ , liczba atomów radu przechodząca do fazy ciekłej, oznaczona w tym przypadku jako liczba atomów odrzutu  $N_{od}$ , wynosi

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

Autor podjął próbę symulacji rozwiązania równania (4) dla dwóch przypadków. W pierwszym przypadku biorąc pod uwagę tylko adsorpcję, równanie opisujące zmianę liczby atomów radu w fazie ciekłej przedstawić można jako

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

lub, uwzględniając również desorpcję jako

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

gdzie:

$\lambda N_{Ra}$  – rozpad promieniotwórczy radu w fazie ciekłej,  $\lambda$  to stała rozpadu radu a  $N_{Ra}$  to ilość atomów radu w fazie ciekłej;

$k_1 N_{Ra}$  – przedstawia adsorpcję radu na powierzchni fazy stałej;

$k_2 N_{Ra}$  – to desorpcja radu z powierzchni fazy stałej, przy założeniu, że stężenie radu w fazie ciekłej jest porównywalne ze stężeniem na powierzchni fazy stałej. Ostatnie założenie potwierdzają wyniki badań, prowadzonych w warstwach wodonośnych o dużej mineralizacji w USA (Shantri 2002).

Rozwiązaniem tego równania jest wyrażenie

$$N_{Ra}(t) = \frac{N_{od} [1 - e^{-(\lambda + k_1)t}]}{\lambda + k_1} \quad (9)$$

lub, dla przypadku z uwzględnieniem desorpcji radu

$$N_{Ra}(t) = \frac{N_{od} [1 - e^{-(\lambda + k_1 - k_2)t}]}{\lambda + k_1 - k_2} \quad (9a)$$

Gdyby człon opisujący adsorpcję i desorpcję w równaniu (9) nie występował, to rozwiązanie byłoby znacznie prostsze

$$N_{Ra}(t) = \frac{N_{od} [1 - e^{-\lambda t}]}{\lambda} \quad (10)$$

Z porównania uproszczonego rozwiązania procesu rozpadu radu (10) z wyrażeniem, w którym uwzględniono adsorpcję i desorpcję (9a), wynikają charakterystyczne cechy tego rozwiązania, uwzględniającego procesy zachodzące między fazą stałą i ciekłą. Szybkość osiągania stanu równowagi dynamicznej faza ciekła – faza stała jest zależna głównie od stałych adsorpcji i desorpcji radu, a nie od okresu połowicznego zaniku radu. Wielkości te zaś zależą przede wszystkim od mineralizacji roztworu i co najważniejsze, od stężenia baru w wodzie. Wynika to z faktu, że stałe rozpadu izotopów radu, będące ilorazem  $\ln 2$  (około 0,693) i okresu połowicznego zaniku danego izotopu, są bardzo małe w porównaniu ze stałymi adsorpcji/desorpcji.

Przypomnieć należy, że okres połowicznego zaniku  $^{228}\text{Ra}$  wynosi 5,7 lat, więc stała rozpadu  $\lambda$  dla  $^{228}\text{Ra}$  jest równa  $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$ , podczas gdy stała rozpadu  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2}$

= 1600 lat) jest jeszcze mniejsza. Próby oszacowania stałej adsorpcji radu z wód gruntowych wykazały, że może ona wynosić około od 0,5 do  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  (Dickson 1990). Jest więc znacząco większa nawet od stałej rozpadu  $^{228}\text{Ra}$ . Znacznie szybciej osiągnana będzie w takim wypadku równowaga dynamiczna między przechodzeniem radu do roztworu a adsorpcją.

Innym efektem wpływu adsorpcji (a więc usuwania) radu z fazy ciekłej jest jego stężenie w wodzie. W przypadku uwzględnienia wyłącznie adsorpcji (9), wypadkowe stężenie w fazie ciekłej będzie mniejsze nie tylko dla przypadku bez adsorpcji (10), ale także mniejsze dla rozwiązania z desorpcją (9a). Stosunek maksymalnych stężeń dla przypadków (10) i (9a) będzie wynosić  $\lambda/(\lambda + k_1 - k_2)$ . Zakładając, że  $k_1 - k_2 \gg \lambda$ , można przyjąć, że stosunek maksymalnych aktywności będzie równy w przybliżeniu  $\lambda/(k_1 - k_2)$ . Zatem dla izotopu o mniejszej stałej rozpadu, czyli  $^{226}\text{Ra}$ , efekt adsorpcji będzie daleko bardziej znaczący. Jego stężenia maksymalne przy szybkości adsorpcji większej niż desorpcji będą znacznie mniejsze niż stężenie maksymalne w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ .

### 3.2.3. Wpływ adsorpcji radu na jego stężenie w wodach kopalnianych

Opisaną wyżej teorią dość dobrze można tłumaczyć zjawiska zachodzące w warstwach wodonośnych i obrazujące wartości stężeń i stosunek aktywności obu izotopów radu w wodach typu A i B w kopalniach GZW. W przypadku wód typu A obecność baru powoduje zmniejszenie szybkości adsorpcji, czyli usuwania izotopów radu z fazy ciekłej, a zwiększa szybkość desorpcji. Tym samym czas osiągnięcia równowagi dynamicznej między fazami ciekłą i stałą powinien być znacznie dłuższy i maksymalne stężenia obu izotopów radu powinny być także większe. Ponadto, dłuższy czas akumulacji radu w fazie ciekłej pozwala na osiągnięcie większego stężenia  $^{226}\text{Ra}$ . To tłumaczyłoby, dlaczego stosunek aktywności izotopów radu ( $^{226}\text{Ra}$ :  $^{228}\text{Ra}$ ) w wodach typu A, może osiągać wartości większe niż 1.

Z kolei w przypadku wód typu B, szybkość adsorpcji radu powinna być większa od szybkości desorpcji, co dawałoby krótszy czas osiągnięcia równowagi, niższe stężenia izotopów radu w fazie ciekłej oraz inną wartość stosunku aktywności izotopów radu. W takim przypadku stosunek  $^{226}\text{Ra}$ :  $^{228}\text{Ra}$  powinien wynosić poniżej 1. Zdaniem autora, zaproponowane przez niego podejście do problemu zawartości radu w wodach słonych, pomimo swojego uproszczenia, wydaje się dość dobrze tłumaczyć efekty, stwierdzone dla słonych wód kopalnianych GZW.

Kolejnym aspektem tej analizy jest możliwość zastosowania jej wyników do oceny szybkości efektywnej adsorpcji radu z wód kopalnianych na powierzchni ziaren fazy stałej. Jedynym problemem wydaje się być 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. Równocześnie możliwość przewidzenia, w jakich warstwach wodonośnych mogą występować pozostałości roztworów hydrotermalnych, a więc zawierających bar, powinna pozwolić na prognozowanie stężeń i ładunków izotopów radu w wodach dopływających do wyrobisk górniczych.

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

$$A_{Ra}(t) = \frac{N_{od} [1 - e^{-(\lambda t)}]}{\lambda} = \frac{A\varepsilon [1 - e^{-(\lambda t)}]}{\lambda} \quad (11)$$

gdzie  $N_{od}/\lambda$  jest maksymalną aktywnością radu w roztworze, równą całkowitej 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/m<sup>3</sup>, współczynnik odrzutu  $\varepsilon$  (emanacji) 5% i porowatość warstwy wodonośnej 5%, to obliczone maksymalne stężenie radu w roztworze powinno wynosić około 50 kBq/m<sup>3</sup>. W polskich kopalniach węgla stwierdzono stężenia radu znacznie większe (około 400 kBq/m<sup>3</sup>) od wartości oszacowanej (Lebecka i inni 1991), dlatego powyższe założenia należy nieco skorygować. Wiadomo, że stężenia toru i uranu w skałach towarzyszących pokładom węgla mogą osiągać nawet 200 Bq/kg – czyli 8 razy większe niż średnia dla skorupy ziemskiej. Już taka zmiana powoduje, że oszacowanie maksymalnego stężenia radu w wodzie daje wartość zbliżoną do zmierzzonego stężenia maksymalnego. Uwzględniając mniejszą porowatość warstwy wodonośnej i większy współczynnik odrzutu, szacowane stężenie maksymalne może sięgać nawet kilku MBq/m<sup>3</sup>. Można zauważyć także, że założone stężenia toru i uranu w skałach, to stężenia naturalne, niemające nic wspólnego z mineralizacją uranową czy torową.

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

$$\frac{A_{226}}{A_{228}} = \frac{A_U}{A_{Th}} \frac{\frac{\lambda_{228}}{\lambda_{226} + k_1 - k_2}}{\frac{\lambda_{226}}{\lambda_{228} + k_1 - k_2}} \frac{[1 - e^{-(\lambda_{226} + k_1 - k_2)t}]}{[1 - e^{-(\lambda_{228} + k_1 - k_2)t}]} \quad (12)$$

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

$$\frac{A_{226}}{A_{228}} = \frac{A_U}{A_{Th}} \frac{\frac{\lambda_{228}}{\lambda_{226} + k_1 - k_2}}{\frac{\lambda_{226}}{\lambda_{228} + k_1 - k_2}} \quad (13)$$

W celu dalszego uproszczenia można przyjąć, że gdyby szybkość adsorpcji była znacznie większa niż szybkość rozpadu promieniotwórczego czy szybkość desorpcji, to wówczas

$$\frac{A_{226}}{A_{228}} = \frac{A_U}{A_{Th}} \frac{\lambda_{228}}{\lambda_{226}} \quad (14)$$

Z ostatniego równania można wysnuć wniosek, że różnica między szybkością adsorpcji i desorpcji dla słonych wód (efektywna adsorpcja), występujących w kopalniach, jest porównywalna ze stałą rozpadu promieniotwórczego izotopów radu. Gdyby ostatnie równanie (14) opisywało rzeczywistą sytuację, wówczas w wodach kopalnianych stężenie  $^{228}\text{Ra}$  byłoby dużo większe niż  $^{226}\text{Ra}$ , przewyższające to ostatnie około 300-krotnie. Tak nie jest, zatem wartość efektywnego współczynnika adsorpcji różni się dla wód barowych i bezbarowych, ale jednak jest zbliżona do okresu połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ . Taki wynik jest dość zaskakujący, niemniej wydaje się być prawdziwy. Autor sądzi, że przyczyną opisanego powyżej efektu jest fakt, że współczynniki adsorpcji i desorpcji radu dla wód słonych osiągają bardzo zbliżone wartości.

Biorąc pod uwagę równanie (13) i mierząc stosunek aktywności uranu do toru w fazie stałej (skałach), jak również stosunek aktywności izotopów radu w wodzie z warstwy wodonośnej, można oszacować efektywny współczynnik adsorpcji radu dla tej warstwy jako różnicę między adsorpcją i desorpcją. Porównanie wartości tego współczynnika dla warstw wodonośnych, w których występują wody typu A lub typu B, umożliwić powinno uzyskanie dodatkowych informacji. 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, aktywności izotopów radu w fazie ciekłej są kilkakrotnie mniejsze niż na powierzchni fazy stałej.

W tablicach 2a i 2b zostały zamieszczone wyniki oszacowania aktywności izotopów radu w wodzie w zależności od przyjętego efektywnego współczynnika adsorpcji, będącego różnicą między współczynnikiem adsorpcji i desorpcji radu. Dodatkowo został wyznaczony stosunek aktywności  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ . Wartości te zostały wyliczone dla stosunku aktywności uranu do toru w skale równego 1, zatem są to wartości względne, znormalizowane do jedności. Na rysunku 4 zostały przedstawione krzywe zmian stosunku aktywności izotopów radu w wodach w zależności od współczynnika adsorpcji efektywnej.

**Tablica 2a.** Symulacja stężeń izotopów radu w wodzie dla różnych wartości parametru adsorpcji efektywnej (równemu różnicy między współczynnikami adsorpcji i desorpcji radu)

| Czas<br>lata | $k_{ef} = 0, \text{ s}^{-1}$ |           |                     | $k_{ef} = 1,4 \cdot 10^{-11}, \text{ s}^{-1}$ |           |                     |
|--------------|------------------------------|-----------|---------------------|-----------------------------------------------|-----------|---------------------|
|              | $A_{226}$                    | $A_{228}$ | $A_{226} / A_{228}$ | $A_{226}$                                     | $A_{228}$ | $A_{226} / A_{228}$ |
| 1            | 0,000437                     | 0,110118  | 0,003972            | 0,000437                                      | 0,110095  | 0,003972            |
| 5            | 0,002185                     | 0,441965  | 0,004944            | 0,002183                                      | 0,441528  | 0,004944            |
| 10           | 0,004365                     | 0,688597  | 0,00634             | 0,004356                                      | 0,687379  | 0,006337            |
| 50           | 0,021637                     | 0,997072  | 0,021701            | 0,021403                                      | 0,99341   | 0,021545            |
| 100          | 0,042807                     | 0,999991  | 0,042807            | 0,041891                                      | 0,996256  | 0,042048            |
| 500          | 0,196477                     | 1         | 0,196477            | 0,177176                                      | 0,996264  | 0,17784             |
| 1000         | 0,354351                     | 1         | 0,354351            | 0,291569                                      | 0,996264  | 0,292662            |
| 5000         | 0,887803                     | 1         | 0,887803            | 0,493706                                      | 0,996264  | 0,495557            |
| 10000        |                              |           |                     |                                               |           |                     |
| 0            | 0,987412                     | 1         | 0,987412            | 0,499921                                      | 0,996264  | 0,501795            |

**Tabela 2b.** Symulacja stężeń izotopów radu w wodzie dla różnych wartości parametru adsorpcji efektywnej (równemu różnicy między współczynnikami adsorpcji i desorpcji radu).

| Czas<br>lata | $k_{ef} = 1,4 \cdot 10^{-10}, s^{-1}$ |                  |                                     | $k_{ef} = 3,7 \cdot 10^{-9}, s^{-1}$ |                  |                                     |
|--------------|---------------------------------------|------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-------------------------------------|
|              | A <sub>226</sub>                      | A <sub>228</sub> | A <sub>226</sub> / A <sub>228</sub> | A <sub>226</sub>                     | A <sub>228</sub> | A <sub>226</sub> / A <sub>228</sub> |
| 1            | 0,000436                              | 0,109882         | 0,003972                            | 0,000413                             | 0,104049         | 0,003968                            |
| 5            | 0,002161                              | 0,437628         | 0,004939                            | 0,001655                             | 0,344205         | 0,004809                            |
| 10           | 0,004271                              | 0,676556         | 0,006313                            | 0,002576                             | 0,451321         | 0,005708                            |
| 50           | 0,019442                              | 0,961588         | 0,020219                            | 0,003721                             | 0,49971          | 0,007447                            |
| 100          | 0,034726                              | 0,96385          | 0,036029                            | 0,003732                             | 0,499714         | 0,007468                            |
| 500          | 0,082713                              | 0,963855         | 0,085815                            | 0,003732                             | 0,499714         | 0,007468                            |
| 1000         | 0,09017                               | 0,963855         | 0,093552                            | 0,003732                             | 0,499714         | 0,007468                            |
| 5000         | 0,090909                              | 0,963855         | 0,094318                            | 0,003732                             | 0,499714         | 0,007468                            |
| 10000        | 0,090909                              | 0,963855         | 0,094318                            | 0,003732                             | 0,499714         | 0,007468                            |

t, lata

**Rys. 4.** Symulacja zmian stosunku aktywności izotopów radu w wodach w zależności od efektywnego współczynnika adsorpcji: t – czas, lata

**Fig. 4.** Simulation of the changes of activity ratio of radium isotopes in groundwater as a function of the effective adsorption coefficient: t – time, years

W przypadku, gdy wartość efektywnego współczynnika adsorpcji jest zbliżona do zera – proces adsorpcji radu nie zachodzi (tabl. 2a). Adsorpcja jest blokowana przez kationy, występujące w dużych stężeniach, w tym głównie baru. Wyliczony maksymalny stosunek aktywności <sup>226</sup>Ra do <sup>228</sup>Ra wynosi 1:1 dla czasu kontaktu około 10 000 lat, po takim czasie odpowiada stosunkowi aktywności tych izotopów w skale. Przypadek, dla którego adsorpcja jest równoważona przez desorpcję radu, a stosunek

aktywności izotopów radu wynosi co najmniej 1, dotyczy wód typu A (barowych). Niektórzy badacze (Dickson 1990) uwzględniają jeszcze fakt, że pewna część  $^{230}\text{Th}$ , czyli izotopu macierzystego  $^{226}\text{Ra}$ , może już znajdować się na powierzchni ziaren fazy stałej. W takim przypadku frakcja odrzuconych do fazy ciekłej jąder  $^{226}\text{Ra}$  jest większa niż wynikałoby to z prostego stosunku aktywności uranu – toru w warstwie wodonośnej. Zjawisko to nie zachodzi w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ . Symulacje wykazują (Dickson 1990), że wówczas stosunek aktywności  $^{226}\text{Ra}$  do  $^{228}\text{Ra}$  powinien wynosić około 2:1, co bardzo dobrze zgadza się z wynikami uzyskanymi dla wód typu A.

Dla efektywnego współczynnika adsorpcji, o wartości zbliżonej do stałej rozpadu radu  $^{226}\text{Ra}$  ( $k_{ef} = 1,40 \cdot 10^{-11}$ ,  $\text{s}^{-1}$ ), obliczony stosunek aktywności obu izotopów radu wynosi 1:2 i można przyjąć, że opisuje stan dla wód typu B. Adsorpcja radu przeważa w tym przypadku nad jego desorpcją. Sam proces adsorpcji jest bardzo powolny i jest blokowany głównie przez jony sodu, bo bar w tych wodach nie występuje.

Obliczony stosunek aktywności izotopów radu dla  $k_{ef} = 1,40 \cdot 10^{-10}$ ,  $\text{s}^{-1}$ , a więc odpowiadający okresowi połowicznego zaniku 160 lat (0,1 okresu połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ ) wynosi 0,094. Takiego stosunku aktywności izotopów radu nie spotyka się w wodach dołowych. Ten wynik jeszcze bardziej potwierdza fakt, że proces zmian równowagi dynamicznej w wodach słonych, zwłaszcza tych zawierających bar, jest wyjątkowo powolny. Obliczenia zostały też wykonane dla  $k_{ef} = 3,7 \cdot 10^{-9}$ ,  $\text{s}^{-1}$ , czyli dla wartości równej stałej rozpadu  $^{228}\text{Ra}$ . W tym przypadku stosunek aktywności izotopów radu wynosi 0,007, niespotykany w wodach gruntowych czy kopalnianych. Wynika stąd, że efektywne współczynniki adsorpcji, jakie zastosowano w obliczeniach, zamieszczonych w tablicy 2b, są zbyt duże dla wód kopalnianych.

Pamiętać jednak należy, że powyższe rozważania dotyczą efektywnego współczynnika adsorpcji, będącego różnicą między współczynnikami adsorpcji i desorpcji. Oba te zjawiska zachodzą szybko, badania nad wtórnym wymywaniem radu z osadów dennych osadników kopalnianych (Chałupnik 2004b) wykazują, że proces desorpcji może zachodzić w ciągu kilku czy kilkunastu godzin, przy dużej różnicy stężeń radu w fazie stałej i ciekłej. Proces adsorpcji może być nawet szybszy, co potwierdzają wyniki badań nad oczyszczaniem wód kopalnianych z radu (Chałupnik 2002b). Adsorpcja radu, na przykład na powierzchni barytu, nawet z silnie zmineralizowanych wód kopalnianych, zachodzi w czasie kilkunastu minut (rozdz. 6.4). Jest to szczególnie widoczne dla wód typu B, niezawierających baru. Równocześnie desorpcja stosunkowo słabo związanego radu do wód o podwyższonym zasoleniu także może zachodzić w czasie poniżej jednej godz., co uwidoczniło się w czasie badań nad wtórnym wymywaniem radu z osadów dennych (rozdz. 5.3 i dalsze).

Podsumowując powyższe rozważania można stwierdzić, że zaproponowane przez autora podejście do problemu zachowania się radu w warstwie wodonośnej, dało bardzo interesujące wyniki. Symulacja zmian stężenia izotopów radu w wodach słonych pozwoliła na wyciągnięcie wniosków, dotyczących równowagi między fazą stałą i ciekłą, jak też efektywnego współczynnika adsorpcji dla tego układu. Nieco zaskakujący okazał się czas osiągnięcia równowagi w takim układzie, znacznie przekraczający okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ . Zatem procesy radiochemiczne, zachodzące w warstwach wodonośnych, są wyjątkowo powolne. Izotopy radu są usuwane z fazy ciekłej na sku-

tek rozpadu promieniotwórczego. Takiego zjawiska nie obserwuje się w przypadku innych, stabilnych pierwiastków, występujących w wodach słonych, dlatego badania procesów adsorpcji i desorpcji radu z wód kopalnianych mogą dać bardzo ważne informacje na temat procesów oddziaływania wód na fazę stałą. Jest to wykorzystywane czasami w badaniach wód gruntowych, ale ciągle nie w pełni w hydrogeologii kopalnianej.

### 3.3. Metody pomiaru stężenia izotopów radu ( $^{226}\text{Ra}$ i $^{228}\text{Ra}$ ) w wodach kopalnianych

Dwa najważniejsze izotopy radu, występujące w wodach kopalnianych, to  $^{226}\text{Ra}$  z szeregu uranowego o okresie połowicznego zaniku  $T_{1/2} = 1600$  lat oraz  $^{228}\text{Ra}$  z szeregu torowego o okresie połowicznego zaniku 5,7 lat. Pierwszy z nich rozpada się z emisją cząstki alfa, a drugi podczas rozpadu emituje niskoenergetyczne promieniowanie beta. Jak już wspomniano, w niektórych wodach radowych (typu A), stężenie  $^{226}\text{Ra}$  jest większe niż  $^{228}\text{Ra}$ , a w wodach typu B sytuacja jest odwrotna. W związku z powyższym stosowane metody pomiarowe muszą zapewniać możliwość jednoczesnego oznaczania obu izotopów, a progi detekcji dla obu tych izotopów muszą być odpowiednio niskie.

Taką metodą jest opracowana przez autora i Lebecką metoda pomiaru radu z wykorzystaniem techniki ciekłych scyntylatorów, poprzedzona wcześniejszym wydzieleniem radu metodą chemiczną z badanych próbek wód (Chałupnik, Lebecka 1993).

Autor porównał różne metody oznaczania radu, możliwe do zastosowania dla wód kopalnianych (Chałupnik i inni 1996a; Chałupnik, Mielnikow 2001; Tosheva i inni 2002). Na tej podstawie stwierdził, że przede wszystkim ze względu na dużą mineralizację tych wód oraz obecność baru w części z nich, właśnie metoda ciekłych scyntylatorów daje najbardziej wiarygodne i powtarzalne wyniki. Potwierdziły to także wielokrotnie badania porównawcze, zwłaszcza prowadzone w latach ubiegłych w czasie warsztatów szkoleniowych podczas konferencji LSC 2001 na temat spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej w Karlsruhe (Moebius 2001).

#### 3.3.1. Technika ciekłych scyntylatorów

Scyntylatorami nazywa się substancje, które po pobudzeniu przez promieniowanie (cząstki elementarne czy kwanty gamma) wytwarzają światło. Światło to może być rejestrowane przez fotokatodę fotopowielacza, czulego na emitowane przez scyntylator fotony o określonej długości fali. Oprócz scyntylatorów stałych, które służą do detekcji promieniowania gamma, jak na przykład NaI(Tl), używa się także scyntylatorów ciekłych. Substancje te przed zastosowaniem są rozpuszczane w specjalnych rozpuszczalnikach – i stąd nazwa scyntylatory ciekłe.

Głównym składnikiem roztworów ciekłych scyntylatorów stosowanych w Laboratorium Radiometrii, tzw. scyntylatorem pierwotnym, jest 2,5-dwufenylooksaol (PPO). Dodatkowo jako tzw. scyntylator wtórny (powodujący przesuwanie widma czyli shifter), jest stosowany 1,4-dwu-2-(5-Fenylooksaolilo)-benzen (POPOP). Substancje te rozpuszczane są w mieszaninie toluenu i ksylenu. W skład mieszaniny scyn-

tylacyjnej wchodzą też inne substancje dodatkowe, takie jak naftalen i kwas octowy (Chałupnik 1996; Chałupnik, Lebecka 1990b). Scyntylator ten jest wytwarzany na własne potrzeby w Laboratorium Radiometrii GIG.

Metoda ciekłych scyntylatorów jest stosowana głównie do próbek będących w fazie ciekłej, a najlepsze wyniki uzyskuje się w przypadku, gdy mierzony izotop jest rozpuszczalny w tych samych rozpuszczalnikach co rozpuszczalniki bazowe scyntylatora (Zelensky i inni 1993). Substancje nierozpuszczalne w scyntylatorze (zawiesina, roztwory wodne, filtry) również mogą być mierzone tą metodą, pod warunkiem, że mierzony materiał można w miarę jednorodnie rozmieścić w mieszaninie pomiarowej. Problemem może stać się sedymentacja cząstek zawiesiny czy rozwarstwienie próbki, uniemożliwiająca wykonywanie pomiarów po długim czasie od przygotowania próbek oraz utrudniająca automatyzację pomiarów. Aby temu zapobiec, w niektórych przypadkach stosuje się tzw. scyntylatory żelujące, tworzące po połączeniu z wodą sztywną mieszaninę w postaci żelu (Chałupnik, Lebecka 1993).

W skład scyntylatora żelującego, używanego w Laboratorium Radiometrii, wchodzi oprócz toluenu i ksylenu dodatkowo detergent Triton X-100. Substancja ta w mieszaninie z węglowodarami aromatycznymi powoduje, że po dodaniu odpowiedniej ilości wody scyntylator z próbką ulega żelowaniu. Przeznaczony do pomiaru osad siarczanu barowo-radowego miesza się z określoną ilością wody destylowanej, dodaje roztworu scyntylatora zawierającego Triton X-100 i wytrząsa. Otrzymuje się żel (scyntylator żelujący) z równomiernie rozmieszczonym osadem siarczanu barowo-radowego. Żel ten jest trwały w temperaturze poniżej 14°C, nawet przez okres 1–2 miesięcy, a więc przez czas potrzebny do ustalenia się równowagi promieniotwórczej i pomiaru aktywności izotopów radu w próbce (Księga Procedur LR 1992). Sam pomiar jest dokonywany za pomocą spektrometru ciekłoscyntylacyjnego, wyposażonego w układ chłodzenia, który zapobiega rozwarstwieniu się żelu badanej próbki.

Metoda pomiaru stężenia izotopów radu w wodzie za pomocą techniki ciekłych scyntylatorów, poprzedzona chemiczną separacją radu z nośnikiem barowym, jest modyfikacją procedury, opracowanej przez Goldina na potrzeby spektrometrii promieniowania alfa (Goldin 1961; Tomza 1975). Metoda ta umożliwia jednoczesne oznaczenie  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  (Chałupnik i Lebecka 1993) oraz dodatkowo  $^{210}\text{Pb}$  (Chałupnik, Lebecka 1990a). Dzięki wysokiej wydajności detekcji osiąganey w ciekłym scyntylatorze, metoda ta nie wymaga długiego czasu pomiaru i umożliwia pomiar dużej liczby próbek w stosunkowo krótkim czasie. Rutynowo oznaczane są tylko stężenia  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ .

Główne etapy tego procesu są następujące: do przefiltrowanej próbki wody o znanej objętości dodaje się określone ilości roztworów  $\text{BaCl}_2$  i  $\text{PbCl}_2$ , służące jako nośniki dla radu i promieniotwórczego ołowiu (Księga Procedur LR 1992). Następnie bar, rad i ołów są współstrącane za pomocą kwasu siarkowego. Otrzymany po odwirowaniu próbki osad siarczanów tych pierwiastków ponownie jest rozpuszczany w roztworze wersenianu dwusodowego (EDTA). Następnie wytrąca się wyłącznie rad z barem za pomocą kwasu octowego, przy  $\text{pH} = 4,5$ . Powstały osad jest przemywany w celu usunięcia pozostałości innych izotopów promieniotwórczych. W rezultacie w osadzie pozostaje jedynie siarczan radu wraz z siarczanem baru. Osad jest następ-

nie mieszany z ciekłym scyntylatorem żelującym w fiolkach pomiarowych. Tak spreparowane próbki, zawierające izotopy radu, są analizowane po 30 dniach od zakończenia preparatyki. Ma to na celu uzyskanie maksymalnej czułości pomiaru dla  $^{226}\text{Ra}$  (gdyż mierzone są także produkty rozpadu tego izotopu) oraz uniknięcie ewentualnych zaburzeń pomiaru, powodowanych przez  $^{224}\text{Ra}$ . Pomiary izotopów radu wykonuje się w dwóch oknach pomiarowych, w oknie odpowiadającym małym energiom są mierzone cząstki beta emitowane przez  $^{228}\text{Ra}$ , a okno wysokoenergetyczne używane jest do rejestracji cząstek alfa, emitowanych przez  $^{226}\text{Ra}$  i jego produkty rozpadu. W obu oknach pomiarowych występują interferencje, spowodowane ciągłym charakterem widma promieniowania beta, jak i niedoskonałym rozdzieleniem (separacją) widm cząstek alfa i beta (Pates i inni 1996). Konieczne jest jednak wykonanie niezbędnych korekt dla obliczenia stężeń  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{226}\text{Ra}$ . Ze względu na fakt, że próbki są filtrowane przed preparatyką chemiczną, otrzymane wyniki pomiarów dotyczą stężeń radu, występującego w wodach w postaci jonowej. Dokładny opis metody ciekłoscyntylacyjnej wraz z opisem preparatyki chemicznej, sposobu wykonywania pomiarów oraz obliczeń przedstawiono poniżej (schemat graficzny porównania dwóch metod pomiarowych na rysunku 16).

Dokładna procedura preparatyki próbek jest następująca:

- do przefiltrowanej próbki (o objętości 1l) dodaje się 10 ml 1N kwasu cytrynowego, 10 ml 6N roztworu wody amoniakalnej oraz dodatkowo 1 ml 1N  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  oraz 20 ml 0,1N  $\text{BaCl}_2$ ;
- próbkę ogrzewa się do wrzenia, dodaje oranż metylowy jako wskaźnik i wkrapla kwas siarkowy  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) aż do zmiany koloru wskaźnika, a następnie jeszcze dwie dodatkowe krople kwasu;
- próbkę odstawia się na kilka godzin w celu sedymentacji osadu, po czym zlewa się roztwór znad osadu, a sam osad przenosi do naczynka wirówkowego; osad odwirowuje się i przemywa wodą destylowaną aż do osiągnięcia  $\text{pH} = 7$ ;
- w celu rozpuszczenia osadu dodaje się 60 ml 0,125M wersenianu dwusodowego (EDTA) oraz 9 ml 6N  $\text{NH}_3$ , po czym próbkę ogrzewa się w łaźni wodnej, mieszając aż do całkowitego rozpuszczenia osadu; jeżeli zachodzi taka potrzeba, należy dodać kolejną porcję EDTA i wody amoniakalnej;
- po schłodzeniu próbki, ponownie wytrąca się rad z barem w postaci siarczanów, przez dodanie kwasu octowego lodowatego, w ilości 6 ml na każdą użytą porcję EDTA; zapisuje się także czas i datę wytrącenia osadów;
- ponownie odwirowuje się osad, przemywa wodą destylowaną i przenosi do naczynka scyntylacyjnego i ponownie wiruje. Na koniec dodaje się wodę destylowaną, tak aby całkowita objętość osadu i wody wynosiła 6 oraz 12 ml scyntylatora żelującego; po zamknięciu naczynka scyntylacyjnego należy je wstrząsać aż do uzyskania jednorodnego żelu.

Z pozostałego roztworu można wytrącić ołów przez dodanie roztworu azotanu chromowego, który powoduje skompleksowanie EDTA. Ołów, który przechodzi do roztworu, wytrąca się wówczas w postaci siarczanu. Osad ten po przemyciu można mieszać z ciekłym scyntylatorem żelującym (identycznym jak w przypadku próbek

radowych). Próbkę zawierającą ołów mierzone są w spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym w ciągu 24 godz. od zakończenia ich preparatyki. W tym przypadku rejestrowane są niskoenergetyczne cząstki beta emitowane przez  $^{210}\text{Pb}$  (Chałupnik, Lebecka 1990a; Lebecka i inni 1993b).

Pomiary odpowiednio spreparowanych próbek są wykonywane za pomocą spektrometru ciekłoscyntylacyjnego QUANTULUS (firmy Wallac Oy, Finlandia), wyposażonego w osłonę antykoincydencyjną oraz mającego zdolność rozróżniania cząstek alfa i beta (fot. 1). Z tego powodu bieg własny przyrządu jest bardzo mały, co pozwala na osiągnięcie niskich progów detekcji dla obu oznaczanych izotopów radu –  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ . Przykładowe widma dla próbek wzorcowych izotopów radu i próbki zerowej (tłowej) zostały przedstawione na rysunku 5.

**Rys. 5.** Widma próbek zawierających izotopy radu, zmierzone za pomocą spektrometru ciekłoscyntylacyjnego: 1 – próbka tłowa, 2 – wzorzec  $^{226}\text{Ra}$ , 3 – wzorzec  $^{228}\text{Ra}$

**Fig. 5.** Spectra of different samples, measured with the use of the liquid scintillation spectrometer: 1 – blank sample, 2 –  $^{226}\text{Ra}$  standard, 3 –  $^{228}\text{Ra}$  standard

Po zakończeniu preparatyki w próbce mogą występować trzy izotopy radu  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$ , stanowiące izotopy macierzyste dla trzech, niezależnych od siebie szeregów promieniotwórczych.

W przypadku  $^{224}\text{Ra}$ , maksimum aktywności całkowitej jest osiągane między 24 a 40 godziną od drugiego wytrącenia izotopów radu.  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ , jak i  $^{228}\text{Ac}$  są emitarami cząstek beta, a równowaga w szeregu jest osiągana po upływie około 24 godzin. Najdłużej trwa osiągnięcie równowagi w szeregu  $^{226}\text{Ra}$  ze względu na okres połowicznego zaniku  $^{222}\text{Rn}$ .

$^{228}\text{Ra}$  jest emitерem niskoenergetycznego promieniowania  $\beta$  o energii maksymalnej 55 keV, a  $^{228}\text{Ac}$  emituje również cząstki  $\beta$ , ale o energii maksymalnej 1,3 MeV. W szeregu  $^{226}\text{Ra}$  izotopy  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{218}\text{Po}$  oraz  $^{214}\text{Po}$ , to emitery cząstek alfa, podczas



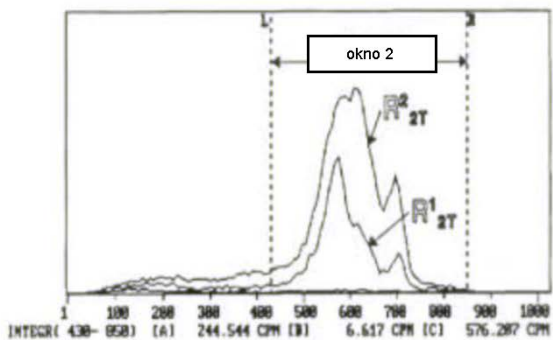
**Fot. 1.** Pomiar próbki radowych z wykorzystaniem niskotłowego licznika ciekłoscyntylacyjnego Quantulus

**Fot. 1.** Measurement of radium content in water samples with application of low-background liquid scintillation spectrometer Quantulus

gdzie  $^{214}\text{Pb}$  i  $^{214}\text{Bi}$  to emitery cząstek  $\beta$ . Podobnie wygląda sytuacja w szeregu  $^{224}\text{Ra}$ , gdzie niektóre izotopy są emitarami cząstek  $\alpha$  a inne  $\beta$ . Stąd nakładanie się ich widm w spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym, spotęgowane innymi współczynnikami przekazywania energii dla cząstek  $\alpha$  i  $\beta$ . W celu pomiaru stężeń  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  jest potrzebne wykonanie dwóch pomiarów tej samej próbki, pierwszego w okresie między 24–30 godzin od zakończenia preparatyki (a raczej czasu ostatniego wytrącenia izotopów radu), a drugiego po około 30 dniach (Lebecka i inni 1993c). W pomiarach rutynowych wykonuje się zazwyczaj oznaczenia stężeń  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ , dlatego w tym przypadku jest potrzebny tylko jeden pomiar, po około miesiącu od zakończenia preparatyki. W tym czasie próbki muszą być przechowywane w obniżonej temperaturze (około 14–15°C), aby nie doszło do ich rozwarstwienia.

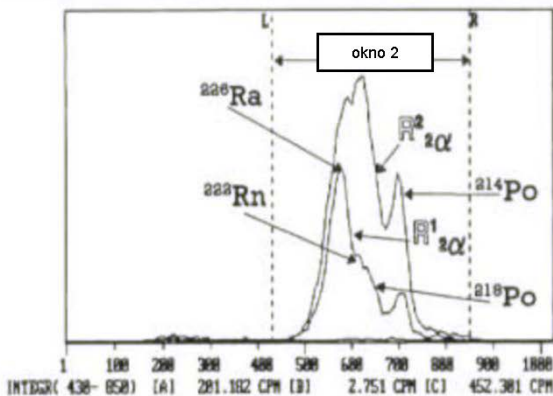
W pomiarach jest wykorzystywana możliwość rozdzielania cząstek  $\alpha$  i  $\beta$ , jaką zapewnia spektrometr Quantulus. W czasie pomiarów ustalone są dwa okna pomiarowe, jedno w zakresie małych energii, dla bezpośredniego pomiaru cząstek  $\beta$  emitowanych przez  $^{228}\text{Ra}$  oraz częściowo cząstek beta od innych izotopów, przede wszystkim z szeregu  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{214}\text{Pb}$  i  $^{214}\text{Bi}$ ). Górne okno pomiarowe zostało tak dobrane, aby umożliwiała pomiar cząstek  $\alpha$ , emitowanych przez izotopy z szeregu  $^{226}\text{Ra}$ . Na ich widma nakładają się widma ciągłe izotopów  $\beta$  promieniotwórczych.

Na rysunkach 6a, 6b i 6c przedstawiono widma wzorca  $^{226}\text{Ra}$ , a na rysunkach 7a, 7b i 7c odpowiadające im widma wzorca  $^{228}\text{Ra}$ . Z kolei porównanie widma rzeczywistej próbki wody kopalnianej oraz wzorców  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ , zmierzone po 2 i po 30 dniach od zakończenia ich preparatyki, przedstawiono na rysunku 8.



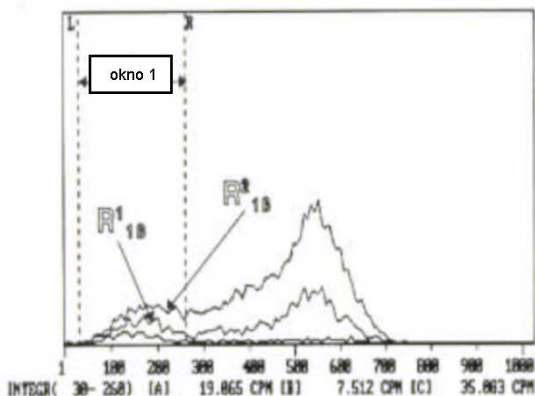
**Rys. 6a.** Całkowite widmo wzorca  $^{226}\text{Ra}$

**Fig. 6a.** Total spectrum of  $^{226}\text{Ra}$  standard



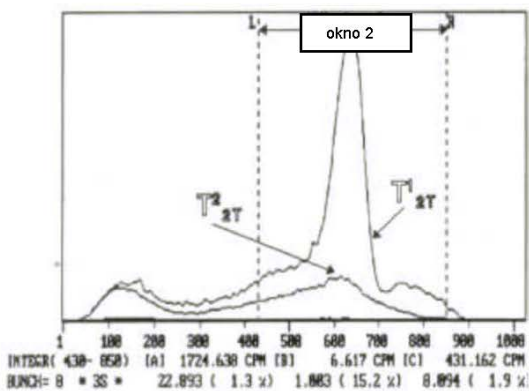
**Rys. 6b.** Widmo  $\alpha$  wzorca  $^{226}\text{Ra}$

**Fig. 6b.**  $\alpha$ -spectrum of  $^{226}\text{Ra}$  standard



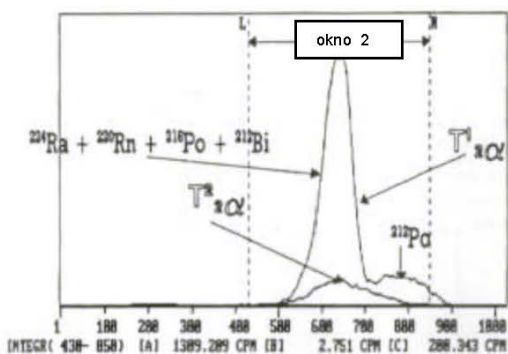
**Rys. 6c.** Widmo  $\beta$  wzorca  $^{226}\text{Ra}$

**Fig. 6c.**  $\beta$ -spectrum of  $^{226}\text{Ra}$  standard



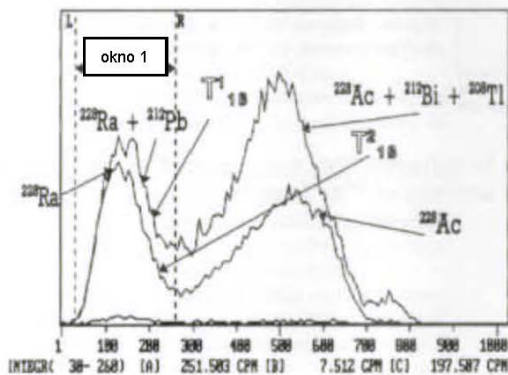
**Rys. 7a.** Całkowite widmo wzorca  $^{228}\text{Ra}$

**Fig. 7a.** Total spectrum of  $^{228}\text{Ra}$  standard



**Rys. 7b.** Widmo  $\alpha$  wzorca  $^{228}\text{Ra}$

**Fig. 7b.**  $\alpha$ -spectrum of  $^{228}\text{Ra}$  standard

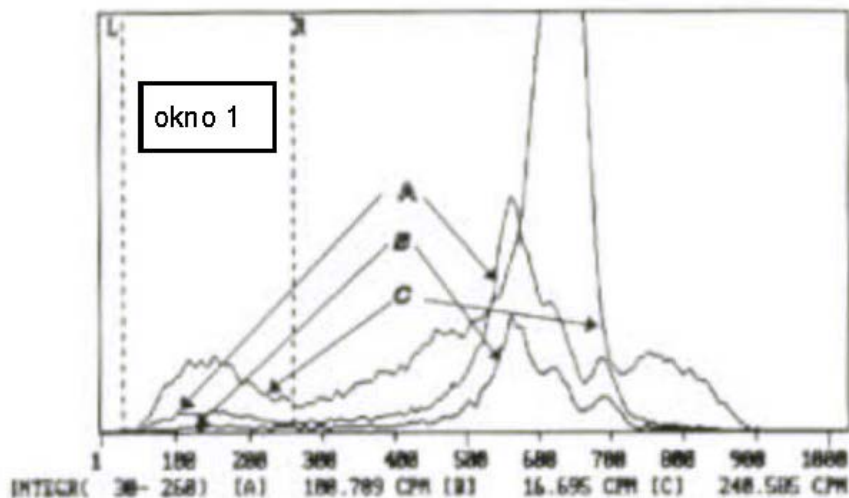


**Rys. 7c.** Widmo  $\beta$  wzorca  $^{228}\text{Ra}$

**Fig. 7c.**  $\beta$ -spectrum of  $^{228}\text{Ra}$  standard

**Rys. 8a.** Widma próbek mierzonych 28 dni po preparatyce: A – próbka mierzona, B – wzorzec  $^{226}\text{Ra}$ , C – wzorzec  $^{228}\text{Ra}$

**Fig. 8a.** Spectra of different samples, measured 28 days after preparation: A – measured sample: B –  $^{226}\text{Ra}$  standard, C –  $^{228}\text{Ra}$  standard



**Rys. 8b.** Widma próbek mierzonych 2 dni po preparatyce: A – próbka mierzona, B – wzorzec  $^{226}\text{Ra}$ , C – wzorzec  $^{228}\text{Ra}$

**Fig. 8b.** Spectra of different samples, measured 2 days after preparation: A – measured sample, B –  $^{226}\text{Ra}$  standard, C –  $^{228}\text{Ra}$  standard

Jeżeli wprowadza się następujące oznaczenia dla badanej próbki:

- I. dla pierwszego pomiaru (24–30 godzin po preparatyce)
  - $I_{1\beta}^1$  – częstość zliczeń netto dla cząstek  $\beta$  w dolnym oknie pomiarowym,
  - $I_{2T}^1$  – całkowita częstość zliczeń netto w górnym oknie pomiarowym,
  - $I_{2\alpha}^1$  – częstość zliczeń netto dla cząstek  $\alpha$  w górnym oknie pomiarowym;
- II. dla drugiego pomiaru, co najmniej 28 dni od zakończenia preparatyki
  - $I_{1\beta}^2$  – częstość zliczeń netto dla cząstek  $\beta$  w dolnym oknie pomiarowym,
  - $I_{2T}^2$  – całkowita częstość zliczeń netto w górnym oknie pomiarowym,
  - $I_{2\alpha}^2$  – częstość zliczeń netto dla cząstek  $\alpha$  w górnym oknie pomiarowym,

gdzie w oznaczeniu  $I_{js}^i$ :

- $i$  – numer pomiaru (1 lub 2),
- $j$  – numer okna (1 lub 2),
- $s$  – typ widma ( $\alpha$ ,  $\beta$  lub całkowite –  $T$ ),

to odpowiadające tym wielkościom wyniki pomiarów wzorców  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  są opisywane jako  $R$  lub  $T$ . Stąd przykładowo  $T_{2\alpha}^2$  to wynik netto częstości zliczeń cząstek  $\alpha$  w górnym oknie pomiarowym dla wzorca  $^{228}\text{Ra}$ .

Na podstawie wyników pomiarów wzorców  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  są obliczane następujące współczynniki

$$K_1 = R_{1\beta}^2 / R_{2T}^2$$

Współczynnik  $K_1$  określa jaka część cząstek  $\beta$ , emitowanych przez pochodne  $^{226}\text{Ra}$ , jest rejestrowana w dolnym oknie pomiarowym i służy do korekty obliczanego stężenia  $^{228}\text{Ra}$ .

$$K_2 = T_{2T}^2 / T_{1\beta}^2$$

Jednakże w dolnym oknie pomiarowym są zliczane także cząstki  $\beta$ , pochodzące od  $^{228}\text{Ac}$ . Częstość zliczeń w dolnym oknie pomiarowym musi więc być skorygowana z uwzględnieniem tego efektu, co zapewnia współczynnik  $K_2$ .

$$K_3 = T_{2\alpha}^2 / T_{1\beta}^2$$

W praktyce elektroniczna separacja cząstek alfa i beta w spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym nie jest doskonała. Z tego powodu zarówno część cząstek  $\beta$ , jak i część cząstek  $\alpha$  są błędnie klasyfikowane. Współczynnik  $K_3$  służy do korekty częstości zliczeń cząstek  $\alpha$  w górnym oknie pomiarowym, wynikającej z błędnego zaklasyfikowania cząstek  $\beta$ , pochodzących od  $^{228}\text{Ac}$ .

$$K_4 = R_{2\alpha}^1 / R_{2\alpha}^2$$

Współczynnik ten służy do korekty udziału  $^{226}\text{Ra}$  przy obliczaniu stężenia  $^{224}\text{Ra}$  na podstawie pomiaru dokonanego po upływie około doby od zakończenia preparatyki.

Po wyznaczeniu powyższych współczynników można obliczyć stężenia poszczególnych izotopów radu w badanej próbce na podstawie następujących wzorów:

$^{228}\text{Ra}$

$$I_{1\beta}^2 \text{ corr} = (I_{1\beta}^2 - K_1 I_{2T}^2) / (1 - K_1 K_2)$$

$$C_{228\text{Ra}} = I_{1\beta}^2 \text{ corr} A_{228} / (V T_{1\beta}^2)$$

$^{226}\text{Ra}$

$$I_{2\alpha}^2 \text{ corr} = I_{2\alpha}^2 - K_3 I_{1\beta}^2 \text{ corr}$$

$$C_{226\text{Ra}} = I_{2\alpha}^2 \text{ corr} A_{226} / (V R_{2\alpha}^2)$$

$^{224}\text{Ra}$

$$I_{2\alpha}^1 \text{ corr} = I_{2\alpha}^1 - K_3 I_{1\beta}^2 \text{ corr} - K_4 I_{2\alpha}^2 \text{ corr}$$

$$C_{224\text{Ra}} = I_{2\alpha}^1 \text{ corr} A_{224} / (V T_{2\alpha}^1 \text{ corr})$$

gdzie:

$V$  – objętość próbki;

$A_{226}$  – aktywność wzorca  $^{226}\text{Ra}$ ;

$A_{228} = A_{224}$  – aktywność wzorca  $^{228}\text{Ra}$ ;

$I \text{ corr}$  – skorygowana częstość zliczeń;

$C_{228\text{Ra}}, C_{226\text{Ra}}, C_{224\text{Ra}}$  – stężenia poszczególnych izotopów radu w badanej próbce.

Wykorzystując spektrometr Quantulus oraz opisany powyżej sposób przygotowania próbek do badań dla czasu pomiaru 1 godz. i objętości próbki 1 l, osiąga się następujące limity detekcji (LLD – *Lower Limit of Detection*):

$$^{226}\text{Ra} - 3 \text{ Bq/m}^3; \quad ^{228}\text{Ra} - 20 \text{ Bq/m}^3$$

Limity detekcji zostały określone zgodnie z definicją Currie (Currie 1968). Oznaczania  $^{226}\text{Ra}$  są wykonywane z dokładnością  $\pm 8\%$ , a dokładność oznaczania  $^{228}\text{Ra}$  wynosi  $\pm 20\%$  dla stężeń tych izotopów w badanych wodach powyżej  $0,5 \text{ kBq/m}^3$ .

System kontroli jakości w pomiarach stężeń izotopów radu w wodach (Księga Jakości 1992; Mielnikow i inni 1996; Chałupnik, Mielnikow 2003), został wdrożony w Laboratorium Radiometrii i zastosowany zgodnie z wymaganiami norm europejskich i polskich, dotyczących jakości pomiarów (EN/PN-45000). Dzięki temu metoda oznaczania radu w wodach uzyskała akredytację Państwowego Centrum Akredytacji (PCBC 1993; PCA 2002).

Wody radowe są zazwyczaj analizowane w seriach, zawierających po 16 badanych próbek. Aby zapewnić dobrą jakość wykonywanych analiz, co piąta, wybrana losowo, próbka jest preparowana jako próbka podwójna. W każdej serii preparuje się też próbkę zerową (*blank sample*) oraz próbki wzorcowe (standardy) obu izotopów radu oraz co najmniej jedną próbkę referencyjną. Wzorzec  $^{226}\text{Ra}$  został wyprodukowany w firmie Amersham (Wlk. Brytania), a standard  $^{228}\text{Ra}$  pochodzi z amerykańskiej Environmental Protection Agency (EPA). Jako próbki referencyjne są wykorzystywane wody kopalniane o bardzo dobrze znanym składzie chemicznym i dokładnie określonych stężeniach izotopów radu, także za pomocą spektrometrii promieniowania gamma. Jak wspomniano, dokładność i precyzja metody oznaczania radu w wodach kopalnianych została wielokrotnie potwierdzona w czasie międzynarodowych badań porównawczych (Chałupnik i inni 1996a).

Jedynym mankamentem tej metody oznaczania radu jest długi czas oczekiwania na analizę próbek, gdyż od preparatyki próbek do uzyskania wyników trzeba czekać co najmniej miesiąc.

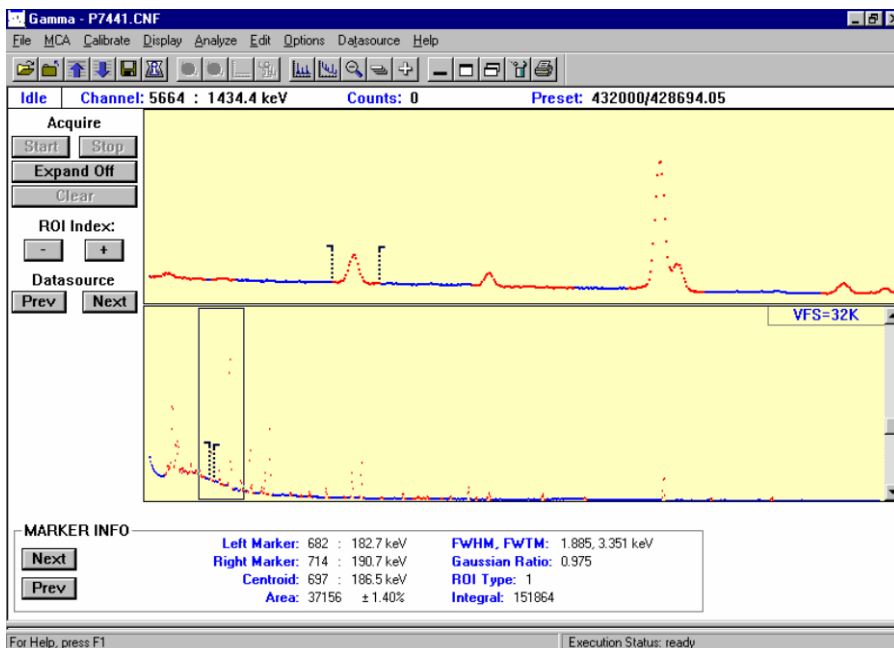
Laboratorium Radiometrii uczestniczyło od 1993 roku regularnie w programie badań porównawczych  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  dla próbek wodnych, zorganizowanym przez EPA, z bardzo dobrymi rezultatami (Chałupnik i inni 1996a).

### 3.3.2. Spektrometria promieniowania gamma

Zastosowanie metody spektrometrii promieniowania gamma do oznaczania izotopów radu w wodach (Lucas i Markun 1992; Brajnik 1985) umożliwia co prawda równoczesne oznaczanie trzech izotopów radu  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$ , ale bez zateżania próbek próg detekcji nawet dla pomiarów trwających 24 godz., wynosi nie mniej niż 0,5 kBq/m<sup>3</sup>. Pomiary stężeń tych izotopów można wykonać metodą spektrometrii promieniowania  $\gamma$ , ponieważ niektóre z nich lub ich produkty rozpadu emitują charakterystyczne promieniowanie  $\gamma$  o określonej energii czy energiach. Toteż analizując tzw. widmo promieniowania gamma badanej próbki można określić stężenia poszczególnych izotopów radu, przez identyfikację ich linii charakterystycznych oraz mierząc ich natężenie. W wyniku pomiaru próbki za pomocą zestawu spektrometrycznego otrzymuje się widmo energetyczne promieniowania  $\gamma$ . Znając natężenie charakterystycznych linii promieniowania  $\gamma$  w widmie próbek wzorcowych o znanych stężeniach izotopów promieniotwórczych i porównując je z natężeniem takich samych linii w widmie próbek badanych, można określić stężenie poszczególnych izotopów. Kalibrację zestawu wykonuje się za pomocą atestowanych wzorców o znanych zawartościach określonych izotopów promieniotwórczych (Michalik i inni 1995). Na rysunku 9 przedstawiono widmo promieniowania gamma, otrzymane dla próbki osadów kopalnianych, na którym zaznaczono linię 186 keV  $^{226}\text{Ra}$ .

Zaletą tej metody jest stosunkowo proste (w porównaniu z preparatyką chemiczną, stosowaną w technice ciekłoscintylacyjnej) przygotowanie próbek. Dodatkową zaletą jest także możliwość analizowania praktycznie dowolnej mieszaniny izotopów gamma-promieniotwórczych w trakcie jednego pomiaru. Pewnym ograniczeniem metody jest długi czas pomiaru pojedynczej próbki, zazwyczaj wynoszący 24 godz.

W Laboratorium Radiometrii rutynowo określa się, za pomocą spektrometrii promieniowania gamma, stężenia następujących izotopów:  $^{226}\text{Ra}$  z szeregu uranowego,  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  z szeregu torowego oraz potasu  $^{40}\text{K}$ . Próg detekcji dla wymienionych wyżej izotopów wynosi około 0,5 Bq/kg przy czasie pomiaru 24 godz., dla próbki o objętości 1 litra, mierzonej za pomocą zestawu z detektorem HPGe firmy PGT o objętości 190 cm<sup>3</sup> i wydajności względnej 45% (fot. 2). Do analizy otrzymanego widma jest wykorzystywane oprogramowanie GENIE-2000 firmy Canberra-Packard.



Rys. 9. Przykładowe widmo promieniowania gamma próbki z zaznaczonym pikiem  $^{226}\text{Ra}$  o energii 186 keV

Fig. 9. The gamma spectrum of the solid sample with 186 keV peak of  $^{226}\text{Ra}$



Fot. 2. Detektor półprzewodnikowy z próbką na stanowisku pomiarowym

Fot. 2. Gamma spectrometry – the semiconductor detector and a sample

### 3.3.3. Oznaczanie radu $^{226}\text{Ra}$ metodą emanacyjną

Jest to często stosowana metoda umożliwiająca oznaczanie stężeń izotopu  $^{226}\text{Ra}$  w wodach (np. Scheibel i inni 1979; Schönhofer, Henrich 1987; Wardaszko i inni 1996), na podstawie oznaczenia  $^{222}\text{Rn}$ . Polega ona na przechowywaniu próbek w szczelnych pojemnikach przez okres około miesiąca. W tym czasie w wyniku rozpadu  $^{226}\text{Ra}$  w próbkach powstaje  $^{222}\text{Rn}$ , będący w stanie równowagi z radem. Po tym okresie radon można „wypłukać” z próbki powietrzem czy innym obojętnym gazem i przenieść do komórki Lucasa. Mierząc stężenie radonu, który po „wymyciu” z próbki został przetransportowany do komórki Lucasa, można określić stężenie radu, zawartego w badanej próbce wody. Zaletą tej metody jest jej prostota i brak zależności uzyskiwanych wyników od mineralizacji próbki, jej składu chemicznego czy występujących w niej zanieczyszczeń. Problemem jest jednak zapewnienie szczelności układu pomiarowego, ponadto pewnym ograniczeniem metody jest możliwość oznaczania wyłącznie  $^{226}\text{Ra}$ .

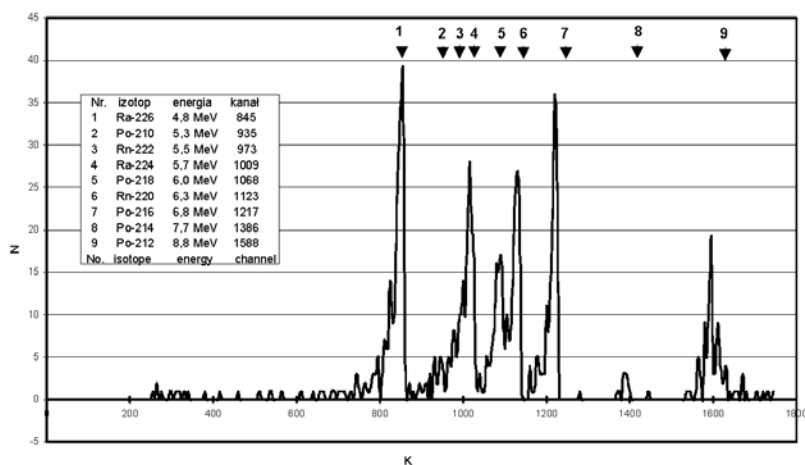
Odmianą metody emanacyjnej (ekstrakcyjnej), którą można wykorzystywać do pomiaru  $^{226}\text{Ra}$  lub/i  $^{222}\text{Rn}$  w wodach jest modyfikacja metody ciekłych scyntylatorów, zwana też metodą próbek dwufazowych (Schönhofer 1993). Technika preparatyki jest stosunkowo prosta i polega na tym, że 10 ml próbki wody miesza się z 10 ml scyntylatora toluenowego. Scyntylator (faza organiczna) nie miesza się z wodą, a radon, występujący w wodzie samodzielnie lub będący produktem rozpadu radu, jest ekstrahowany do scyntylatora. Pomiar, wykonany po upływie kilku godzin od pobrania próbki, pozwala na oznaczenie stężenia  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie, natomiast powtórny pomiar po około 30 dniach umożliwia oznaczenie w próbce izotopu  $^{226}\text{Ra}$  (Salonen 1993). Zaletą metody jest prosta preparatyka, natomiast pewnymi wadami są niezbyt dobry próg detekcji nawet w niskotłowym spektrometrze Quantulus (dolny próg detekcji, LLD, około 0,1 kBq/m<sup>3</sup> zarówno dla  $^{226}\text{Ra}$ , jak i  $^{222}\text{Rn}$ ) oraz brak możliwości oznaczania  $^{228}\text{Ra}$  (Sidebotham i inni 1994; Chałupnik i inni 1994).

### 3.3.4. Oznaczanie izotopów radu metodą spektrometrii promieniowania $\alpha$

Do oznaczania  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  w wodach można zastosować metodę spektrometrii promieniowania alfa. Jej zaletą jest niski próg detekcji, porównywalny albo nawet lepszy od progu detekcji metody ciekłych scyntylatorów (Zimmerman, Armstrong 1975; Lim, Dave 1981; Burnett, Tai 1992; Smithson 1990). Założenia przy opracowywaniu metody spektrometrii alfa dla wód kopalnianych były następujące:

- Należało opracować szybką metodę oznaczania izotopów radu, a w szczególności  $^{226}\text{Ra}$  w próbkach wodnych. Metoda ta miała umożliwiać określanie stężenia radu w czasie krótszym niż 48 godzin.
- Założono, że szybka metoda powinna polegać na poddaniu próbki wstępnej preparatyce chemicznej, w celu doprowadzenia do wydzielenia się z próbki wody radu z nośnikiem barowym, który w późniejszym etapie byłby poddawany pomiarowi.
- Pomiary miały być wykonane na spektrometrze promieniowania alfa, połączonym z analizatorem wielokanałowym i komputerowym systemem akwizycji danych.

Widmo próbki otrzymanej z wody radowej przedstawiono na rysunku 10. Widać na nim piki, pochodzące od  $^{224}\text{Ra}$  i  $^{226}\text{Ra}$  oraz ich produktów rozpadu.



**Rys. 10.** Widmo promieniowania alfa próbki wody kopalnianej: N – liczba zliczeń, K – numer kanału

**Fig. 10.** The alpha spectrum of the mine water sample: N – number of counts, K – channel number

W pomiarach tą metodą wykorzystuje się detektor półprzewodnikowy. Próbkę wody przeznaczonej do pomiaru należy poddać preparatyce chemicznej, na przykład przez wytrącenie radu czy elektroosadzanie. Można to wykonać, dodając określone ilości roztworu kwasu cytrynowego i chlorku baru. Po strąceniu kompleksu barowo-radowego przesącza się wodę przez filtr membranowy, na którym osadza się strącony osad. Pomiary promieniowania alfa przeprowadzane są w warunkach wysokiej próżni (poniżej 0,1 mm Hg). Metoda ta umożliwiła oznaczenie stężenia alfa promieniotwórczych izotopów radu, czyli  $^{224}\text{Ra}$  i  $^{226}\text{Ra}$ , ale nie ma możliwości oznaczenia  $^{228}\text{Ra}$  ze względu na fakt, że jest on emitерem wyłącznie promieniowania  $\beta$ , podobnie zresztą jak produkt jego rozpadu  $^{228}\text{Ac}$ . Pewną wadą tej metody jest długi czas pomiaru, wynoszący co najmniej 24 godz. dla pojedynczej próbki (Śmieszek i inni 1998; Tosheva, Chałupnik i Kies 2003).

## OPRACOWANIE PREPARATYKI CHEMICZNEJ

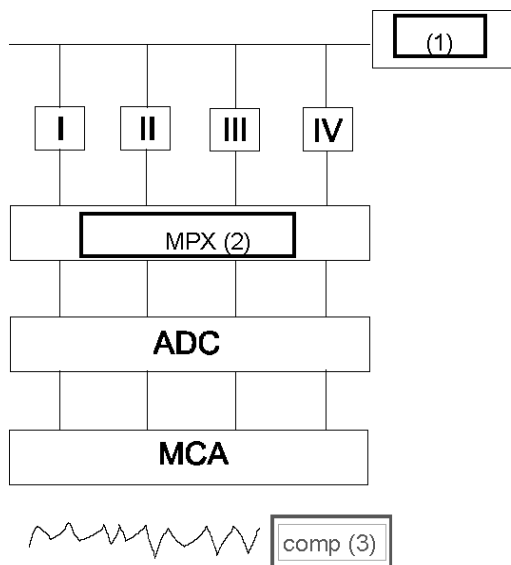
Przyjęto, że podstawą preparatyki chemicznej będzie preparatyka stosowana w technice ciekłoscintylacyjnej. W takim przypadku podstawowym problemem, jaki wiązał się z wykonaniem preparatyki chemicznej, było dobranie odpowiedniej ilości nośnika barowego, pozwalającej na uzyskanie optymalnej ilości osadu. Należało określić, jaką ilość chlorku baru trzeba dodać do próbki, aby cały zawarty w niej rad mógł wytrącić się z barem w postaci osadu. Dodanie zbyt małej ilości nośnika powodowało niepełne współstrącenie się radu zawartego w próbce, natomiast zbyt duża ilość nośnika powodowała uzyskanie nadmiernej ilości osadu, a w rezultacie następowała znacząca samoabsorpcja cząstek alfa w próbce. Przez to widmo promieniowania uzyskane z pomiaru takiej próbki było bardzo rozmyte, co przedstawiono na rysunku 11.

Rys. 11. Widmo promieniowania alfa badanej próbki, w przypadku optymalnej i nadmiernej ilości osadu siarczanu baru: N – liczba zliczeń, K – numer kanału

Fig. 11. The alpha spectrum of the measured sample for an optimal amount of barium carrier (blue) and in case of its excess (red): N – number of counts, K – channel number

W celu wyeliminowania samoabsorpcji cząstek alfa w próbce i tym samym uzyskania maksymalnie czytelnego widma promieniowania alfa (wyraźnie rozdzielone piki), należało dobrać taką ilość nośnika, aby ilość powstałego osadu nie powodowała znaczącego pochłaniania cząstek alfa. Wiadomo, że cząstki alfa mają bardzo krótki zasięg, dlatego bardzo ważnym elementem metody było uzyskanie takiej grubości osadu, żeby zdecydowana większość cząstek alfa miała możliwość dotarcia do detektora. Stwierdzono, że optymalną objętością nośnika jest 10 ml 0,001N BaCl<sub>2</sub>, zawierającą około 1 mg baru. Wydajność procesu jest określana przez ważenie filtra przed i po depozycji na nim osadu.

Do pomiaru aktywności promieniowania alfa jest wykorzystywana aparatura, której podstawowym elementem są komory próżniowe z umieszczonymi w nich krzemowymi detektorami promieniowania alfa (rys. 12). Komory umieszczone są w kasie NIM model 2000 firmy CANBERRA i podłączone do pompy próżniowej. Wyjścia z przedwzmacniaczy detektorów półprzewodnikowych podłączone są do multipleksera MIXER/ROUTER firmy CANBERRA Model 1520, który umożliwia jednocześnie korzystanie z zainstalowanych komór. Sygnały analogowe przetwarzane są na cyfrowe w przetworniku analogowo-cyfrowym (ADC). Koniecznym uzupełnieniem systemu jest komputer z wbudowanym analizatorem wielokanałowym (MCA) i z zainstalowaną w nim aplikacją do akwizycji widm promieniowania alfa – w tym przypadku jest to SYSTEM S-100 firmy CANBERRA.



**Rys. 12.** Schemat blokowy aparatury pomiarowej dla spektrometrii alfa: 1 – pompa, I, II, III, IV – komory próżniowe z krzemowymi detektorami promieniowania alfa, 2 – multiplexer (MPX), ADC – przetwornik analogowo-cyfrowy, MCA – analizator wielokanałowy, 3 – komputer

**Fig. 12.** The sketch plan of the instrumentation for alpha spectrometry: 1 – pump, I, II, III, IV – vacuum chambers with silicon semiconductor detectors, 2 – multiplexer (MPX), ADC – analog-digital converter, MCA – multichannel analyser, 3 – computer

Do określenia granicy wykrywalności danego izotopu radu (w tym przypadku  $^{226}\text{Ra}$ ) zastosowano definicję podaną przez Currie (Currie 1968). Zgodnie z nią dolny próg detekcji (*Lower Limit of Detection* – LLD) może być wyznaczony ze wzoru

$$\text{LLD} = \frac{2,71 + 3,29\sqrt{N_p}}{kVt}, \frac{\text{Bq}}{\text{dm}^3}$$

gdzie:

- $N_p$  – liczba zliczeń tła,
- $k$  – współczynnik kalibracji, cpm/Bq;
- $V$  – objętość próbki, l;
- $t$  – czas pomiaru, min,

a współczynnik kalibracji jest określony jako

$$k = \frac{N}{tA}, \text{ cpm/Bq};$$

gdzie:

- $t$  – czas pomiaru, min;
- $A$  – aktywność wzorca  $^{226}\text{Ra}$ , Bq;
- $N$  – liczba zliczeń, otrzymana w czasie pomiaru wzorca.

Z pomiarów otrzymano następujące wyniki:

$N_p = 22$  zliczenia,

$N = 1757$  zliczeń,

$t = 1440$ , min;

$A = 0,222$ , Bq;

$V = 0,05$ , l.

Stąd można wyliczyć, że w przypadku stosowanej aparatury, dla próbek o objętości 0,05 l i przy czasie pomiaru 24 godzin – dolny próg detekcji (LLD) opracowanej metody jest mniejszy niż 0,05 Bq/l.

## LINIOWOŚĆ METODY

W celu określenia liniowości metody wykonano badania próbek, które zawierały taką samą ilość chlorku baru (10 ml 0,001N BaCl<sub>2</sub>), zmieniano natomiast ilość wzorca radowego. Wyniki otrzymane zamieszczono w tablicy 3.

**Tablica 3.** Wyniki uzyskane przy badaniu liniowości metody

| Ilość wzorca radowego <sup>226</sup> Ra, ml | Aktywność Bq/próbkę | Liczba zliczeń czas pomiaru 24 h |
|---------------------------------------------|---------------------|----------------------------------|
| 1                                           | 0,00222             | 14                               |
| 5                                           | 0,01110             | 70                               |
| 10                                          | 0,02220             | 158                              |
| 20                                          | 0,04440             | 490                              |
| 30                                          | 0,06660             | 627                              |
| 50                                          | 0,11100             | 1093                             |
| 70                                          | 0,15540             | 1500                             |

Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono wykres, który pokazuje, że liniowość metody jest zachowana (rys. 13).

Równanie prostej:  $y = ax + b$

Wartość współczynników:  $a = 21,4$ ;  $b = 0,7$

Podsumowując, podczas opracowywania metody wykonano:

- pomiary pozwalające na określenie optymalnej ilości nośnika barowego i ustalono, że do uzyskania optymalnej ilości osadu należy do próbki zawierającej 10 ml wody dodać 10 ml 0,001 N BaCl<sub>2</sub>;
- pomiary tła komór stosowanej aparatury, które następnie zostały wykorzystane do obliczeń progu detekcji;
- badania powtarzalności metody; uzyskane wyniki były bardzo zadowalające, a rozrzut wartości mierzonych nie przekraczał 10% liczby zliczeń;
- badania liniowości metody, które potwierdziły istnienie takiej zależności;

Rys. 13. Badanie liniowości metody – wykres wyników uzyskanych w pomiarach: N – liczba zliczeń, V – objętość wzorca  $^{226}\text{Ra}$

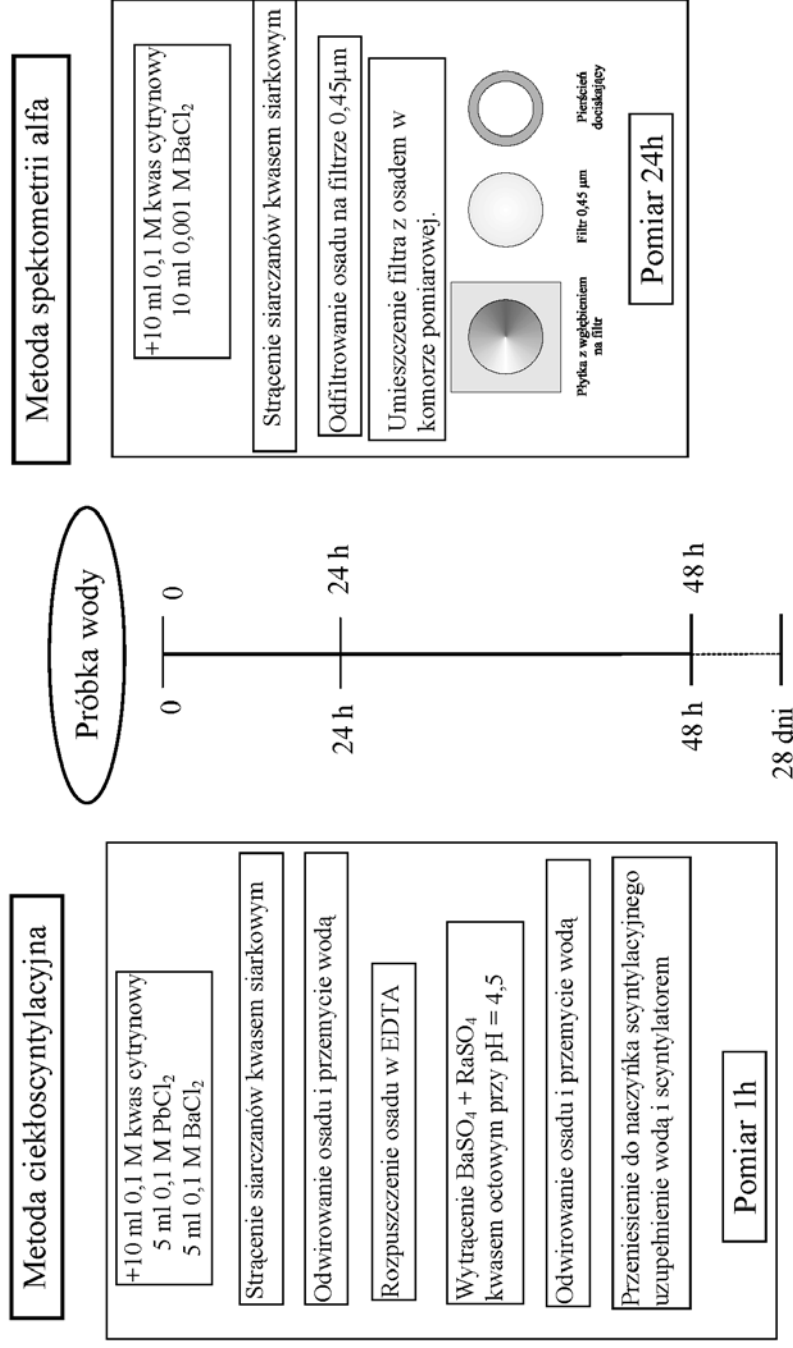
**Fig. 13.** The investigations of the linearity of the method: N – number of counts, V – the volume of  $^{226}\text{Ra}$  standard

- obliczenia pozwalające na określenie progu detekcji metody – LLD; wykonano obliczenia granicy wykrywalności; na podstawie przeprowadzonych obliczeń, stwierdzono, że dla stosowanej objętości próbki równej 0,05 l i czasu pomiaru 24 godz. próg detekcji dla stosowanego zestawu pomiarowego jest mniejszy od 0,04 Bq/l (0,04 kBq/m<sup>3</sup>).

Porównanie szybkiej metody oznaczania radu z rutynowo stosowaną w Laboratorium Radiometrii metodą ciekłych scyntylatorów przedstawiono na rysunku 14.

Opracowana szybka metoda może być stosowana w przypadkach, kiedy potrzebne jest szybkie oznaczenie stężenia  $^{226}\text{Ra}$  w wodach, na przykład w czasie oczyszczania wód kopalnianych z radu, czy w czasie kontroli promieniotwórczych skażeń środowiska przez kopalnie (Chałupnik, Mielnikow 2001). Umożliwia ono także oznaczanie stężeń  $^{224}\text{Ra}$ , co prawda można oznaczać metodą ciekłoscyntylacyjną, ale występuje wtedy duża interferencja z  $^{226}\text{Ra}$ . Metodą tą jednak nie można oznaczać  $^{228}\text{Ra}$ , a znajomość stężeń tego izotopu jest bardzo potrzebna przy określaniu wielkości skażeń środowiska izotopami radu, jak i możliwych dawek dla ludności od wód pitnych czy mineralnych (Schönhofer i inni 2005).

Poza wspomnianymi wyżej metodami wydzielania i oznaczania izotopów radu, istnieje jeszcze wiele innych głównie izotopu  $^{226}\text{Ra}$ . Są to między innymi metoda ekstrakcyjna z użyciem żywic jonowymiennych, połączona ze spektrometrią alfa (Moebius i inni 1993; 2001). Wykorzystuje się czasem promieniowanie Czerenkova, wywoływane przez cząstki  $\beta$ , emitowane przez produkty rozpadu radu (Blackburn, Al-Masri 1993; Chałupnik i inni 1994), czy nawet detektory śladowe (Somogyi 1990). Podkreślić jednak należy, że jako podstawowe techniki oznaczania są traktowane: metoda ciekłych scyntylatorów, metoda spektrometrii promieniowania alfa lub metoda emanacyjna.



**Rys. 14.** Oznaczanie stężenia izotopów radu

Fig. 14. A comparison of two methods for radium measurements; liquid scintillation spectrometry (left side) and alpha spectrometry (right side)

### 3.4. Zagrożenie radiacyjne w kopalniach

Jednym z zagrożeń naturalnych, występujących w polskich kopalniach węgla kamiennego, jest zagrożenie radiacyjne. Jest spowodowane ono występowaniem naturalnych izotopów promieniotwórczych w wyrobiskach górniczych. Podstawowymi czynnikami narażenia radiacyjnego są (Lebecka i inni 1985c, Lipowczan i inni 1996; Skowronek i inni 2005):

- krótkożyciowe produkty rozpadu radonu,
- wody kopalniane, zawierające izotopy radu,
- osady wytrącające się z wód radonośnych.

Te czynniki narażenia radiacyjnego są kontrolowane w ramach systemu kontroli narażenia górników (Lebecka i inni 1985c; Chałupnik i inni 2000b). Jednym ze źródeł zagrożenia radiacyjnego są wody o podwyższonej promieniotwórczości.

#### 3.4.1. Krótkożyciowe produkty rozpadu radonu

Radon jest promieniotwórczym gazem szlachetnym, stanowiącym jeden z produktów rozpadu uranu i toru. W szeregu uranowym występuje izotop radonu  $^{222}\text{Rn}$ , natomiast w szeregu torowym izotop  $^{220}\text{Rn}$ , zwany toronem. Okres połowicznego rozpadu izotopu  $^{222}\text{Rn}$  wynosi 3,8 dnia, ale jego izotopem macierzystym jest izotop radu  $^{226}\text{Ra}$  o okresie połowicznego rozpadu 1600 lat. Rad powszechnie występuje w przyrodzie, a przeciętne stężenie izotopu  $^{226}\text{Ra}$  w skorupie ziemskiej wynosi 25 Bq/kg. Radon jest stale produkowany z radu i w odpowiednich warunkach ulatnia się do atmosfery.

W kopalniach węgla kamiennego GZW nie stwierdzono dotąd występowania w górotworze minerałów, zawierających uran. Średnie stężenia izotopów radu w węglach są mniejsze od średnich wartości światowych, a w skałach towarzyszących porównywalne ze średnią dla skorupy ziemskiej (Michalik i inni 1986; Wysocka, Skowronek 1990). Nie stwierdzono dotąd, by podczas drażenia wyrobisk korytarzowych nastąpił znaczący wzrost stężeń radonu lub jego pochodnych na odcinku od wlotu powietrza do przodka wyrobiska.

Sam radon jest stosunkowo słabo radiotoksyczny, gdyż jako gaz szlachetny jest łatwo usuwany z organizmu przez wydychanie. Dużo bardziej radiotoksyczne są powstające na skutek jego rozpadu promieniotwórcze nuklidy, a mianowicie izotopy polonu, bizmutu i ołowiu. Krótkożyciowymi produktami rozpadu  $^{222}\text{Rn}$  (radonu) są:  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Pb}$  oraz  $^{214}\text{Po}$ , zaś produktami rozpadu  $^{220}\text{Rn}$  (toronu) są izotopy:  $^{216}\text{Po}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{212}\text{Po}$  i  $^{208}\text{Tl}$ . Są to izotopy pierwiastków będących ciałami stałymi. Powstają w postaci atomów naładowanych elektrycznie i w powietrzu chętnie łączą się z aerozolami i pyłami, tworząc tak zwane aerozole promieniotwórcze. Ich krótkie czasy życia, nieprzekraczające kilkunastu minut, w znacznym stopniu utrudniają usuwanie ich z organizmu przez wydychanie. Izotopy te, zwane krótkożyciowymi produktami rozpadu radonu, stanowią najpoważniejsze źródło narażenia radiacyjnego przeciętnego człowieka. Znacznie bardziej niebezpieczne są pochodne radonu  $^{222}\text{Rn}$

niż toronu  $^{220}\text{Rn}$  i dlatego w większości przypadków mierzy się jedynie stężenia pochodnych radonu.

W wyrobiskach górniczych kopalń podziemnych stężenia radonu i krótkożyciowych produktów jego rozpadu bywają większe niż gdzie indziej, gdyż jest to przestrzeń z ograniczoną wentylacją, otoczona skałami, często mocno spękanymi. O ile na otwartej przestrzeni średnie stężenie radonu wynosi w przybliżeniu  $8\text{--}10\text{ Bq/m}^3$  (UNSCEAR 1982; UNSCEAR 2000), to w kopalniach węgla na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego zmierzono stężenie do  $15\ 000\text{ Bq/m}^3$ , a w kopalniach dolnośląskich nawet  $150\ 000\text{ Bq/m}^3$  (Chałupnik i inni 1987; Skowronek 1991).

Do powietrza wentylacyjnego ze skał, zrobów i wód radonowych emanuje radon, a na skutek jego sukcesywnego rozpadu powstają jego pochodne. Gdyby nie były one usuwane z powietrza w wyniku osiadania na ociosach, opadania pyłów na spąg czy przewietrzania wyrobisk, to po pewnym czasie aktywności radonu i jego pochodnych byłyby jednakowe. Im starsze jest powietrze, tym więcej zawiera ono produktów rozpadu radonu, ale po pewnym czasie może zostać osiągnięta równowaga dynamiczna między izotopem macierzystym i jego produktami rozpadu. Stąd, im dłuższa jest droga przepływu powietrza i mniejsza prędkość przepływu, tym więcej może się w nim znajdować aerozoli promieniotwórczych. Ponadto, im więcej jest w powietrzu ośrodków kondensacji, jak pyły i mgła wodna, tym mniej znaczący staje się udział tzw. frakcji wolnej pochodnych radonu w powietrzu i współczynnik równowagi promieniotwórczej może być większy.

W praktyce rzadko mierzy się stężenia poszczególnych pochodnych radonu, a zazwyczaj stosuje się pojęcie stężenia energii potencjalnej alfa pochodnych radonu. Mierzona jest ona w dżulach na metr sześcienny i wyraża całkowitą energię, jaką w postaci promieniowania alfa uwolniłyby pochodne radonu zawarte w jednostce objętości powietrza, gdyby uległy całkowitemu rozpadowi. Ten sposób najlepiej oddaje stan narażenia człowieka na pochodne radonu.

Jak wspomniano, zależność między stężeniem radonu a jego produktami rozpadu wyraża współczynnik równowagi promieniotwórczej  $F$ , zdefiniowany jako stosunek rzeczywistego stężenia energii potencjalnej alfa pochodnych radonu do stężenia energii potencjalnej alfa produktów rozpadu, jaką miałyby w stanie całkowitej równowagi z radonem. Badania wykazały, że (Skowronek 1992) w kopalniach węgla stosunek ten zmienia się w bardzo szerokim zakresie: od 0,01 do 0,9. Uniemożliwia to w praktyce wykorzystanie pomiarów radonu do oceny narażenia radiacyjnego górników. Radon, o czym była mowa, daje niewielki wkład w dawkę promieniowania, jaką wchłaniają płuca osoby narażonej. By ocenić prawidłowo wielkość tej dawki, należy znać bądź to stężenia pochodnych radonu, bądź też stężenie radonu i jednocześnie współczynnik równowagi promieniotwórczej między nim i jego pochodnymi. Konieczny jest więc nawet, w tym drugim przypadku bezpośredni pomiar stężenia krótkożyciowych produktów rozpadu radonu lub stężenia energii potencjalnej alfa (Chałupnik 1996; Holub i inni 1995).

Do tej pory największe zmierzone stężenie energii potencjalnej alfa w polskich kopalniach węgla wynosiło  $63 \mu\text{J}/\text{m}^3$ , przy czym należy zaznaczyć, że pomiar wykonano w pobliżu starych chodników pouranowych (Chałupnik i inni 1987). W kopalniach GZW zmierzone do tej pory stężenia energii potencjalnej alfa nie przekraczały wartości  $15 \mu\text{J}/\text{m}^3$  (Skowronek 1998).

### 3.4.2. Promieniotwórcze wody

Jak wspomniano we wstępie, w polskich kopalniach występują dwa typy wód radowych – barowe i bezbarowe (Lebecka i inni 1987). Współstrącanie się radu wraz z barem z wód typu A zachodzi zazwyczaj w wyrobiskach podziemnych, co powoduje powstawanie osadów o podwyższonej promieniotwórczości i wzrost narażenia radiacyjnego załóg górniczych. Proces ten zachodzi czasami jako zjawisko spontaniczne, a niekiedy jest rezultatem oczyszczania wód kopalnianych z radu. Procesy te powodują zmniejszenie całkowitej aktywności radu zrzucanego do rzek, gdyż wytrącanie zachodzi częściowo w wyrobiskach podziemnych. W wodach typu B bar nie występuje, dlatego wytrącanie radu z takich wód nie zachodzi i przed ich oczyszczaniem cały rad zawarty w tych wodach trafiał do osadników powierzchniowych a stamtąd do rzek.

Pomiary izotopów radu w wodach są prowadzone w kopalniach GZW przez pracowników Laboratorium Radiometrii Głównego Instytutu Górnictwa od połowy lat siedemdziesiątych XX w. Dane te są gromadzone w bazie danych radiometrycznych Laboratorium (Baza Danych LR 2005), w której zebrano prawie 20 000 wyników analiz wód dołowych i powierzchniowych z kopalń węgla, miedzi i innych surowców mineralnych w Polsce. Maksymalne stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w wodach dołowych wynosiło około  $390 \text{ kBq}/\text{m}^3$ , a stężenie  $^{228}\text{Ra}$  około  $90 \text{ kBq}/\text{m}^3$ . W ostatnich latach stężenie izotopów radu w wodach dopływających do wyrobisk górniczych w różnych kopalniach węgla zmienia się w bardzo szerokim zakresie  $0\text{--}110 \text{ kBq}/\text{m}^3$  dla  $^{226}\text{Ra}$  oraz  $0\text{--}70 \text{ kBq}/\text{m}^3$  w przypadku  $^{228}\text{Ra}$  (Skowronek i inni 2005). W większości kopalń węgla w GZW znaleziono wody, w których stężenie izotopów radu przekraczało  $1,0 \text{ kBq}/\text{m}^3$ . Stężenie to zostało uznane za poziom, powyżej którego wody należy traktować jako wody o podwyższonej promieniotwórczości naturalnej (Polska Norma 1988). Największe stężenia zostały stwierdzone w wysokozmineralizowanych wodach typu A pochodzących z głęboko leżących warstw wodonośnych (poziomów wydobywczych). Stosunek aktywności  $^{226}\text{Ra}$  do  $^{228}\text{Ra}$  w wodach radowych typu A wynosi średnio około 2:1. Przeciwnie jest w wodach radowych typu B, w których występuje więcej  $^{228}\text{Ra}$  niż  $^{226}\text{Ra}$ , a średni stosunek aktywności  $^{226}\text{Ra}$ :  $^{228}\text{Ra}$  waha się pomiędzy 1:2 aż do 1:3. Stężenia obu izotopów radu w wodach typu B są mniejsze niż w wodach typu A i osiągały maksymalnie  $20 \text{ kBq}/\text{m}^3$  w przypadku  $^{226}\text{Ra}$ , podczas gdy dla  $^{228}\text{Ra}$  maksymalne stężenie wynosiło  $32 \text{ kBq}/\text{m}^3$  (Baza Danych LR 2005). Zmierzone wartości stężeń radu pozwalają na stwierdzenie, że wody radowe GZW należą do wód o jednych z najwyższych znanych stężeniach radu na świecie.

Bazując na wynikach pomiarów stężeń radu w wodach podziemnych, dopływających do wyrobisk górniczych i danych o wartościach dopływu, obliczono całkowite aktywności obu izotopów radu dopływających do różnych kopalń GZW (Wysocka

i inni 1995). Przybliżona aktywność  $^{226}\text{Ra}$  w wodach dopływających do kopalń węgla na terenie GZW została oszacowana na 725 MBq/dzień (czyli prawie 230 GBq rocznie), podczas gdy dla  $^{228}\text{Ra}$  było to odpowiednio 760 MBq/dzień, a więc 255 GBq rocznie. Pomimo, że stężenia izotopów radu w wodach typu B są zazwyczaj mniejsze niż w wodach radowych typu A, to ilości wód typu B dopływających do kopalń są znacznie większe. W wyniku tego całkowita aktywność radu dopływającego do wyrobisk z wodami typu B jest większa. Największa wartość aktywności izotopów radu w wodach dopływających do pojedynczej kopalni (z wodami typu B) wynosiła: 90 MBq/dzień  $^{226}\text{Ra}$  oraz 165 MBq/dzień  $^{228}\text{Ra}$ . Dla porównania całkowita aktywność radu w dopływach do czterech kopalń rudy miedzi w Polsce wynosiła 31 MBq  $^{226}\text{Ra}$  oraz 9 MBq  $^{228}\text{Ra}$  dziennie.

Podobną procedurę szacowania całkowitej aktywności radu zastosowano dla wód odprowadzanych z poszczególnych kopalń na powierzchnię. W ten sposób obliczono ilość radu zrzuconego na powierzchnię do osadników kopalnianych. W 1995 roku na powierzchnię odprowadzano około 225 MBq/dobę  $^{226}\text{Ra}$  oraz 380 MBq  $^{228}\text{Ra}$  dziennie.

Różnica między wartościami aktywności izotopów radu w wodach dopływających do wyrobisk górniczych i odprowadzanych na powierzchnię, to szacunkowa wartość aktywności izotopów radu, jakie pozostają w wyrobiskach podziemnych na skutek spontanicznego wytrącania radu z barem w postaci siarczanów bądź na skutek zastosowania technologii oczyszczania wód z radu. Obliczone w ten sposób wartości wykazują, że na początku lat dziewięćdziesiątych XX w. we wszystkich wyrobiskach podziemnych wszystkich kopalń na Śląsku pozostawało w postaci osadów około 500 MBq  $^{226}\text{Ra}$  oraz około 380 MBq  $^{228}\text{Ra}$  dziennie. Wartości tych nie można traktować jako dokładne, głównie ze względu na niepewność w określeniu natężeń przepływu, zwłaszcza w wypadku małych dopływów wód.

### 3.4.3. Promieniotwórcze osady

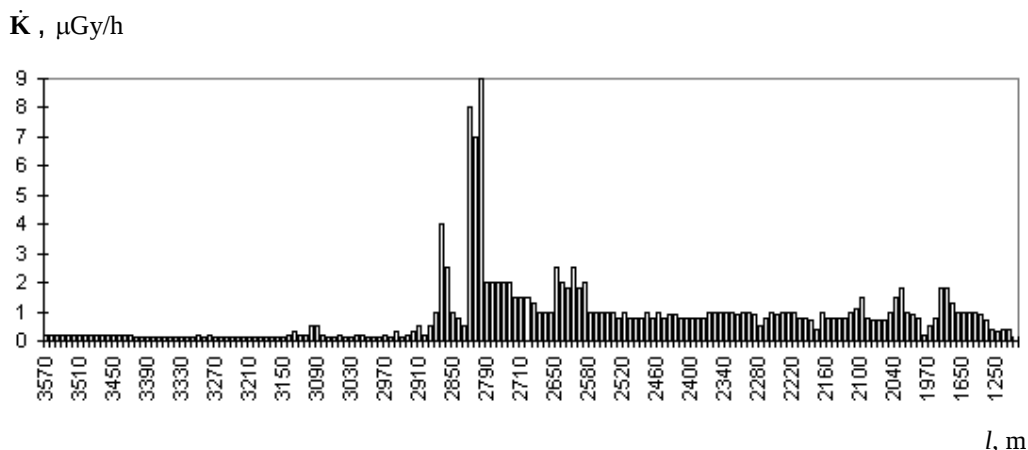
Występowanie promieniotwórczych osadów w wyrobiskach górniczych jest ściśle związane z obecnością wód radowych, szczególnie wód zawierających bar. Obowiązek okresowej kontroli promieniotwórczości osadów i dawek promieniowania gamma spoczywa jednak na wszystkich kopalniach. Z wód radowo-barowych mogą wytrącać się promieniotwórcze osady. Osady takie tworzą się w kilkunastu kopalniach, głównie leżących w południowo-zachodniej części GZW. W miejscach wytrącania się lub gromadzenia osadów o podwyższonej zawartości radu można oczekiwać większych wartości dawek promieniowania gamma. Osady takie mogą również być wchłaniane do organizmu i powodować jego skażenia wewnętrzne.

Osady o podwyższonych stężeniach radu powstają głównie w miejscach, gdzie następuje mieszanie się wód radowych typu A z wodami zawierającymi siarczany. Są to przede wszystkim chodniki wodne, pompownie, ścieki lub rurociągi prowadzące wody słone, czasami osadniki wód dołowych na powierzchni lub ciekły wodne, do których zrzucały wody kopalniane. Osady o stężeniach izotopów radu  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ , przekraczających 10 kBq/kg, zostały znalezione w 19 śląskich kopalniach węgla (Michalik i inni 1997). Obecność osadów o podwyższonej zawartości radu w wyrobiskach

górnictwa czy na powierzchni powoduje wzrost mocy dawki promieniowania gamma w ich sąsiedztwie, a tym samym może prowadzić do wzrostu narażenia radiacyjnego stykających się z nimi osób.

Wpływ obecności osadów na wzrost mocy dawki promieniowania gamma w wyrobiskach górniczych można zilustrować następującym przykładem. W przekopie jednej z kopalń znaleziono wody radowe typu A, zawierające  $^{226}\text{Ra}$  o stężeniu  $110 \text{ kBq/m}^3$ , a stężenie  $^{228}\text{Ra}$  wynosiło około  $70 \text{ kBq/m}^3$ . Zawartość jonów baru w dopływie do tego wyrobiska przekraczała nieco  $1,5 \text{ kg/m}^3$ . Wody te, podczas odprowadzania ściekiem do chodników wodnych, mieszały się z wodami z innych dopływów, zawierającymi jony siarczanowe. W wyniku tego, w ścieku następowało wytrącanie siarczanu radowo-barowego i znaczący wzrost mocy dawki promieniowania gamma w wyrobisku. Osady sedymentowały w ścieku nawet w odległości kilku kilometrów od miejsca, w którym zachodziło mieszanie wód. Wyniki pomiarów mocy dawki promieniowania gamma w tym wyrobisku przedstawiono na rysunku 15. Maksymalna wartość mocy dawki sięgała w tym wyrobisku nawet  $9 \text{ }\mu\text{Gy/h}$ , co wyraźnie określało, w którym miejscu występowały największe dopływy wód radowo-barowych do wyrobiska.

W ośmiu kopalniach GZW zmierzono wartości mocy dawki promieniowania gamma, przekraczające  $3 \text{ }\mu\text{Gy/h}$  (Skowronek 1998), głównie w chodnikach wodnych. W jednym przypadku, maksymalna wartość mocy dawki wynosiła  $30 \text{ }\mu\text{Gy/h}$ . Z uwagi na to, że chodniki wodne muszą być od czasu do czasu czyszczone, oprócz pomiarów środowiskowych mocy dawki promieniowania gamma, konieczne jest stosowanie dozymetrii indywidualnej u górników, pracujących w takich wyrobiskach.



**Rys. 15.** Wyniki pomiarów mocy kermy promieniowania gamma w przykładowym wyrobisku kopalnianym:  $l$  – odległość od szybu,  $\dot{K}$  – moc kermy promieniowania gamma

**Fig. 15.** Results of measurements of kerma rate in the underground gallery:  $l$  – distance from the shaft,  $\dot{K}$  – kerma rate

Przykładem nagromadzenia się promieniotwórczych osadów na powierzchni jest kolektor wód słonych „OLZA”, w którym według oceny GIG znajduje się co najmniej 20 000 ton osadów o całkowitej aktywności  $^{226}\text{Ra}$  ponad 500 GBq (Lebecka i inni 1991). W sąsiedztwie kolektora obserwuje się podwyższone wartości mocy dawki promieniowania gamma, szczególnie w miejscach, gdzie kolektor biegnie na powierzchni (np. przy przechodzeniu przez ciekłe wodne).

Całkowita aktywność właściwa osadów, na skutek zateżnienia radu podczas wytrącania, wynosi czasami nawet 1 MBq/kg (Michalik i inni 1997) i wówczas moc dawki w odległości 1 m od osadów może osiągać 25–30  $\mu\text{Gy/h}$ . Dla porównania wartość tła promieniowania gamma w województwie śląskim nie przekracza poziomu 0,1  $\mu\text{Gy/h}$ . Osady takie mogą powodować znaczne narażenie na promieniowanie gamma, a zależy ono od ich aktywności właściwej, ilości oraz od czasu przebywania w ich sąsiedztwie.

W przeszłości wytrącanie się promieniotwórczych osadów zachodziło spontanicznie, w sposób niekontrolowany, w miejscach mieszania się wód. Obecnie w niektórych kopalniach mieszanie wód radowych typu A z wodami siarczanowymi jest prowadzone pod kontrolą, na przykład w zrobach. Sytuację zmienia także wdrażanie metod oczyszczania wód z radu, gdyż technologie te projektuje się w taki sposób, aby powstające promieniotwórcze osady powstawały w starych zrobach lub izolowanych wyrobiskach podziemnych, uniemożliwiając kontakt z nimi zatrudnionym tam pracownikom.

## 4. SKAŻENIA ŚRODOWISKA NATURALNEGO WOKÓŁ KOPALŃ

### 4.1. Źródła skażeń środowiska wokół kopalń

Jak wspomniano w rozdziale 3, w wyrobiskach podziemnych kopalń głównym źródłem narażenia radiacyjnego są krótkożyciowe produkty rozpadu radonu, a dużo mniejsze znaczenie mają radonośne wody kopalniane i wytrącające się z nich osady o podwyższonej promieniotwórczości (Lebecka i inni 1997a; Lebecka i inni 1997b; Wysocka i Chałupnik 2000; Skowronek i inni 2005). Zupełnie odmiennie przedstawia się sytuacja w przypadku promieniotwórczych skażeń środowiska wokół kopalń. Problem radonu i jego produktów rozpadu, emitowanych z szybów wentylacyjnych kopalń, można w zasadzie zupełnie zaniedbać (Zgadza i inni 1996), natomiast podstawowe źródło skażeń stanowią wody słone o podwyższonej zawartości radu, zrzucające do cieków powierzchniowych oraz w znacznie mniejszym stopniu stałe odpady kopalniane (Wysocka i inni 1996; Skubacz i inni 1990).

Występowanie skażeń środowiska, powodowanych przez wydobycie rudy uranowej, jest powszechnie znane. W celu zapobiegania negatywnym skutkom eksploatacji są stosowane sposoby ograniczania skażeń powierzchni. Jednakże w przypadku górnictwa nieuranowego problem ten powoli docierał do naukowców i świadomości publicznej. Dane z wielu krajów wskazują, że stężenia  $^{226}\text{Ra}$  w wodach dopływających do kopalń nieuranowych mogą osiągać nawet kilkaset  $\text{kBq/m}^3$ , podczas gdy stężenia tego izotopu w wodach powierzchniowych zazwyczaj nie przekraczają  $0,1 \text{ kBq/m}^3$  (UNSCEAR 1982). Wody o podobnym składzie występują nie tylko w kopalniach węgla, ale również w kopalniach miedzi w Zagłębiu Lubimskim (Wysocka i inni 1995). Tak duże stężenia radu, jakie występują w polskich kopalniach, są rzadko spotykane w warunkach naturalnych w przyrodzie, jedynie w Iranie i Japonii znaleziono naturalne wody o zbliżonych stężeniach radu (Sohrabi 1993; Okubo i Sakanue 1975). Wody ze zbliżonymi stężeniami radu dość często natomiast towarzyszą wydobyciu innych surowców mineralnych. Takie wody znajdowano w USA (Tanner 1964), Rumunii (Peic i inni 1996), na Ukrainie (Gucalo 1964), w Australii (Dickson 1966), w Niemczech (Gans i inni 1981; Kolb, Wojcik 1984), w Brazylii (Fernandez, Franklin 2002) i w wielu innych krajach. W ostatnich latach badania tzw. NORM czyli *Naturally Occurring Radioactive Materials* (Naturalnie Występujących Substancji Promieniotwórczych) stają się coraz powszechniejsze i dotyczą różnych gałęzi przemysłu, w tym także przemysłu wydobywczego (NORM III 2001; NORM IV 2004).

Jak wspomniano, radonośne wody kopalniane czasami zawierają jony baru, którego obecność odgrywa podstawową rolę w zachowaniu się radu w środowisku (Chałupnik i inni 2000a). Stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w osadach, wytrącających się z wód radowo-barowych, może osiągać  $380 \text{ kBq/kg}$ , a  $^{228}\text{Ra}$  ponad  $100 \text{ kBq/kg}$ , podczas gdy średnie stężenie tych izotopów w glebie wynosi tylko około  $0,025 \text{ kBq/kg}$  (czyli  $25 \text{ Bq/kg}$ ). Osady takie mogą powodować zagrożenie radiacyjne i skażenia promieniotwórcze terenów przyległych do osadników i cieków powierzchniowych. Odmiennie przedstawia się sytuacja w przypadku wód radowych niezawierających baru. W takim przypadku rad jest transportowany z wodami kopalnianymi na powierzchnię, do osadni-

ków kopalnianych, a stamtąd do rzek (Chałupnik 2002a). Proces usuwania radu z wód na zasadzie adsorpcji na osadach dennych jest powolny, dlatego podwyższone stężenia radu w wodach i osadach dennych obserwuje się w odległości wielu kilometrów od źródeł skażenia (Wysocka i inni 1998; Skubacz i inni 1992). Stężenie izotopów radu w tego typu osadach jest znacznie mniejsze niż w osadach powstających z wód typu A i rzadko przekraczana wartość 1000 Bq/kg (1 kBq/kg).

#### 4.2. System monitoringu skażeń wokół kopalń

Badania występowania wód radowych w kopalniach oraz skażeń środowiska naturalnego na Górnym Śląsku rozpoczęto już w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku (Jureczko i inni 1974). Szybko zrozumiano znaczenie monitoringu skażeń promieniotwórczych, powodowanych przez przemysł węglowy na Śląsku. Ponadto, awaria w Czarnobylu przyczyniła się do dodatkowego zainteresowania tymi problemami. W 1986 roku udało się uregulować problem monitoringu skażeń środowiska, powodowanych przez wody radowe, a w latach następnych podjęto działania w celu ograniczenia skażeń środowiska (Lebecka i inni 1993a).

Na terenie GZW występują dwa główne źródła promieniotwórczych skażeń środowiska naturalnego, związane z górnictwem:

- radonośne wody odprowadzane z kopalń węgla kamiennego,
- odpady stałe o podwyższonej promieniotwórczości, lokowane na składowiskach powierzchniowych.

Monitoring obu tych źródeł jest potrzebny w celu prowadzenia działań, zmierzających do ograniczania skażeń środowiska naturalnego. System kontroli skażeń środowiska wokół kopalń powodowanych przez wody radowe został opracowany i wdrożony w 1986 roku we wszystkich kopalniach węgla kamiennego w Polsce (MGiE 1986). Dzięki temu można było nadzorować wielkość zrzutu radu do środowiska i jego stężenia w odprowadzanych przez kopalnie wodach.

Podstawą systemu była kontrola stężeń izotopów radu w wodach zrzutowych z kopalń jako głównego źródła skażeń środowiska. Pomiary takie wykonywane były z obowiązkową częstotliwością nie mniejszą niż raz w roku (tabl. 4):

- w wodach zbiorczych, odprowadzanych na powierzchnię,
- w osadnikach powierzchniowych,
- w rzekach powyżej i poniżej miejsc zrzutów wód kopalnianych,
- w studniach, będących w zasięgu oddziaływania wód słonych z osadników i skażonych rzek.

System monitoringu obejmował także kontrolę promieniotwórczości wód pitnych z ujęć kopalnianych i podziemnych, przy czym w tych przypadkach częstotliwość kontroli nie powinna być mniejsza niż raz na pół roku.

W przypadku stwierdzenia podwyższonych stężeń radu w wodach zrzutowych (powyżej 0,7 kBq/m<sup>3</sup>), częstotliwość monitoringu była zwiększana i badania takie powinny być wykonywane raz na kwartał. Dodatkowo wykonywano badania stężeń naturalnych izotopów promieniotwórczych w próbkach osadów z osadników wód

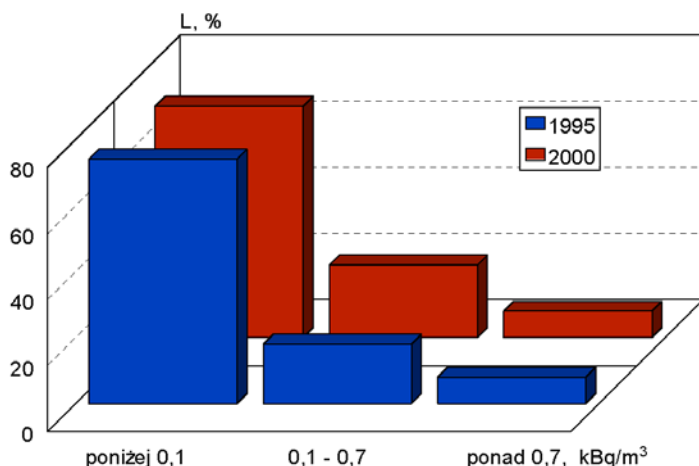
dołowych, w osadach dennych z cieków powierzchniowych, w odpadach lokowanych na hałdach, a także w glebach na terenach przylegających do skażonych cieków i rzek. W celu oszacowania dawek dla okolicznej ludności są wykonywane pomiary mocy dawki i promieniowania gamma. Niekiedy są prowadzone też badania stężeń radonu lub jego produktów rozpadu na otwartym powietrzu i w mieszkaniach w sąsiedztwie terenów o podwyższonej promieniotwórczości naturalnej. Czasem wykonuje się również badania skażeń radem lub innymi izotopami ( $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ) roślinności czy zwierząt.

**Tablica 4.** Zakres i częstotliwość kontroli stężenia radu w wodach kopalnianych, odprowadzanych do środowiska naturalnego

| Wyszczególnienie                                                                                                     | Zakres kontroli                                                                                          | Wymagana częstotliwość kontroli |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| Wody odprowadzane do osadników wód dołowych na powierzchni – wlot i wylot do osadnika lub bezpośrednio do kolektorów | wszystkie kopalnie                                                                                       | raz w roku                      |
|                                                                                                                      | jeżeli stężenie $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$ w wodach zrzutowych przekracza $0,7 \text{ kBq/m}^3$ | co najmniej raz na kwartał      |
| Wody odprowadzane z kopalń do rzek                                                                                   | wszystkie kopalnie                                                                                       | raz w roku                      |
|                                                                                                                      | jeżeli stężenie $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$ w wodach zrzutowych przekracza $0,7 \text{ kBq/m}^3$ | raz na kwartał                  |
| Wody rzeczne powyżej i poniżej punktów zrzutu                                                                        | wszystkie kopalnie                                                                                       | raz w roku                      |
|                                                                                                                      | jeżeli stężenie $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$ w wodach zrzutowych przekracza $0,7 \text{ kBq/m}^3$ | raz na kwartał                  |
| Wody przeznaczone do celów pitnych                                                                                   | wszystkie kopalnie                                                                                       | raz na 6 miesięcy               |
| Ujęcia wód pitnych, znajdujące się w zasięgu oddziaływania wód zrzutowych z kopalń                                   | jeżeli stężenie $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$ w wodach zrzutowych przekracza $0,7 \text{ kBq/m}^3$ | raz na kwartał                  |

Wyniki monitoringu stanowią podstawę do określenia całkowitej aktywności radu, który trafia do środowiska naturalnego z wodami kopalnianymi. Wyniki badań z ostatnich lat wykazały wyraźnie, że promieniotwórcze skażenia środowiska wokół kopalń są przede wszystkim efektem odprowadzania wód radowych typu B z kopalni „Piast” (zarówno Ruch I, jak i Ruch II) oraz kopalni „Ziemowit”. Nieco mniejsze znaczenie ma odprowadzanie wód typu A do Wisły z kopalni „Silesia”. Rozkład stężeń radu w wodach zrzutowych śląskich kopalń przedstawiono na rysunku 16. Wynika z niego, że rozkład ten od połowy lat dziewięćdziesiątych XX w. nie uległ znaczącym zmianom. Co prawda zmniejszyła się liczba kopalń na Śląsku, ale także zmniejszyła się liczba kopalń, z których są zrzucane do środowiska wody o stężeniach przekraczających  $0,7 \text{ kBq/m}^3$ . Udział procentowy tych kopalń w stosunku do całej ich liczby nie

uległ więc zmianie, podobnie zresztą jak dla pozostałych przedziałów stężenia radu w wodach. Znaczącej redukcji uległ natomiast całkowity ładunek radu w wodach odprowadzanych na powierzchnię.



**Rys. 16.** Rozkład stężeń  $^{226}\text{Ra}$  w wodach zrzutowych ze śląskich kopalń węgla (dane z lat 1995 i 2000): L – liczba kopalń

**Fig. 16.** The distribution of  $^{226}\text{Ra}$  concentration in discharge waters of Silesian coal mines (in years 1995 and 2000); L – number of collieries

### 4.3. Bilans radu odprowadzanego z wodami kopalnianymi na powierzchnię

W Laboratorium Radiometrii Głównego Instytutu Górnictwa od wielu lat są prowadzone systematyczne badania wód dołowych w kopalniach oraz wód odprowadzanych na powierzchnię (Lebecka i inni 1997a). Na podstawie wyników wielu analiz radiochemicznych wód powierzchniowych został opracowany bilans całkowitej aktywności radu zrzuconego do środowiska naturalnego z wodami słonymi z kopalń węgla na Śląsku (Wysocka i inni 1995). Oszacowanie zostało wykonane na podstawie:

- wyników oznaczeń stężeń izotopów radu w wodach odprowadzanych przez wszystkie kopalnie węgla kamiennego do środowiska,
- danych o ilości wód zrzucanych z poszczególnych kopalń.

Oszacowana została również całkowita aktywność izotopów radu, jaka pozostaje w wyrobiskach podziemnych na skutek wytrącania się osadów o podwyższonej promieniotwórczości. Powstają one na skutek przypadkowego mieszania się wód radowych z innymi wodami dołowymi o różnym składzie chemicznym lub też w następstwie oczyszczania wód z radu w wyrobiskach podziemnych. Podstawę oszacowania stanowiły:

- wyniki pomiarów stężeń izotopów radu w wodach dopływających do wyrobisk kopalnianych,
- ustalone ilości wody w dopływach do poszczególnych partii różnych kopalń,

- obliczone całkowite aktywności izotopów radu usuwanych z wyrobisk podziemnych do osadników na powierzchni w poszczególnych kopalniach.

Szacunki takie są obarczone dużym błędem (szczególnie w przypadku wód dopływających do wyrobisk dołowych), jednakże dają pogląd na skalę skażeń. Dane za 1995 rok na przykład wykazały, że aktywność izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$ , zrzuconego ze słonymi wodami do rzek wynosiła w przybliżeniu około 225 MBq dziennie (80 GBq/rok), natomiast w przypadku  $^{228}\text{Ra}$  wartość ta wynosiła około 380 MBq/dzień – czyli 140 GBq na rok (Wysocka i inni 1995). W tym okresie prawie 70%  $^{226}\text{Ra}$  pozostawało w wyrobiskach podziemnych w postaci osadów siarczanu radowo-barowego i jedynie około 50% w przypadku  $^{228}\text{Ra}$  (rys. 17). W 2002 roku przygotowano kolejny bilans skażeń środowiska radem (Chałupnik, Wysocka, 2003b). Generalnie można stwierdzić, że wyniki bilansu z 2002 roku są niższe w odniesieniu do bilansu z 1995 roku. Jednym z powodów było rozpoczęcie oczyszczania wód z radu w kopalni „Piaś”, które doprowadziło do zmniejszenia ładunku radu, odprowadzanego z kopalń węgla do środowiska. Tylko to przedsięwzięcie spowodowało, że sumaryczna aktywność radu w wodach zrzutowych zmalała o około 150 MBq/dobę, w tym o prawie 60 MBq/dobę w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  i około 90 MBq/dobę w przypadku  $^{228}\text{Ra}$  (Chałupnik i inni 1998).

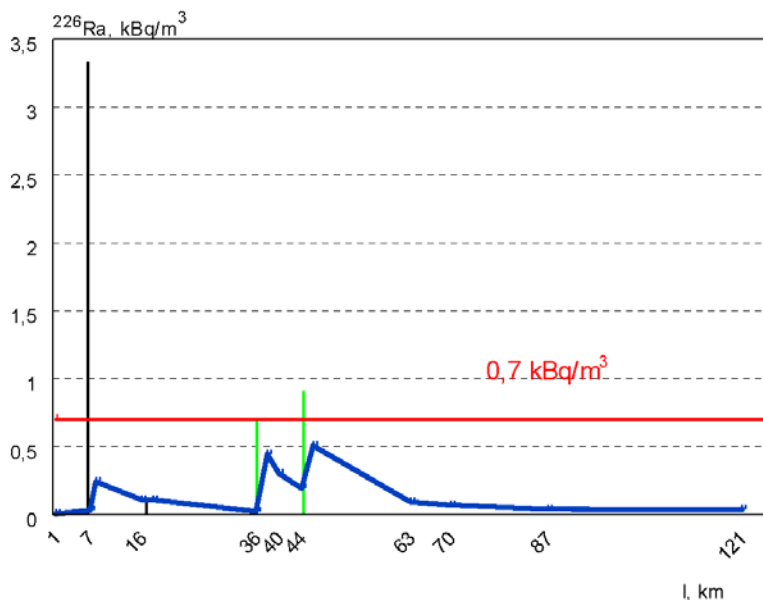
Różnice procentowe między aktywnościami obu izotopów radu, pozostającymi w osadach pod ziemią i zrzuconych z wodami do środowiska naturalnego, są stosunkowo łatwe do wytłumaczenia. Osady wytrącają się głównie z wód typu A, w których stężenia  $^{226}\text{Ra}$  są zazwyczaj większe od stężeń  $^{228}\text{Ra}$ . Z kolei  $^{228}\text{Ra}$  występuje w wodach radowych typu B w stężeniach wyższych niż  $^{226}\text{Ra}$ . Wody typu B nie zawierają baru i z nich nie wytrącają się osady o podwyższonej promieniotwórczości, tym samym więcej  $^{228}\text{Ra}$  trafia z nimi do osadników na powierzchni i do rzek. Zastosowanie technologii oczyszczania takich wód spowodowało znaczące zmiany bilansu aktywności izotopów radu, odprowadzanych do środowiska naturalnego.

Efektem odprowadzania wód radowych z kopalń było znaczne podwyższenie stężeń izotopów radu w Wiśle. W poprzednich latach nawet w Krakowie, 80 km poniżej ostatniego punktu zrzutu wód kopalnianych, zaobserwowano podwyższone stężenia  $^{226}\text{Ra}$ , wynoszące niekiedy  $0,04 \text{ kBq/m}^3$  (Wysocka i inni 1996). Dla porównania średnie stężenie tego izotopu w polskich rzekach wynosiło według Centralnego Laboratorium Ochrony Radiologicznej w przybliżeniu  $0,004 \text{ kBq/m}^3$  (Wardaszko i inni 1996), a więc około 10 razy mniej.

Na rysunku 18a przedstawiono zaobserwowane zmiany stężenia radu  $^{226}\text{Ra}$  w Wiśle w miesiącach letnich w 1994 roku. Linia ciągła przedstawia stężenia radu w wodzie rzecznej, a pionowe słupki – stężenia radu w wodach zrzutowych z kopalń. Pomiarzy te były prowadzone w okresie bardzo suchego lata i stąd stosunkowo duże stężenie radu w wodach rzecznych. Z kolei na rysunku 18b przedstawiono wyniki podobnych badań w okresie jesień–zima tego samego roku (Wysocka i inni 1996). Wyższy poziom wód w Wiśle wpłynął na znacznie lepsze rozcieńczenie radu i tym samym mniejsze jego stężenie. Jednak zasięg oddziaływania wód kopalnianych był w obu przypadkach podobny, co ilustruje wolny spadek stężenia radu w okresie jesienno-zimowym wzdłuż biegu rzeki.

**Rys. 17.** Bilans radu w wodach dopływających i zrzucanych z kopalń węgla (porównanie danych z lat 1995 i 2002): 1 – rad w wodach zrzutowych kopalń, 2 – rad w osadach, 3 – rad w wodach dopływających do kopalń

**Fig. 17.** Radium balance in waters inflowing into coal mines and discharged from Silesian collieries (comparison of data from 1995 and 2002): 1 – radium in discharge waters, 2 – radium in deposits, 3 – radium in waters, inflowing into underground workings



**Rys. 18a.** Rad w Wiśle w okresie letnim;  $l$  – odległość od zbiornika w Goczałkowicach

**Fig. 18a.** Radium in Vistula River in the summertime;  $l$  – distance from Goczałkowice Reservoir

Rys. 18b. Rad w Wiśle w okresie zimowym: / – odległość od zbiornika w Goczałkowicach

**Fig. 18b.** Radium in Vistula River in the wintertime: / – distance from Goczałkowice Reservoir

Potwierdza to przypuszczenie, że adsorpcja radu na osadach dennych w rzekach jest procesem powolnym i zmniejszanie się stężenia radu w wodach wzdłuż biegu rzeki jest spowodowane w znacznym stopniu efektem rozcieńczenia przez kolejne dopływy Wisły.

W tablicy 5, zamieszczono bilans radu w wodach zrzutowych śląskich kopalń węgla, sporządzony na podstawie danych z 2002 roku. Kopalnie zostały uszeregowane według zlewni, do których są odprowadzane ich wody zrzutowe. Z bilansu tego wynika, że skażenia rzek w dorzeczu Odry są bardzo niewielkie, w zasadzie zaniedbywalnie małe. Inaczej przedstawia się sytuacja w dorzeczu Wisły. Skażenia promieniotwórcze dotyczą przede wszystkim samej Wisły i niektórych jej małych dopływów, jak Gostynia czy Potok Goławiecki. Głównymi źródłami skażeń są zrzuty wód z kopalni „Piaś” oraz „Ziemowit”. Prowadzone są działania zapobiegawcze, bo bez rozwiązania problemu oczyszczania z radu wód tych kopalń nie udałoby się osiągnąć dalszej, znaczącej poprawy stanu środowiska naturalnego.

Dane zawarte w tablicy 5 wskazują wyraźnie na kilka istotnych faktów, dotyczących odprowadzanych do środowiska naturalnego wód dołowych, a mianowicie:

- w czterech kopalniach węgla na Śląsku stwierdzono w 2002 roku przekroczenie stężenia radu  $0,7 \text{ kBq/m}^3$  w wodach odprowadzanych na powierzchnię,
- z dwóch z tych kopalń były odprowadzane na powierzchnię wody radowe typu A („Krupiński” i „Silesia”), a z pozostałych dwóch wody typu B („Ziemowit” oraz „Piaś” I i „Piaś II),
- z jednej z wymienionych kopalń były odprowadzane wody do kolektora OLZA – kopalnia „Krupiński”, a wody z trzech pozostałych trafiały do Wisły,

- aktywność radu, odprowadzanego do środowiska z wodami typu A to jedynie około 13 MBq/dobę  $^{226}\text{Ra}$  i 11 MBq/dobę  $^{228}\text{Ra}$ , co było efektem częściowego oczyszczania wód dołowych z radu w kopalniach „Silesia” i „Krupiński”; ponadto wody z kopalni „Krupiński” trafiały do kolektora OLZA i tam rad z barem ulegał wytrąceniu,
- ponad 90% radu trafiało do osadników powierzchniowych z wodami typu B i to pomimo oczyszczania z radu wód z poziomu 650 kopalni „Piast”; było to efektem odprowadzania znacznych ilości wody z kopalń nadwiślańskich.

**Tablica 5.** Bilans radu w wodach zrzutowych kopalń węgla na Górnym Śląsku

| Kopalnia (zlewnia)                     | Stężenie $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | Stężenie $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | Przepływ<br>m <sup>3</sup> /min | Ładunek radu<br>MBq/dobę |            |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------|------------|
| 1                                      | 2                                                | 3                                                | 4                               | 5                        | 6          |
| Zlewnia Olzy<br>(przez kolektor OLZA): |                                                  |                                                  |                                 |                          |            |
| „Borynia” + „Żory”                     | 0,12 ± 0,02                                      | 0,12 ± 0,06                                      | 2,4                             | 0,4                      | 0,4        |
| „Jankowice”                            | 0,32 ± 0,08                                      | 0,37 ± 0,11                                      | 3,6                             | 1,7                      | 1,9        |
| „Anna”                                 | 0,04 ± 0,02                                      | 0,04 ± 0,04                                      | 1,5                             | 0,1                      | 0,1        |
| „Jas-Mos”                              | 0,03 ± 0,01                                      | 0,06 ± 0,03                                      | 1,8                             | 0,1                      | 0,2        |
| „Krupiński”                            | 0,86 ± 0,08                                      | 0,78 ± 0,18                                      | 3,0                             | 3,0                      | 2,7        |
| „Marcel”                               | 0,02 ± 0,02                                      | 0,04 ± 0,03                                      | 1,8                             | 0,1                      | 0,1        |
| „Pniówek”                              | 0,01 ± 0,01                                      | 0,04 ± 0,02                                      | 0,9                             | 0,0                      | 0,1        |
| „Zofiówka”                             | 0,02 ± 0,01                                      | 0,03 ± 0,03                                      | 1,5                             | 0,0                      | 0,1        |
|                                        |                                                  |                                                  | <b>Razem</b>                    | <b>5,4</b>               | <b>5,5</b> |
| Wylot kolektora OLZA                   | 0,02 ± 0,01                                      | 0,04 ± 0,03                                      | <b>15,9</b>                     | <b>0,5</b>               | <b>0,9</b> |
| Zlewnia Ruda-Nacyna:                   |                                                  |                                                  |                                 |                          |            |
| „Chwałowice”                           | 0,16 ± 0,02                                      | 0,31 ± 0,07                                      | 3,0                             | 0,7                      | 1,3        |
| „Rydułtowy”                            | 0,08 ± 0,01                                      | 0,10 ± 0,04                                      | 4,8                             | 0,6                      | 0,7        |
|                                        |                                                  |                                                  | <b>Razem</b>                    | <b>1,3</b>               | <b>2,0</b> |
| Zlewnia Bierawski:                     |                                                  |                                                  |                                 |                          |            |
| „Dębieńsko”                            | 0,02 ± 0,01                                      | 0,03 ± 0,03                                      | 4,8                             | 0,1                      | 0,2        |
| „Knurów”                               | 0,02 ± 0,01                                      | 0,11 ± 0,6                                       | 1,8                             | 0,1                      | 0,3        |
| „Budryk”                               | 0,37 ± 0,04                                      | 0,37 ± 0,10                                      | 4,6                             | 2,5                      | 2,5        |
| „Szczygłowice”                         | 0,05 ± 0,01                                      | 0,07 ± 0,04                                      | 0,3                             | 0,0                      | 0,0        |
|                                        |                                                  |                                                  | <b>Razem</b>                    | <b>2,7</b>               | <b>3,2</b> |
| Zlewnia Bytomki:                       |                                                  |                                                  |                                 |                          |            |
| ZG Bytom III                           | 0,02 ± 0,01                                      | 0,04 ± 0,03                                      | 7,2                             | 0,2                      | 0,4        |
| ZG Centrum                             | 0,03 ± 0,01                                      | 0,04 ± 0,03                                      | 5,1                             | 0,2                      | 0,3        |
| ZW Jadwiga                             | 0,10 ± 0,02                                      | 0,21 ± 0,05                                      | 6,3                             | 0,9                      | 1,9        |

| 1                                | 2           | 3           | 4            | 5          | 6          |
|----------------------------------|-------------|-------------|--------------|------------|------------|
| ZG Bytom II                      | 0,02 ± 0,01 | 0,04 ± 0,03 | 6,1          | 0,2        | 0,4        |
|                                  |             |             | <b>Razem</b> | <b>1,5</b> | <b>3,0</b> |
| Zlewnia Kłodnicy:                |             |             |              |            |            |
| „Gliwice”                        | 0,12 ± 0,02 | 0,13 ± 0,05 | 4,5          | 0,8        | 0,8        |
| „Halemba”                        | 0,12 ± 0,02 | 0,18 ± 0,07 | 4,1          | 0,7        | 1,1        |
| „Pokój”                          | 0,06 ± 0,01 | 0,03 ± 0,03 | 2,1          | 0,2        | 0,1        |
| „Śląsk”                          | 0,02 ± 0,01 | 0,10 ± 0,05 | 2,4          | 0,1        | 0,3        |
| „Bielszowice”                    | 0,04 ± 0,01 | 0,05 ± 0,04 | 6,9          | 0,4        | 0,5        |
| „Makoszwoty”                     | 0,07 ± 0,01 | 0,11 ± 0,04 | 3,3          | 0,3        | 0,5        |
| „Sośnica”                        | 0,07 ± 0,01 | 0,19 ± 0,07 | 1,4          | 0,1        | 0,4        |
|                                  |             |             | <b>Razem</b> | <b>2,6</b> | <b>3,7</b> |
| Zlewnia Rawy:                    |             |             |              |            |            |
| „Katowice-Kleofas”               | 0,08 ± 0,01 | 0,21 ± 0,05 | 7,4          | 0,9        | 2,2        |
| „Mysłowice”                      | 0,03 ± 0,01 | 0,11 ± 0,05 | 1,8          | 0,1        | 0,3        |
| „Polska”                         | 0,02 ± 0,01 | 0,03 ± 0,03 | 2,4          | 0,1        | 0,1        |
| „Wujek”                          | 0,02 ± 0,01 | 0,04 ± 0,03 | 1,8          | 0,1        | 0,1        |
|                                  |             |             | <b>Razem</b> | <b>1,2</b> | <b>2,7</b> |
| Zlewnia Krynicy:                 |             |             |              |            |            |
| ZG Piekary                       | 0,08 ± 0,01 | 0,15 ± 0,04 | 1,2          | 0,1        | 0,3        |
| ZG Brzeziny                      | 0,16 ± 0,02 | 0,39 ± 0,10 | 2,1          | 0,5        | 1,2        |
| ZG Rozalia                       | 0,07 ± 0,01 | 0,09 ± 0,03 | 5,4          | 0,5        | 0,7        |
| ZG Bytom I                       | 0,03 ± 0,01 | 0,07 ± 0,03 | 1,2          | 0,1        | 0,1        |
| ZG Wojkowice                     | 0,02 ± 0,01 | 0,04 ± 0,02 | 2,4          | 0,1        | 0,1        |
|                                  |             |             | <b>Razem</b> | <b>1,3</b> | <b>2,4</b> |
| Zlewnia Przemszy:                |             |             |              |            |            |
| „Jaworzno”                       | 0,10 ± 0,02 | 0,24 ± 0,06 | 15,0         | 2,2        | 5,2        |
| „Jan Kanty”                      | 0,01 ± 0,01 | 0,04 ± 0,02 | 7,0          | 0,1        | 0,4        |
|                                  |             |             | <b>Razem</b> | <b>2,3</b> | <b>5,6</b> |
| Zlewnia Bobrek – Biała Przemsza: |             |             |              |            |            |
| „Kazimierz-Juliusz”              | 0,03 ± 0,01 | 0,10 ± 0,04 | 2,4          | 0,1        | 0,3        |
| „Siersza”                        | 0,01 ± 0,01 | 0,04 ± 0,02 | 15,0         | 0,2        | 0,9        |
|                                  |             |             | <b>Razem</b> | <b>0,3</b> | <b>1,2</b> |
| Zlewnia Czarnej Przemszy:        |             |             |              |            |            |
| „Niwka-Modrzejów”                | 0,02 ± 0,01 | 0,08 ± 0,04 | 9,0          | 0,3        | 1,0        |
| „Paryż”                          | 0,07 ± 0,01 | 0,04 ± 0,03 | 7,0          | 0,7        | 0,4        |
| „Staszic”                        | 0,02 ± 0,01 | 0,04 ± 0,03 | 2,4          | 0,1        | 0,1        |
| „Wieczorek”                      | 0,02 ± 0,01 | 0,10 ± 0,04 | 5,4          | 0,2        | 1,8        |

| 1                               | 2           | 3                                      | 4            | 5            | 6             |
|---------------------------------|-------------|----------------------------------------|--------------|--------------|---------------|
|                                 |             |                                        | <b>Razem</b> | <b>1,3</b>   | <b>2,3</b>    |
| Zlewnia Gostynia:               |             |                                        |              |              |               |
| „Piast”                         | 2,05 ± 0,17 | 4,63 ± 0,94                            | 12,0         | 35,4         | 80,0          |
| „Piast” Ruch II<br>(„Czeczott”) | 2,62 ± 0,21 | 6,80 ± 1,37                            | 6,8          | 25,7         | 66,6          |
| Bolesław Śmiały                 | 0,01 ± 0,01 | 0,03 ± 0,03                            | 3,0          | 0,0          | 0,1           |
|                                 |             |                                        | <b>Razem</b> | <b>61,1</b>  | <b>146,7</b>  |
| Zlewnia Mlecznej:               |             |                                        |              |              |               |
| „Murcki”                        | 0,01 ± 0,01 | 0,03 ± 0,03                            | 8,0          | 0,1          | 0,3           |
| „Wesola”                        | 0,10 ± 0,02 | 0,21 ± 0,05                            | 10,0         | 1,4          | 3,0           |
|                                 |             |                                        | <b>Razem</b> | <b>1,5</b>   | <b>3,3</b>    |
| Zlewnia Wisły:                  |             |                                        |              |              |               |
| „Brzeszcze”                     | 0,16 ± 0,02 | 0,15 ± 0,05                            | 5,4          | 1,2          | 1,2           |
| „Janina”                        | 0,03 ± 0,01 | 0,06 ± 0,03                            | 15,0         | 0,6          | 1,3           |
| „Silesia”                       | 1,68 ± 0,14 | 1,45 ± 0,31                            | 4,2          | 10,2         | 8,8           |
| „Ziemowit”                      | 1,45 ± 0,12 | 3,42 ± 0,70                            | 14,8         | 30,9         | 72,9          |
|                                 |             |                                        | <b>Razem</b> | <b>42,9</b>  | <b>84,2</b>   |
|                                 |             | <b>Całkowity ładunek izotopów radu</b> |              | <b>120,1</b> | <b>258, 2</b> |

Prace nad systemem oczyszczania wód z radu w kopalni „Ziemowit” zostały zakończone na początku 2006 roku, a dawna kopalnia „Czeczott” (obecnie „Piast” II) ma być po 2006 roku wykorzystana jako zbiornik retencyjno-dozujący dla wód z kopalń „Piast” i „Ziemowit”. Spowoduje to dalsze zmniejszenie ładunku radu, trafiającego do środowiska naturalnego.

#### 4.4. Skażenia osadników kopalnianych, cieków powierzchniowych i terenów przyległych

Zachowanie się izotopów radu w zależności od typu wód kopalnianych można prześledzić na przykładzie osadników wód dołowych, do których są odprowadzane wody kopalniane (Chałupnik i inni 1997; 1998a; 1998b; Michalik i inni 2000b). Zbiorniki te to osadnik kopalni „Silesia” – Rontok Duży oraz osadnik wód dołowych kopalni „Piast” – Bojszowy (tabl. 6). Pełniły one rolę osadników sedymentacyjnych dla zawiesiny stałej i zbiorników retencyjno-dozujących. Osadniki te należały do największych osadników kopalnianych na Śląsku, różniły się natomiast typem wód, jakie były do nich odprowadzane. Do osadnika Rontok trafiały wody radowe typu A, czyli radowo-barowe, które następnie były odprowadzane wprost do Wisły, natomiast z kopalni „Piast” były zrzućane do zbiornika Bojszowy wody typu B (bezbarowe), które również trafiały do Wisły przez jej dopływ Gostynkę. Należy podkreślić, że w osadnikach wód kopalnianych nagromadziły się w przeszłości znaczące ilości izotopów promieniotwórczych, które w przyszłości mogą stanowić źródła zagrożenia dla środowiska.

Występowanie promieniotwórczych osadów w zbiornikach wód dołowych powoduje lokalny wzrost zagrożenia radiacyjnego. W latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku były prowadzone między innymi badania w celu skontrolowania stanu osadnika Bojszowy i jego otoczenia przed rozpoczęciem oczyszczania z radu wód kopalni „Piaś”. Oczyszczanie spowodowało zmniejszenie ładunku radu odprowadzanego do osadnika a stamtąd do Wisły, a pośrednio spowodowało przystąpienie do likwidacji osadnika Bojszowy. Badania te są kontynuowane i powinny umożliwić określenie wpływu sposobu likwidacji osadnika na skażenia środowiska wokół niego. Na tej podstawie można wybrać właściwą technologię rekultywacji terenów skażonych, aby nie dopuścić do rozprzestrzeniania się radu wraz z wodami gruntowymi czy wzmożonej ekshalacji radonu z osadów dennych.

Również problem skażeń środowiska wokół osadnika Rontok Duży był parokrotnie przedmiotem badań. Od 1987 roku były wykonywane przez pracowników Głównego Instytutu Górnictwa, co najmniej raz w roku, badania stężeń izotopów promieniotwórczych w wodach słonych odprowadzanych do tego osadnika. Z kolei raz na kwartał są prowadzone analogiczne badania wód zrzucanych ze zbiornika do Wisły. Wykonywano również pomiary zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w Wiśle przed i za zrzutem wód słonych. W 1999 roku przeprowadzono kompleksowe badania osadów dennych w osadniku Rontok Duży (Michalik i inni 2000a). Celem tych badań było skontrolowanie stanu osadnika i jego otoczenia przed rozpoczęciem budowy zbiornika w Kaniowie i jego adaptacji na zbiornik retencyjno-dozujący.

#### 4.4.1. Rontok Duży

Rontok Duży jest zlokalizowany w Rydułtowicach, powiat Pszczyna w województwie śląskim. Od chwili rozpoczęcia jego eksploatacji, tj. od 1976 roku, był wykorzystywany jako osadnik zawiesiny mechanicznej zawartej w wodach dołowych odprowadzanych na powierzchnię. W okresie dwudziestosiedmioletniej eksploatacji do zbiornika odprowadzono ogółem około 80 milionów metrów sześciennych wód słonych z kopalni „Silesia”, zawierających w poszczególnych latach zawiesinę mechaniczną w ilości od 0,3 do 2,4 g/l. Ilość zawiesiny, zdeponowanej w osadniku Rontok Duży w postaci osadu dennego, szacuje się w przybliżeniu na 100 tysięcy m<sup>3</sup> (około 150 tysięcy ton).

W czasie eksploatacji do zbiornika były zrzucane wody radowe typu A, zawierające oprócz izotopów radu również jony baru oraz niewielkie ilości jonów siarczanych. Przykładowo w 1998 roku z kopalni „Silesia” odprowadzano do osadnika na powierzchni około 5600 m<sup>3</sup>/dobę wód radowych. W tak sprzyjających warunkach, tj. mieszania się wód radowych typu A z wodami zawierającymi siarczany (dopływy wód gruntowych i spływ z okolicznych łąk) dochodziło do spontanicznego wytrącania się osadów BaSO<sub>4</sub> + RaSO<sub>4</sub>. Osady te charakteryzują się znaczną aktywnością właściwą izotopów radu. Po sklarowaniu wody z osadnika Rontok Duży były bezpośrednio odprowadzane do Wisły (Michalik i inni 2002).

Od połowy lat dziewięćdziesiątych XX w. proces powstawania promieniotwórczych osadów w osadniku Rontok Duży był znacznie mniej intensywny niż w latach poprzednich, ponieważ około 50% wód dołowych kopalni „Silesia” było oczyszczane

nych z izotopów radu i zawiesiny mechanicznej w zrobach poeksploatacyjnych. Osadnik Rontok został w 2003 roku wyłączony z eksploatacji, gdyż w kopalni „Silesia” ukończono budowę nowego zbiornika retencyjno-dozującego w miejscowości Kaniów.

#### 4.4.2. Osadnik Bojszowy

Drugim przykładem dużego osadnika powierzchniowego jest osadnik Bojszowy, do którego były odprowadzane wody kopalniane z kopalni „Czczott” w ilości 15 000 m<sup>3</sup>/dobę oraz z kopalni „Piaś” w ilości 20 000 m<sup>3</sup>/dobę. Obecnie osadnik ten jest w stadium likwidacji. Wody odprowadzane do osadnika Bojszowy to wody typu B, zawierające rad i siarczany, a niezawierające jonów baru. W związku z tym nie wytrącały się z nich silnie promieniotwórcze osady. Jednakże w osadniku obserwowano podwyższone stężenia izotopów radu w osadach dennych osiągające kilkaset, a nawet kilka tysięcy bekereli na kilogram, co było spowodowane adsorpcją radu z wód na ilastych osadach dennych.

Powierzchnia osadnika wynosi około 16 hektarów, a jego objętość projektowa prawie 400 000 m<sup>3</sup>. Całkowite zasolenie wód zrzucanych do zbiornika wahało się od 45 aż do 55 kg/m<sup>3</sup>. Rad występował w wodach przede wszystkim w formie jonowej, a stężenie jego izotopów w zawieszynie mechanicznej było małe. Z osadnika Bojszowy wody kierowano do Gostynki, która jest dopływem Wisły. Udział wód kopalnianych w tej rzece jest znaczący, w związku z czym stężenia radu były w niej zazwyczaj podwyższone (Chałupnik i inni 1997).

**Tablica 6.** Porównanie charakterystycznych parametrów omawianych zbiorników wód dołowych

| Typ wód radowych                                                                   | Bojszowy                          | Rontok Duży                      |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
|                                                                                    | B                                 | A                                |
| Powierzchnia, ha                                                                   | 16                                | 32                               |
| Objętość projektowana, tys. m <sup>3</sup>                                         | 400                               | 440                              |
| Ilość wód zrzucanych do zbiornika:<br>– średnio, m <sup>3</sup> /dobę<br>– obecnie | 33 000<br>w 1999 roku – 26 000    | 9 200<br>od 1998 roku – 5600     |
| Stężenia <sup>226</sup> Ra w wodach zrzucanych do zbiornika, kBq/m <sup>3</sup>    | 2,0–5,4                           | 0,9–10,5                         |
| Stężenia <sup>228</sup> Ra w wodach zrzucanych do zbiornika, kBq/m <sup>3</sup>    | 3,9–7,0                           | 0,6–5,0                          |
| Mineralizacja, kg/m <sup>3</sup>                                                   | 48 (max. 55)                      | 40 max. 58)                      |
| Całkowita ilość odprowadzonej wody, mln m <sup>3</sup>                             | ~250                              | ~80                              |
| Okres eksploatacji                                                                 | 22 lata<br>(od 1980 do 2002 roku) | 27 lat<br>(od 1976 do 2003 roku) |

## 4.5. Wyniki badań skażeń promieniotwórczych wokół osadników powierzchniowych

### 4.5.1. Rontok Duży – skażenia osadnika

#### WODY ZRZUTOWE

W 1999 roku wykonano kompleksowe badania wód i osadów w zbiorniku Rontok w związku z planowaną likwidacją tego osadnika przez kopalnię „Silesia”. W tym okresie średnie stężenie izotopów radu w wodach dołowych odprowadzanych do zbiornika Rontok wynosiło:  $^{226}\text{Ra}$  – 2,27 kBq/m<sup>3</sup>, a dla  $^{228}\text{Ra}$  – 2,37 kBq/m<sup>3</sup>. Wartości te pozwoliły na oszacowanie całkowitego zrzutu izotopów radu do zbiornika Rontok Duży na około 9,5 GBq/rok.

Jednak przed 1998 rokiem z kopalni „Silesia” odprowadzano do zbiornika prawie dwa razy więcej wód dołowych (blisko 10 000 m<sup>3</sup>/dobę). Średnie stężenie radu w wodach odprowadzanych do zbiornika w latach 1995–1998, według wyników analiz radiochemicznych próbek pobieranych i dostarczanych przez kopalnię, wynosiło odpowiednio:  $^{226}\text{Ra}$  – 3,2 kBq/m<sup>3</sup> i  $^{228}\text{Ra}$  – 1,43 kBq/m<sup>3</sup>. Wartości te umożliwiły dokładniejsze określenie średniorocznego zrzutu radu w latach wcześniejszych: około 10,7 GBq  $^{226}\text{Ra}$  i 4,8 GBq  $^{228}\text{Ra}$  (w 1995 roku). Całkowita aktywność izotopów radu, odprowadzonych do zbiornika Rontok Duży w czasie jego eksploatacji, oszacowana na podstawie takich danych, wynosiła do 1999 roku około 240 GBq izotopu  $^{226}\text{Ra}$  i 110 GBq izotopu  $^{228}\text{Ra}$ .

Analizę wyników pomiarów zawartości radu w wodach odprowadzanych ze zbiornika do Wisły przedstawiono w tablicy 7.

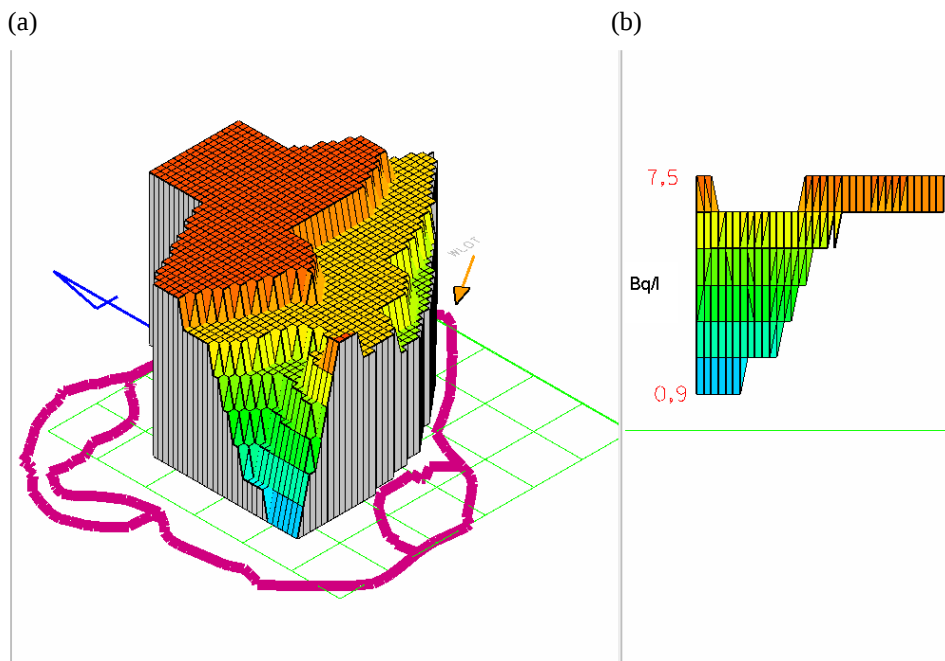
**Tablica 7.** Wyniki pomiarów radu w wodach zrzucanych do Wisły ze zbiornika Rontok Duży

| Stężenie radu | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> |
|---------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Średnie       | 3,10                                   | 2,56                                   |
| Mediana       | 3,60                                   | 2,87                                   |
| Maksymalne    | 4,32                                   | 3,44                                   |
| Minimalne     | 0,34                                   | 0,52                                   |

Zdarzało się, że wartości maksymalne stężeń izotopów radu w wodach odprowadzanych ze zbiornika były większe niż w wodach zrzucanych do zbiornika – tablice 7 i 8. Spowodowane to było dużą zmiennością zawartości radu w wodach dołowych odprowadzanych na powierzchnię z różnych poziomów wydobywczych kopalni. Fakt ten potwierdza analiza zawartości radu w wodach pobieranych ze zbiornika Rontok Duży, gdzie maksymalne stężenia obu izotopów radu osiągały nawet 15 kBq/m<sup>3</sup> (tabl. 8). Rozkład stężenia radu w wodach w zbiorniku przedstawiono na rysunku 19.

**Tablica 8.** Wyniki pomiarów radu w wodach pobranych ze zbiornika Rontok Duży

| Stężenie radu | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> |
|---------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Średnie       | 4,77                                   | 2,03                                   |
| Mediana       | 4,78                                   | 1,38                                   |
| Maksymalne    | 10,54                                  | 5,01                                   |
| Minimalne     | 0,89                                   | 0,55                                   |



**Rys. 19.** Rozkład przestrzenny stężenia radu w wodach zbiornika Rontok (a); przekrój w kierunku S-N, zamieszczony jako skala stężenia dla radu (b)

**Fig. 19.** Spatial distribution of radium concentration in waters from Rontok Reservoir (a); the S-N cross section, as a scale for radium concentration (b)

Wody kopalniane odprowadzane ze zbiornika do Wisły powodowały wyraźny wzrost stężenia radu w rzece za miejscem zrzutu wód. Uśrednione wyniki badań stężenia radu w Wiśle, przed i za zrzutem wód ze zbiornika Rontok Duży, prowadzonych w latach 1988–1999, przedstawiono w tablicy 9.

**Tablica 9.** Wyniki pomiarów radu w Wiśle

| Stężenie radu | Wisła przed zrzutem, kBq/m <sup>3</sup> |                   | Wisła za zrzutem, kBq/m <sup>3</sup> |                   |
|---------------|-----------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------|
|               | <sup>226</sup> Ra                       | <sup>228</sup> Ra | <sup>226</sup> Ra                    | <sup>228</sup> Ra |
| Średnie       | 0,011                                   | 0,011             | 0,246                                | 0,10              |
| Mediana       | 0,01                                    | 0,01              | 0,207                                | 0,06              |
| Maksymalne    | 0,05                                    | 0,05              | 0,787                                | 0,6               |
| Minimalne     | <0,003                                  | <0,003            | 0,04                                 | 0,01              |

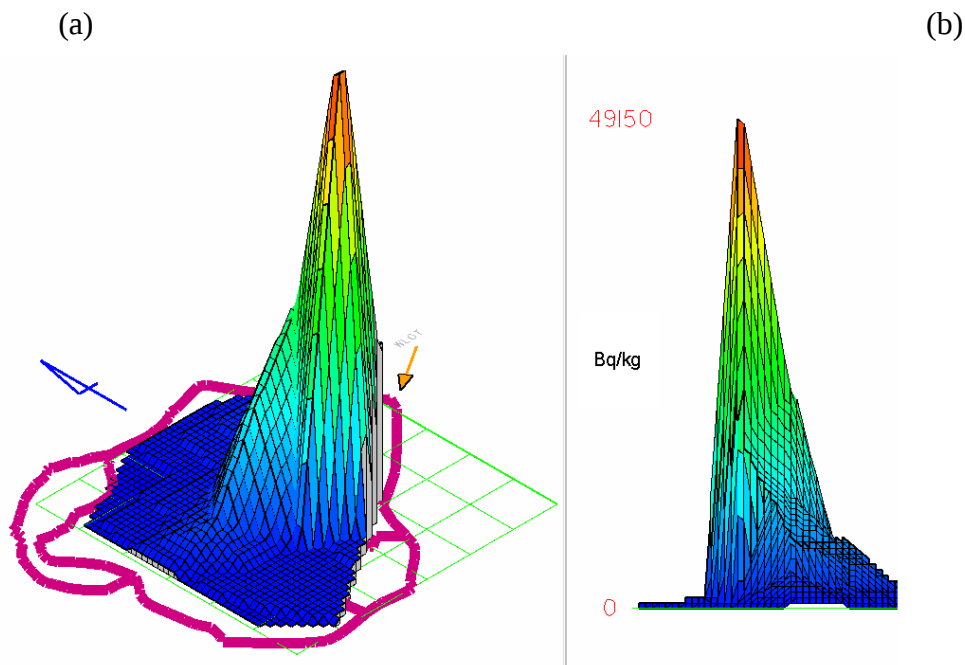
Z wyników zamieszczonych w tablicy wynika, że przed zrzutem wód z osadnika Rontok stężenie izotopów radu w Wiśle nie było podwyższone. Dopiero zrzut wód słonych z kopalni „Silesia” spowodował zwiększenie ilości obu izotopów radu w rzece. Słone wody odprowadzane do Wisły zawierały także bar, dlatego rad usuwany był z wód rzecznych wraz z barem w postaci siarczanów. Osady te następnie sedymentowały wraz z zawiesiną mechaniczną na dnie rzeki.

#### 4.5.1.1 Osady denne

W ramach prac badawczych w rejonie zbiornika Rontok Duży wykonano szczegółowe badania zgromadzonych w osadniku osadów dennych. Zakres stężeń radu zmierzonych w tych osadach przedstawiono w tablicy 10. Z pomiarów stężenia <sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra w osadach dennych wynika, że maksymalne zawartości tych radionuklidów, sięgające odpowiednio wartości 49 i 6 kBq/kg, występowały w południowej części zbiornika, około 300 m od miejsca wlotu rurociągu wód słonych do zbiornika i około 100 m od kanału zrzutowego do Wisły (rys. 20). Należy zwrócić uwagę, że osady o maksymalnym stężeniu radu, to osady stosunkowo stare. Stosunek stężenia <sup>226</sup>Ra do <sup>228</sup>Ra wynosił w tych osadach w przybliżeniu 8:1, podczas gdy w wodach zrzutowych do osadnika Rontok wynosił on tylko 2:1. Zakładając, że w momencie ich wytrącania stosunek aktywności izotopów radu w osadach odpowiadał stosunkowi ich stężeń w wodzie, obliczono szacunkowy wiek osadów w przybliżeniu na 10–12 lat (dwa okresy połowicznego zaniku <sup>228</sup>Ra). Odpowiada to okresowi, kiedy w kopalni „Silesia” rozpoczęto wykorzystywanie zrobów poeksploatacyjnych do usuwania zawiesiny mechanicznej z wód dołowych, co spowodowało także częściowe oczyszczanie wód z radu i baru.

**Tablica 10.** Wyniki pomiarów stężenia radu w osadach ze zbiornika Rontok Duży

| Stężenie radu | <sup>226</sup> Ra, Bq/kg | <sup>228</sup> Ra, Bq/kg |
|---------------|--------------------------|--------------------------|
| Średnie       | 5105                     | 1407                     |
| Mediana       | 1191                     | 593                      |
| Maksymalne    | 49 151                   | 6388                     |
| Minimalne     | 67                       | 62                       |



**Rys. 20.** Rozkład stężenia radu w osadach dennych zbiornika Rontok (a); przekrój wzdłuż osi E-W jako skala przedstawionych stężeń (b)

**Fig. 20.** Spatial distribution of radium concentration in bottom sediments from Rontok Reservoir (a); the E-W cross section, as a scale for radium concentration (b)

W pobliżu miejsca zrzutu wód słonych do zbiornika, suma stężeń obu izotopów radu w osadzie wynosiła około 10 kBq/kg, a stosunek ich aktywności – około 2:1. Były to zatem młode osady, częściowo wynoszone na powierzchnię już w postaci zawiesiny. Na powierzchni dna zbiornika obejmującej około 35–40% powierzchni całkowitej zbiornika, w szczególności w części północnej i zachodniej, stężenia radu były mniejsze i nie przekraczały 350 Bq/kg  $^{226}\text{Ra}$  i 230 Bq/kg  $^{228}\text{Ra}$ .

Z badań rozkładu miąższości osadu wynika, że osady dennie o największej grubości występują w części południowo-wschodniej zbiornika, w miejscu zrzutu wód słonych, a ich warstwa osiągała grubość 1,2 m. Jednak powierzchnia dna zajęta przez osady dennie o grubości przekraczającej 0,4 m wynosiła zaledwie około 2,5 ha. Na pozostałej powierzchni osadnika (ok. 29,0 ha) osady dennie miały grubość w granicach 0,1–0,4 m, przy czym minimalne miąższości stwierdzono w części zachodniej i północnej zbiornika. Prawdopodobnie osady te nie były pochodzenia kopalnianego, lecz zostały naniesione przez ciek powierzchniowy z wodą słodką zasilający zbiornik od strony północnej, co dodatkowo potwierdziła obecność cezu  $^{137}\text{Cs}$ . W próbkach osadów dennych w tej części zbiornika nie stwierdzono cząstek węgla, a zawartość radionuklidów była stosunkowo niewielka (poniżej 500 Bq/kg).

Rozkład stężenia radu w osadach dennych zbiornika Rontok przedstawiono na rysunku 20. Widać na nim, że osady o najwyższej promieniotwórczości zalegają wzdłuż południowego brzegu osadnika, gdzie wytrącanie zachodziło przede wszystkim na skutek mieszania wód kopalnianych z wodami gruntowymi oraz sedymentacji zawiesziny, wypompowanej z chodników wodnych kopalni.

#### 4.5.2. Zbiornik Bojszowy – skażenia osadnika

##### 4.5.2.1 *Radonośne wody*

System odprowadzania wód do osadnika Bojszowy ulegał zmianom – do 1999 roku do zbiornika były odprowadzane wody z kopalń „Piaś” i „Czeczott”, następnie tylko z kopalni „Piaś”, by w końcu zaprzestać także użytkowania zbiornika w 2002 roku. Zakrojone na szeroką skalę badania wód i osadów dennych w osadniku prowadzono w 1996 roku, przed przystąpieniem do budowy stanowiska oczyszczania wód z radu w kopalni „Piaś” (rozdział 6).

W tym okresie (lata 1996–1997) średnie stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w wodach dopływających z kopalni „Piaś” do zbiornika Bojszowy wynosiło około  $4 \text{ kBq/m}^3$ . Stężenia  $^{228}\text{Ra}$  były w tych wodach większe i wynosiły średnio około  $7 \text{ kBq/m}^3$ . W tym czasie do zbiornika były zrzucane wody także z kopalni „Czeczott”; w wodach tych stężenia izotopów radu były nieco mniejsze i wynosiły odpowiednio –  $3 \text{ kBq/m}^3$   $^{226}\text{Ra}$  i około  $5 \text{ kBq/m}^3$  w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ . Wartości te pozwoliły na oszacowanie całkowitego zrztu izotopów radu ( $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$ ) do osadnika na około  $124 \text{ GBq}$  rocznie. Łączna aktywność izotopów radu, zrzucanego z tymi wodami, stanowiła około 55% sumarycznej aktywności tych izotopów, odprowadzanych do środowiska przez wszystkie kopalnie GZW (Wysocka i inni 1995). Uwzględniając proporcje wód odprowadzanych z kopalń „Piaś” i „Czeczott”, średnie stężenie izotopów radu w wodach zrzucanych do zbiornika Bojszowy wynosiło odpowiednio  $3,6 \text{ kBq/m}^3$   $^{226}\text{Ra}$  i około  $6,2 \text{ kBq/m}^3$   $^{228}\text{Ra}$ .

Średnie stężenia izotopów radu w wodach zrzucanych w tym okresie z osadnika Bojszowy wynosiły –  $3,5 \text{ kBq/m}^3$   $^{226}\text{Ra}$  i  $6 \text{ kBq/m}^3$   $^{228}\text{Ra}$ . Sumaryczne stężenie izotopów radu w wodach zrzucanych do Gostynki wynosiło prawie  $10 \text{ kBq/m}^3$ , a dopuszczalne stężenie radu w wodach odprowadzanych do środowiska, obowiązujące w tym okresie czyli  $0,7 \text{ kBq/m}^3$  (PAA 1989), było przekroczone prawie trzynastokrotnie. Ta sytuacja poprawiła się znacząco po wdrożeniu metody oczyszczania wód z radu, w następstwie czego całkowita aktywność radu, zrzucanego do osadnika z kopalni „Piaś”, zmniejszyła się o około 2/3. Stężenie  $^{226}\text{Ra}$  obniżyło się do  $1,5 \text{ kBq/m}^3$ , a stężenie drugiego z izotopów radu,  $^{228}\text{Ra}$  – poniżej  $3 \text{ kBq/m}^3$ .

Wyraźnie był widoczny w tym okresie wpływ wód słonych, zrzucanych ze zbiornika Bojszowy, na stan skażeń Gostynki. Powyżej zrztu stężenie izotopów radu w wodzie było bardzo małe i zazwyczaj nie przekraczało wartości  $0,05 \text{ kBq/m}^3$  – wartość ta odpowiada stężeniu radu, jakie jest spotykane w naturalnych wodach gruntowych (UNSCEAR 1982). Poniżej zrztu z osadnika stężenie radu w rzece gwałtownie wzrastało. W okresie zimowo-wiosennym, gdy stan wody w rzece jest wyższy, sumaryczne stężenie izotopów radu w Gostynce nie przekraczało zazwyczaj wartości  $0,7$

kBq/m<sup>3</sup>. W pozostałym okresie stężenie <sup>226</sup>Ra w Gostynce wynosiło około 0,5–0,7 kBq/m<sup>3</sup>, a stężenie <sup>228</sup>Ra było niekiedy jeszcze większe – około 1 kBq/m<sup>3</sup>. Łącznie więc stężenie obu izotopów radu w wodzie z Gostynki wynosiło prawie 1,5 do 2,0 kBq/m<sup>3</sup>. Badania prowadzone w latach ubiegłych wykazały, że część radu ulegała sorpcji na osadach dennych w rzece (Chałupnik i inni 1997). Mimo to znaczna jego część trafiła do Wisły, gdzie zachodzi proces rozcieńczania i osadzania radu na osadach dennych (Skubacz i inni 1992).

#### 4.5.2.2 Osady denne

Porównując wartości stężeń izotopów radu w wodach dopływających do zbiornika ze stężeniami w wodach odprowadzanych ze zbiornika do Gostynki oszacowano, że około 2,9% <sup>226</sup>Ra i 3,3% <sup>228</sup>Ra osadzało się w zbiorniku, powodując podwyższenie stężeń tych izotopów w osadach dennych w zbiorniku.

W osadach, pobranych podczas badań prowadzonych w 1995 roku, zakres stężeń radu <sup>226</sup>Ra wynosił od 95 do 950 Bq/kg, natomiast <sup>228</sup>Ra było w nich nieco więcej i jego stężenia zmieniały się w zakresie od 124 do 1705 Bq/kg. Charakterystyczny jest fakt, że w większości próbek pobranych w pobliżu brzegów osadnika stężenia <sup>228</sup>Ra, jak i <sup>224</sup>Ra, będącego produktem rozpadu <sup>228</sup>Ra, były do siebie zbliżone, a dodatkowo stężenie <sup>228</sup>Ra tylko nieznacznie przewyższało stężenie <sup>226</sup>Ra. Wynika z tego, że są to stosunkowo stare (co najmniej kilkuletnie) osady, w których ustaliła się już równowaga w szeregu torowym. W miejscach tych nie zachodziła, w okresie poprzedzającym badania, intensywna adsorpcja radu z wód nad osadem dennym. Świadczy to również o tym, że proces sorpcji radu nie zachodził w zbiorniku równomiernie na całej jego powierzchni, co wyjaśnia częściowo różnice między aktywnością izotopów radu w osadach z różnych części osadnika.

W efekcie badań prowadzonych w rejonie zbiornika uzyskano dane, które miały umożliwić oszacowanie ilości zgromadzonych w nim osadów o podwyższonej promieniotwórczości. W celu dokładniejszego określenia tych wartości było konieczne wykonanie wierceń i pobranie próbek osadów z profili wierconych otworów. Badania wykonano przy wlotach rurociągów z kopalń „Piaś” i „Czeczott” oraz w pobliżu wylotu z osadnika. Występowanie osadów o podwyższonej zawartości izotopów radu stwierdzono w tych miejscach do głębokości 1,5 m pod dnem zbiornika. Największe stężenia radu stwierdzono w próbce pobranej przy wylocie ze zbiornika – około 170 Bq/kg <sup>226</sup>Ra i prawie 300 Bq/kg <sup>228</sup>Ra (Chałupnik i inni 1997). Ze względu na fakt, że stężenia izotopów radu w osadach dennych z osadnika Bojszowy nie podlegały bardzo dużym wahaniom, do oceny ilości radu zebranego na dnie osadnika można było posłużyć się średnią aktywnością właściwą osadów (tabl. 11).

**Tablica 11.** Wyniki pomiarów stężenia radu w próbkach osadów dennych ze zbiornika Bojszowy

| Stężenie radu | $^{226}\text{Ra}$ , Bq/kg | $^{228}\text{Ra}$ , Bq/kg |
|---------------|---------------------------|---------------------------|
| Średnie       | 414                       | 627                       |
| Mediana       | 406                       | 628                       |
| Maksymalne    | 950                       | 1705                      |
| Minimalne     | 95                        | 124                       |

Dane te umożliwiły przybliżone oszacowanie ilości izotopów radu, osadzonych na dnie osadnika Bojszowy – w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  było to około 66 GBq, a dla  $^{228}\text{Ra}$  około 100 GBq. Uwzględniając dwudziestoletnią eksploatację zbiornika (do 1996 roku), daje to wielkość depozycji rocznej  $^{226}\text{Ra}$  około 3,5 GBq i 5,8 GBq  $^{228}\text{Ra}$ . Jest to około 7,5% całkowitej ilości radu odprowadzonego w tym okresie do omawianego zbiornika.

#### **4.6. Porównanie bilansu radu związanego w osadach na dnie zbiorników Rontok Duży i Bojszowy**

Na podstawie przedstawionych danych można przeprowadzić analizę zachowania się radu w osadnikach wód dołowych na powierzchni w zależności od rodzaju wód radowych. W przypadku osadnika Bojszowy, osady charakteryzowały się dość dużą jednorodnością mierzonych stężeń izotopów radu. Bilans aktywności radu w osadach na podstawie analizy osadów dennych dał porównywalne rezultaty z wynikami bilansu, dokonanego na podstawie pomiarów stężeń radu w wodach na wlocie i wylocie z osadnika (Chałupnik i inni 1997). Badania te wykazały, że w zbiorniku było deponowane rocznie od 3 do 7% całkowitej ilości (aktywności) radu dostarczanego ze zrzucanymi do niego wodami dołowymi. Reszta radu była odprowadzana do wód powierzchniowych (Gostynka i Wisła).

W przypadku zbiornika Rontok Duży, wyniki pomiarów radu w wodach zrzucanych do zbiornika i odprowadzanych do Wisły okazały się trudne do interpretacji. Próbkę zbilansowania radu trzeba było więc wykonać w inny sposób. Uwzględniono stosunkowo dobrze oszacowaną aktywność izotopów radu, zdeponowanych w zbiorniku oraz ładunek radu w wodach odprowadzanych do Wisły. Wielkość zrzutu do Wisły określono na podstawie średniej zawartości radu w tych wodach i otrzymano szacunkową aktywność izotopów radu, jaka trafiła do zbiornika w czasie jego eksploatacji. Wartość ta, około 815 GBq, była ponad dwukrotnie większa od wartości oszacowanej na podstawie pomiarów zawartości radu w wodach dołowych zrzucanych do zbiornika (Michalik i inni 2000b). Analiza wykazała, że faktyczna średnia zawartość radu w wodach odprowadzanych z kopalni „Silesia” do zbiornika Rontok Duży, w ciągu 23 lat jego eksploatacji (do 1999 roku), wynosiła około 10 kBq/m<sup>3</sup>. Z tak przeprowadzonego bilansu radu wynika też, że w przypadku, gdy na powierzchnię są odprowadzane radonośne wody typu A, w osadniku powierzchniowym może być deponowane ponad 40% całkowitej ilości doprowadzonego do niego radu.

**Tablica 12.** Bilans radu w zbiornikach Bojszowy i Rontok Duży

| Osadnik     | Powierzchnia<br>m <sup>2</sup> | Objętość<br>osadu<br>m <sup>3</sup> | Zrzut radu<br>z wodami<br>dołowymi<br>GBq | Ilość radu<br>zdeponowana<br>w osadniku<br>GBq | Ilość zdepo-<br>nowana<br>w stosunku<br>do zrzutu, % |
|-------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Bojszowy    | 160 000                        | 240 000                             | 2350                                      | 165                                            | 7                                                    |
| Rontok Duży | 320 000                        | 113 000                             | 350*<br>810**                             | 315                                            | 90*<br>40**                                          |

\* Wielkość oszacowana na podstawie zawartości w wodach zrzucanych do zbiornika.

\*\*Wielkość oszacowana jako suma radu zdeponowanego w zbiorniku i radu odprowadzonego do Wisły.

Wyniki analiz i bilansu aktywności radu w tych dwóch osadnikach powierzchniowych wykazują różne tendencje zachowania się radu (tabl. 12). Stopień sedymentacji radu w osadnikach zależy głównie od tego, czy towarzyszy mu bar czy też nie. Prowadzi to do wyraźnych różnic w stężeniach radu w osadach dennych, wynikających z szybszego usuwania radu z barem z wód typu A. Obecnie, coraz rzadsze są przypadki odprowadzania z kopalń na powierzchnię wód zawierających jony baru i dlatego rzadkie są przypadki wytrącania na powierzchni osadów o stężeniach radu kilkunastu czy kilkudziesięciu kilobekereli na kilogram. W przypadku natomiast osadników, do których były lub są odprowadzane wody bezbarowe, stężenia radu w osadach dennych są mniejsze. Nie oznacza to jednak, że przy bardzo małych stężeniach radu w wodzie, problem podwyższonej promieniotwórczości osadów nie występuje. Jednym z takich przypadków były osadniki likwidowanej kopalni „Rymer”. Z kopalni tej odprowadzano na powierzchnię wody, w których stężenie izotopów radu nie przekraczało 0,1 kBq/m<sup>3</sup> w przypadku <sup>226</sup>Ra i 0,15 kBq/m<sup>3</sup> <sup>228</sup>Ra. Okazało się jednak, podczas przygotowań do rekultywacji terenu, na którym były zlokalizowane osadniki, że stężenie izotopów radu w osadach dennych osiągało wartości prawie 3 kBq/kg <sup>226</sup>Ra i 2 kBq/kg <sup>228</sup>Ra (Michalik i inni 2000b).

W ostatnich latach w literaturze pojawiły się doniesienia, że problem kumulacji radu z wód, niezawierających baru, występuje także w zakładach uzdatniania wód pitnych, korzystających z ujęć w studniach głębinowych czy ujęć dołowych w kopalniach (Schönhofer 1999; Michalik 2001).

#### **4.7. Osady radowe w małych ciekach powierzchniowych i kolektorze wód słonych OLZA**

Dane uzyskane podczas badań wykazały, że skażenia terenów przyległych do osadnika Rontok z wodami typu A mogą być znacznie poważniejsze niż skażenia powodowane przez wody typu B. Jako przykład można także wskazać tereny wokół osadników kopalni „Jankowie”. Z kopalni tej obecnie nie są odprowadzane na powierzchnię wody o podwyższonych stężeniach radu, jednak w przeszłości były odprowadzane wody typu A o stężeniach <sup>226</sup>Ra przekraczających 20 kBq/m<sup>3</sup>. W osadniku powierzchniowym i ciekach, do których te wody były odprowadzane z osadnika,

następowało wytrącanie osadów radowo-barowych. W wyniku czyszczenia i pogłębiania cieków wodnych, osady denne skażały tereny przyległe (Skubacz i inni 1990). W połowie lat osiemdziesiątych XX w. w kopalni „Jankowice” zostały podjęte działania, zmierzające do usuwania radu z wód pod ziemią. W ich efekcie prawie cały rad wytrącał się razem z barem w podziemnych wyrobiskach górniczych kopalni. Na powierzchnię trafiały wody słone, w których występowały tylko nieznacznie podwyższone stężenia radionuklidów naturalnych. Jednak do tej pory można obserwować efekty skażeń środowiska z lat poprzednich, szczególnie wokół osadników kopalni „Jankowice” czy wzdłuż małych cieków powierzchniowych (Potok Chwałowski, Szotkówka), którymi odprowadzano w przeszłości wody radowe.

Średnia mineralizacja wód radowych, zrzuconych z kopalni „Jankowice”, wynosiła około  $40 \text{ kg/m}^3$ . Wody te zawierały więcej radu  $^{226}\text{Ra}$  niż  $^{228}\text{Ra}$ , a stosunek aktywności  $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$  wynosił około 2:1. W ciągu ostatnich 20 lat zmieniła się jednak znacznie nie tylko ilość wód wypompowywanych z kopalni na powierzchnię, ale także stężenia zawartego w niej radu (Patrzałek i inni 1997). Przykładowo, w 1976 roku pompowano około  $7 \text{ m}^3/\text{min}$  wód dołowych, w których stężenie izotopów radu  $^{226}\text{Ra}$  wynosiło około  $21 \text{ kBq/m}^3$ . W 1995 roku z tej samej kopalni zrzucono już tylko około  $2,6 \text{ m}^3/\text{min}$ . wód dołowych, w których stężenie radu  $^{226}\text{Ra}$  wynosiło jedynie  $0,03 \text{ kBq/m}^3$ , a radu  $^{228}\text{Ra}$  także około  $0,03 \text{ kBq/m}^3$ . Dzięki działaniom prewencyjnym podejmowanym w kopalni „Jankowice” nie tylko ograniczono ilości wód odprowadzanych na powierzchnię, ale również zmniejszono stężenia radu i zasolenie tych wód. Efekt ten uzyskano dzięki zmianom w organizacji robót górniczych oraz mieszaniu wód siarczanowych oraz radowo-barowych w wyrobiskach górniczych, co powodowało wytrącanie się osadów radowych na dole kopalni.

Wody kopalniane odprowadzano z osadnika w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX w. do małego cieku powierzchniowego – Potoku Chwałowskiego, a następnie do początku lat osiemdziesiątych do nieco większej rzeki – Szotkówki. W początkowym okresie nie wiedzano, że wody te (a w większym stopniu osady denne) zawierają podwyższone zawartości naturalnych radionuklidów. Czyszczenie i pogłębianie Potoku Chwałowskiego powodowało skażenia brzegu i przyległych łąk namulami, wybranymi z dna i plantowanymi na brzegach cieku. Także zalewanie przyległych terenów podczas przyborów wód, szczególnie w okresie wiosennym, powodowało rozprzestrzenianie skażeń radem (Lebecka i inni 1983). Późniejsze odprowadzanie wód z kopalni do Szotkówki powodowało podobne efekty wzdłuż tego cieku, chociaż unikano jego pogłębiania, pozostawiając osady radowe na dnie rzeki. Na początku lat osiemdziesiątych XX w. kopalnię „Jankowice” włączono do systemu odprowadzania wód słonych, zwanego kolektorem wód słonych OLZA. Był to system rurociągów, zbierających wody słone z kopalń Rybnickiego Okręgu Węglowego, które były odprowadzane do rzeki Leśnicy w miejscowości Turza. (Obecnie wody z kolektora OLZA trafiają do Odry). Od chwili przyłączenia kopalni do kolektora OLZA wytrącanie i sedymentacja osadów radowych rozpoczęła się wewnątrz rurociągów (Lebecka i inni 1992).

Do wspomnianego już kolektora OLZA były odprowadzane w latach osiemdziesiątych XX w. wody z 11 kopalń Rybnickiego Okręgu Węglowego w ilości przekra-

czającej 30 000 m<sup>3</sup>/dobę. W wyniku mieszania się w rurowodach wód typu A i B zachodziło w nich współstrącanie się siarczanu radowo-barowego. Proces ten przebiegał na dużą skalę na całej długości kolektora. Stężenia radu <sup>226</sup>Ra w osadach zarastających kolektor osiągały 70 kBq/kg (Lebecka i inni 1991). Szacowano, że pod koniec lat osiemdziesiątych w kolektorze wytrącało się około 2000 ton osadów na rok, w których całkowita aktywność <sup>226</sup>Ra przekraczała 60 GBq/rok. W niektórych miejscach, przekrój wewnętrzny rurowodu zmniejszył się na skutek zarastania z początkowej średnicy 400 do 260 mm w ciągu około 10 lat (1980–1989). Spowodowało to konieczność przebudowy ponad dwukilometrowego odcinka rurowodu. W celu uniknięcia podobnych sytuacji niektóre z kopalń rozpoczęły oczyszczanie wód dołowych z radu.

Obecnie do kolektora OLZA odprowadzane są wody z siedmiu kopalń z rejonu południowo-zachodniej części GZW. Ze względu na oczyszczanie wód typu A z radu i baru w kopalniach „Krupiński”, „Borynia” czy „Jankowice” oraz likwidację kopalń „1-Maja” i „Morcinek”, wytrącanie radu w kolektorze zachodzi w znacznie mniejszym stopniu. Warto podkreślić, że obecność rurowodu w zasadzie nie wpływa niekorzystnie na środowisko naturalne. Rurowód przebiega na głębokości około 2 m i moc dawki promieniowania gamma na powierzchni ponad rurowodem nie przekracza wartości tła naturalnego. Co więcej, w próbkach wody, pobieranej systematycznie na wylocie z rurowodu, nie stwierdza się podwyższonych stężeń izotopów radu. Sam kolektor jest stopniowo przebudowywany, nowe odcinki zastępują stare zarośnięte partie rur, które pozostają pod ziemią.

W celu oceny skażeń środowiska w różnych punktach wokół kopalni „Jankowice” wykonywano pomiary zawartości naturalnych radionuklidów w wodach, osadach dennych, glebie, jak i osadach wytrącających się w kolektorze. Wykonywano również pomiary mocy dawki promieniowania gamma. Zakresy wyników, otrzymywanych w okresie 1975–1995, zebrano w tablicy 13. Z danych tych wynika, że osady dennie Potoku Chwałowickiego i Szotkówki były jeszcze w latach osiemdziesiątych XX w. silnie skażone radem wytrąconym z wód kopalnianych. Stężenia radu <sup>226</sup>Ra w wielu miejscach przekraczały 10 kBq/kg. Stosunek izotopów radu <sup>226</sup>Ra/<sup>228</sup>Ra w każdym przypadku, zarówno w odniesieniu do wód, jak i do osadów, przekraczał wartość 1.

**Tablica 13.** Maksymalne stężenia naturalnych radionuklidów w różnych próbkach pobranych wokół kopalni „Jankowice” w latach 1978–1996

| Miejsce pobrania próbki | Stężenie izotopów radu                           |                                      |                                      |
|-------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|                         | <sup>226</sup> Ra w wodzie<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra w osadach<br>Bq/kg | <sup>228</sup> Ra w osadach<br>Bq/kg |
| Osadnik                 | 21                                               | 4400                                 | 2400                                 |
| Potok Chwałowicki       | 5,5                                              | 133 000                              | 25 900                               |
| Szotkówka               | 0,8                                              | 77 000                               | 6100                                 |
| Leśnica                 | 0,07                                             | 1430                                 | 460                                  |
| Odra                    | 0,05                                             | 185                                  | 79                                   |
| Wody gruntowe i studnie | 0,6                                              | –                                    | –                                    |

Można stwierdzić, że maksymalne stężenia izotopów radu w wodach z osadnika kopalni „Jankowice” były większe niż w badanych rzekach, natomiast stężenia radu mierzone w osadach rzecznych dla odmiany były większe niż w tych z osadnika. Efekt ten po części był spowodowany dużą ilością zawiesiny w niesklarowanej wodzie z osadnika, a ponadto przeniesieniem osadów o wyższej zawartości izotopów radu do wyrobiska popiaskowego. W rzekach ilości zawiesiny były dużo mniejsze, dlatego osady dennie zawierały znaczące ilości siarczanu baru z domieszką siarczanu radu.

Duże stężenia radu w tym rejonie stwierdzono także w glebach w wybranych punktach na brzegach i w bliskim sąsiedztwie rzek. W większości przypadków były to nieużytki, niemniej jednak pewna część skażonych terenów była wykorzystywana jako łąki i pastwiska. Na omawianym obszarze znajdowała się w początkach lat osiemdziesiątych XX w. tylko jedna posesja. Skażenia łąk były spowodowane częściowo przez osady dennie, rozrzucone na brzegach podczas prac melioracyjnych a częściowo okresowymi wylewami potoku. W następstwie tego doszło także do skażeń gleby w ogrodzie wymienionej już posesji.

Ze względu na położenie osadnika kopalnianego na szczycie piaszczystego wzgórza dochodziło do infiltracji wód z osadnika na tereny położone poniżej. Powodowało to skażenie wód gruntowych w jego sąsiedztwie. Szczególnie było to widoczne w próbkach wód pobranych z płytkich otworów wiertniczych, w których stężenia radu  $^{226}\text{Ra}$  wynosiły  $0,57 \text{ kBq/m}^3$ . W jednej prywatnej studni u stóp wzgórza zmierzone stężenie radu w wodzie osiągało  $0,48 \text{ kBq/m}^3$ . Studnia ta nie była jednak wykorzystywana jako źródło wody pitnej z powodu dużego zasolenia (Lebecka i inni 1983).

Pomiary skażeń roślinności na omawianym obszarze wykonywane były w stosunkowo niewielkim zakresie. Pozwoliły one jednak na stwierdzenie, że mimo podwyższonych stężeń radu w glebie jego transfer do roślin był niewielki, gdyż mierzone zawartości radu w roślinności były zazwyczaj małe. Tylko w jednym przypadku na brzegu Potoku Chwałowickiego, gdzie stężenie radu  $^{226}\text{Ra}$  w glebie wynosiło  $130\,000 \text{ Bq/kg}$ , stężenie tego izotopu w świeżej trawie osiągało wartości  $500 \text{ Bq/kg}$  (Lebecka i inni 1985a; 1985b). Nie stwierdzono natomiast podwyższonych stężeń naturalnych izotopów promieniotwórczych w warzywach z ogrodu zlokalizowanego w pobliżu Potoku Chwałowickiego. Także w świeżej trawie z łąk otaczających osadnik kopalniany, pobranych w miejscach, gdzie stwierdzono skażenie wód gruntowych, także zmierzono małe stężenia radu  $^{226}\text{Ra}$ , wynoszące do  $1,2 \text{ Bq/kg}$  (Skubacz i inni 1995). Maksymalne stężenie tego izotopu w glebie osiągało w tych miejscach  $120 \text{ Bq/kg}$ .

Moc dawki promieniowania gamma, mierzona na brzegach Szotkówki i Potoku Chwałowickiego, wahała się w zakresie od  $0,06$  do  $20 \mu\text{Gy/h}$ . Wartość maksymalna przekraczała ponad 200 razy średnią wartość tła dla tego rejonu. Jednak w domu zlokalizowanym w odległości około 20 m od Potoku Chwałowickiego, zarówno wartości dawki promieniowania gamma, jak i stężenia radonu były małe i nie przekraczały  $0,1 \mu\text{Gy/h}$  oraz  $50 \text{ Bq/m}^3$  (Lebecka i inni 1985b). Było to spowodowane faktem, że badany dom w sąsiedztwie terenów skażonych został wybudowany w okresie, kiedy z kopalni nie wypompowywano do Potoku Chwałowickiego wód radowych i grunt, na którym stoi nie został wcześniej skażony.

Pod koniec lat osiemdziesiątych XX w. w kopalni „Jankowice” zostało zastosowane rozwiązanie technologiczne powodujące, że promieniotwórcze osady wytrącają się w zrobach poeksploatacyjnych i wyrobiskach górniczych. Ponadto, częściowo usunięto osady promieniotwórcze z terenów przylegających do Potoku Chwałowickiego, a sam ciek nakryto płytami betonowymi. Osady denne Szotkówki zostały samoistnie pokryte warstwą niepromieniotwórczych osadów, powstałych z zawiesiny mechanicznej, transportowanej przez rzekę. Osady przeniesiono do wyrobiska popiaśkowego i przykryto warstwą skały płonnej przede wszystkim w celu zredukowania mocy dawki promieniowania gamma. Według badań z połowy lat dziewięćdziesiątych XX w. również w wodach gruntowych nie stwierdzono podwyższonych zawartości radu, gdyż woda w osadniku nie zawierała już wysokich stężeń tego izotopu. Można stwierdzić, że na skutek opisanych powyżej działań sytuacja uległa znacznemu poprawieniu, aczkolwiek w niektórych miejscach pozostały ślady skażeń (Skubacz i inni 1995).

#### 4.8. Podsumowanie

Wyniki badań prowadzonych w ostatnich latach wykazały wyraźnie (Chałupnik i inni 2002a), że promieniotwórcze skażenie środowiska, powodowane przez przemysł węglowy na Śląsku, jest przede wszystkim wynikiem odprowadzania wód typu B z kopalń „Ziemowit” oraz „Piaś” (zarówno Ruch I jak i Ruch II). Wody te trafiają do Wisły – przez Potok Goławiecki z kopalni „Ziemowit” i przez Gostynkę z obu ruchów kopalni „Piaś” (Chałupnik 1998b). Nieco mniejsze znaczenie ma odprowadzanie wód radowych typu A z kopalni „Silesia”. Wody te zawierają bar i dlatego po zmieszaniu z wodami Wisły, zawierającymi siarczany, następuje szybkie wytrącanie radu z barem i zmniejszenie stężenia radu w rzece. W przypadku pozostałych kopalń stężenia radu w wodach odprowadzanych do środowiska zazwyczaj nie przekraczają  $0,7 \text{ kBq/m}^3$ .

Monitoring prowadzony przez Laboratorium Radiometrii GIG wykazał (Chałupnik 2002a), że całkowita aktywność radu odprowadzanego do rzek z kopalń GZW, uległa znaczącej redukcji w porównaniu z okresem 1993–1995, kiedy wykonywano poprzedni bilans (Wysocka i inni 1995). Spowodowane to zostało takimi czynnikami, jak: zamknięcie niektórych kopalń, podjęcie działań zmierzających do ograniczania dopływów wód słonych do wyrobisk kopalnianych, czy wreszcie oczyszczanie wód z radu, zastosowane w kilku kopalniach.

Dane z 1995 roku wykazały, że aktywność izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$ , zrzuconego ze słonymi wodami do rzek wynosiła w tym okresie w przybliżeniu około 225 MBq dziennie (80 GBq/rok), natomiast w przypadku  $^{228}\text{Ra}$  wartość ta wynosiła około 380 MBq/dzień – czyli 140 GBq na rok (Wysocka i inni 1995). Dane zawarte w bilansie za 2002 rok są następujące: aktywność radu  $^{226}\text{Ra}$ , zrzuconego ze słonymi wodami do rzek wynosiła około 120 MBq dziennie (40 GBq/rok), natomiast dla  $^{228}\text{Ra}$  wartość ta wynosiła około 260 MBq/dzień – czyli 80 GBq/rok. Zaobserwowano spadek o około 40% w porównaniu z danymi z połowy lat dziewięćdziesiątych XX wieku. Jednym z głównych powodów było podjęcie oczyszczania wód w kopalni „Piaś” na jednym z poziomów wydobywczych. Doprowadziło to do ograniczenia ładunku radu odpro-

wadzanego na powierzchnię z tej kopalni o prawie 150 MBq/dobę (60 MBq/dobę w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  i 90 MBq/dobę dla  $^{228}\text{Ra}$ ). Wskazuje to wyraźnie na efektywność metod oczyszczania wód kopalnianych z radu. Należy jednak pamiętać o kosztach tego typu przedsięwzięć. Na początku 2005 roku zakończono prace nad budową instalacji oczyszczania w kopalni „Ziemowit”. Spowoduje to ograniczenie całkowitej aktywności radu odprowadzanego na powierzchnię o dalsze 50 GBq na rok, czyli o prawie 50% w stosunku do stanu obecnego.

Kolejnym etapem ograniczania skażeń wód powierzchniowych powinno być podjęcie prac nad oczyszczaniem wód radowych z poziomu 500 m kopalni „Piast”. Powstała już ogólna koncepcja tego rozwiązania (Chałupnik, Cichy 2003); pozwoliłoby to na ograniczenie aktywności radu odprowadzanego na powierzchnię o dalsze 40 GBq rocznie. Działania te, ograniczające skażenia środowiska, w połączeniu z planowaną likwidacją Ruchu II kopalni „Piast” (dawna kopalnia „Czeczott”), w praktyce rozwiązałyby problem wód radowych, odprowadzanych ze śląskich kopalń węgla.

Należy jednak pamiętać, że w miarę zwiększania głębokości, z jakich jest wydobywany węgiel na Śląsku, problem dopływów wód słonych do wyrobisk dołowych i ich zrzutów na powierzchnię może pojawiać się w kopalniach, w których dotychczas nie występował lub występował na niewielką skalę. W związku z tym jest konieczny dalszy systematyczny monitoring wód odprowadzanych z kopalń do rzek. Rozwiązania wymaga też problem odpowiedzialności za prowadzenie monitoringu zrzutów wód ze zlikwidowanych lub likwidowanych kopalń.

Znaczna ilość radu została w latach ubiegłych zdeponowana w środowisku naturalnym, co może stanowić w przyszłości określone zagrożenie dla ludności Śląska. Obecnie przemysł węglowy zmniejsza wydobywanie i zamykane są kolejne kopalnie. Pozostają po nich osadniki powierzchniowe, w których są nagromadzone nieraz bardzo duże ilości osadów o podwyższonej promieniotwórczości. Problem migracji radu z osadów kopalnianych jest problemem słabo rozpoznany. Według autorów niektórych publikacji (Rajaretnam, Spitz 2000) może mieć on duży wpływ na narażenie radiacyjne osób, zamieszkujących w sąsiedztwie likwidowanych osadników. Ze względu na okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ , efekt ten może występować w bardzo długim czasie. Z tego powodu określenie znaczenia i natężenia tego procesu w przypadku osadów o podwyższonej zawartości izotopów radu wydaje się bardzo istotne. Autor rozpoczął i prowadzi badania procesów przechodzenia izotopów radu z fazy stałej do ciekłej dla różnego typu osadów:

- powstałych na skutek wytrącania się radu z barem w postaci siarczanów, jak w opisanym powyżej Zbiorniku Rontok,
- będących efektem adsorpcji radu na osadach dennych z wód bezbarowych (np. osadnik Bojszowy).

Problem ten jest tym bardziej ważny, że w niektórych kopalniach rozpoczęto likwidację czy też w niedługiej przyszłości mają być zlikwidowane osadniki. Dotychczasowe badania wykazują, że izotopy radu mogą być wymywane z osadów dennych osadników, przy zmianie zasolenia i składu chemicznego wód w ich otoczeniu. Prowadzić to może do skażenia terenów przyległych do kopalnianych osadników wód dołowych. Wnioski płynące z badań i analiz autora mogą być przydatne do wskazania metod rekultywacji terenów, na których występują takie osady, a przede wszystkim likwidowanych osadników kopalnianych.

## 5. ZAPOBIEGANIE PROMIENIOTWÓRCZYM SKAŻENIOM ŚRODOWISKA, POWODOWANYM PRZEZ KOPALNIE

Podwyższone stężenia radu, występujące w wodach odprowadzanych z kopalń węgla kamiennego na Górnym Śląsku oraz znaczne ilości tych wód, powodują duże zainteresowanie władz kopalń, władz lokalnych, organów kontrolnych oraz społeczeństwa problemami skażeń wokół kopalń, jak również metodami oczyszczania wód kopalnianych z radu. Zainteresowanie to jest wywołane obawami przed ewentualnymi ujemnymi skutkami skażenia radem dla środowiska naturalnego i ludzi zamieszkujących na tych terenach.

Wody kopalniane są pierwotnym źródłem skażeń środowiska. Wskutek wytrącania z nich radu, powstają w środowisku naturalnym osady o podwyższonych stężeniach izotopów radu. W osadach następuje koncentracja radu; stanowią one źródło wzmożonego promieniowania  $\gamma$ , emisji radonu, a mogą także powodować skażenia roślinności oraz pośrednio zwierząt i ludzi.

Jedną z metod zapobiegawczych skażeniom promieniotwórczym środowiska jest oczyszczanie wód kopalnianych z radu w wyrobiskach podziemnych. Oczyszczanie wód kopalnianych z radu jest najlepszą z technik ograniczania skażeń powierzchni, a kolejnym ważnym zadaniem do rozwiązania jest rekultywacja terenów już skażonych.

### 5.1. Metody oczyszczania wód z radu

Wcześniejsze doświadczenia światowe, dotyczące oczyszczania wód z radu na skalę przemysłową obejmowały głównie dwa przypadki:

- oczyszczanie ścieków z zakładów przeróbki rudy uranowej,
- oczyszczanie wód pitnych i mineralnych używanych do zaopatrzenia ludności.

Specyfika wydobycia uranu różni się znacznie od problemów górnictwa nieuranowego, jakim jest górnictwo węglowe. Koszty oczyszczania ścieków z zakładów przeróbki uranu są przewidywane i wkalkulowywane w koszty budowy zakładu i w koszty produkcji (IAEA 1976; Lyaudet 1980; Averill 1984; Scheiber i inni 2001). W przypadku kopalń węgla nikt nie spodziewał się podobnych problemów (Chałupnik i inni 1996b; Borycz i inni 1998).

W niektórych krajach, jak na przykład w Finlandii, Szwecji czy Austrii, problem oczyszczania wód pitnych z radu i uranu jest na tyle poważny, że stanowi on przedmiot badań nie tylko w skali danego kraju, ale także projektów w ramach Programów Ramowych Unii Europejskiej (NARAWA 1998). Wody pitne oczyszcza się z radu między innymi za pomocą jonitów (Melis 1985), metodą aeracji (Itzhokovitich, Riskey 1977), metodą adsorpcji radu na specjalnie spreparowanych filtrach zawierających tlenek manganu (Moore 1986), a także z wykorzystaniem odwróconej osmozy (Hui-kuri i inni 1998). Ścieki z zakładów przeróbki uranu oczyszcza się na ogół za pomocą wodnego roztworu chlorku baru (Huck i inni 1984), a następnie przepuszcza przez filtry piaskowe lub inne filtry mechaniczne (Hynes i inni 1985). Bogate w rad ścieki

z zakładów balneologicznych oczyszcza się czasami za pomocą specjalnie przygotowanego barytu, na którym następuje adsorpcja radu (Stehlik, Friedmann 1989).

Prawie wszystkie z podanych metod nie nadają się do oczyszczania wód kopalnianych, głównie ze względu na bardzo wysoką ich mineralizację, techniczne możliwości zastosowania metod oczyszczania pod ziemią oraz wynikające z tego wysokie koszty. Ponadto należy pamiętać, że nikt wcześniej nie prowadził oczyszczania wód z radu w kopalniach węgla, ponieważ zjawisko występowania radu w wodach nie było znane lub słabo rozpoznane. Dlatego opracowanie rozwiązania technicznego metody oczyszczania wód z radu dla kopalń węgla nie było łatwe.

#### 5.1.1. Ogólne wymagania dotyczące technologii oczyszczania

Ze względu na obowiązujące w Polsce w latach dziewięćdziesiątych XX w. przepisy (PAA 1989), dotyczące odpadów o podwyższonej promieniotwórczości, jak i ze względu na specyfikę kopalń węgla, metody oczyszczania wód kopalnianych z radu musiały spełniać następujące warunki:

- końcowe stężenie izotopów  $^{226}\text{Ra} + ^{228}\text{Ra}$  nie mogło przekraczać  $0,7 \text{ kBq/m}^3$ ,
- stałe odpady promieniotwórcze, powstające w czasie procesu oczyszczania wód z radu, nie mogły stanowić zagrożenia dla środowiska naturalnego,
- technologia oczyszczania musiała być tania i możliwa do stosowania na dużą skalę,
- oczyszczanie z radu nie powinno powodować pogorszenia innych parametrów wody,
- technologia musiała być bezpieczna zarówno dla osób bezpośrednio ją obsługujących, jak i dla całej załogi kopalni.

## 5.2. Metody oczyszczania wód radowych typu A

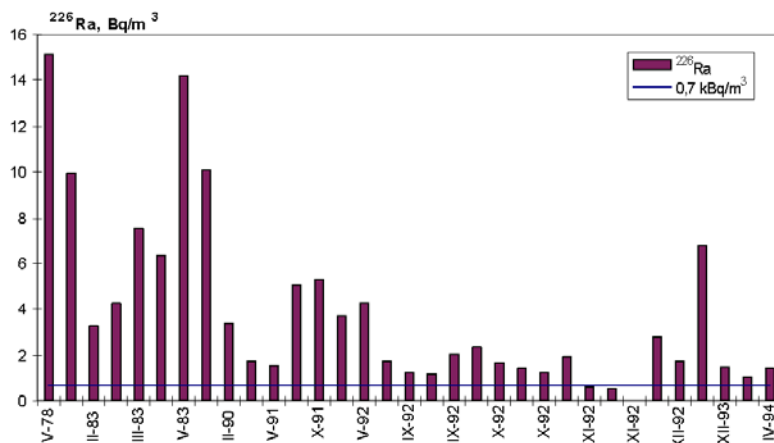
Jak wspomniano wcześniej (rozdz. 2.3), w wodach radowych typu A występują jony baru. Duże podobieństwo właściwości chemicznych baru i radu oraz ich związków powoduje, że często zachodzą wspólne reakcje związków baru i radu. Chociaż aktywność radu obecnego w wodach kopalnianych jest dość duża i osiąga niekiedy  $400 \text{ kBq/m}^3$ , to jego stężenia wagowe są znikomo małe – co najwyżej rzędu  $10^{-8} \text{ g/l}$ , czyli  $10^{-5} \text{ g/m}^3$  (Lebecka i inni 1994b; 1996). Ze względu na tak małe stężenia radu nie istnieje możliwość samodzielnego strącenia bardzo trudno rozpuszczalnego w wodzie związku, jakim jest siarczan radowy. Nawet przy bardzo dużych stężeniach jonów siarczanowych nie zostanie przekroczony iloczyn rozpuszczalności. Jeśli jednak w roztworze występują jony baru, i to czasem w  $10^8$ -krotnie większym stężeniu niż stężenie jonów radu, jak w przypadku radowych wód kopalnianych typu A, to w odpowiednich warunkach może następować strącenie siarczanu barowego. Wówczas współstrąca się z nim siarczan radowy  $\text{RaSO}_4$ . W przypadku wód radowych typu A zjawisko strącania siarczanu barowego i współstrącania z nim siarczanu radowego zachodzi często samorzutnie, w sposób niezamierzony i niekontrolowany. Dzieje się tak zawsze, gdy wody radowe typu A zmieszają się z innymi wodami zawierającymi jony siarczanowe (Skubacz i inni 1990). Powstają wówczas promieniotwórcze osady, zawierające siarczan radowo-barowy. Zjawisko to może zachodzić na przykład w ka-

nałach ściekowych podziemnych wyrobisk górniczych, w rurociągach i innych urządzeniach służących do pompowania i transportu wody, w osadnikach podziemnych i powierzchniowych, zbiornikach retencyjnych, kanałach odpływowych, rowach i rzekach. Często jednak proces ten zachodził w sposób niepożądany, tzn. promieniotwórcze osady powstawały w miejscach, gdzie stanowiły zagrożenie, na przykład w rzekach, stawach lub pod ziemią w miejscu przebywania ludzi. Często też powstające osady powodowały znaczące problemy techniczne, na przykład zarastanie rurociągów (Lebecka i inni 1992). Aby tego uniknąć, rozpoczęto w kilku kopalniach kontrolowane oczyszczanie wód z radu i baru.

### 5.2.1. Oczyszczanie z wykorzystaniem warunków naturalnych

W niektórych kopalniach zróżnicowanie warunków hydrogeologicznych w różnych partiach złoża powoduje, że w tej samej kopalni występują dopływy wód radowych typu A oraz dopływy wód zawierających jony siarczanowe. Jeśli dopływy tych ostatnich są dostatecznie duże i niosą ze sobą dostatecznie duży ładunek siarczanów, to można te wody mieszać w sposób kontrolowany, doprowadzając do oczyszczenia wód z radu i osadzania promieniotwórczych osadów w miejscu, w którym nie stanowią one żadnego zagrożenia. Taki sposób został wykorzystany w latach osiemdziesiątych XX w. między innymi w kopalniach „Jankowice” i „Marcel”.

Inny sposób oczyszczania wód radowych typu A, z wykorzystaniem warunków naturalnych, polega na ich przepuszczaniu przez stare zroby. W określonych warunkach reakcje w zrobach prowadzą do uwalniania jonów siarczanowych, które reagują z jonami baru i radu znajdującymi się w wodzie. Prowadzi to do współstrącenia związków tych pierwiastków, a przy przechodzeniu przez zroby woda jest samoistnie oczyszczana z radu.



Rys. 21. Stężenie radu w wodach odprowadzanych na powierzchnię z kopalni „Silesia”

Fig. 21. Temporal changes of radium concentration in discharge waters from Silesia Coal Mine

Zjawisko to zaobserwowano i wykorzystano w kopalni „Silesia” (Wątor i inni 1994; Pluta, Zuber 1994). Na rysunku 21 przedstawiono zmiany stężeń  $^{226}\text{Ra}$  w wodach odprowadzanych z kopalni „Silesia”, związane z efektem spontanicznego oczyszczania wód w zrobach. Wyraźnie widać, że od 1991 roku stężenia radu w wodach odprowadzanych z kopalni na powierzchnię wyraźnie zmalały. Jak sądzą autorzy tej metody, w wyniku utleniania się piryków w zrobach powstają jony siarczanowe, które reagują z barem i radem obecnymi w wodzie, powodując wytrącenie siarczanów barowego i radowego.

#### 5.2.2. Oczyszczanie przy użyciu odpadów przemysłowych

W innych kopalniach nie było odpowiednich warunków naturalnych do oczyszczania wód z radu. W takich przypadkach wody typu A trzeba było oczyszczać przez dodanie do nich odpowiedniej substancji, zawierającej słabo rozpuszczające się siarczany, na przykład siarczan wapnia (gips), których rozpuszczalność była wystarczająca do usunięcia z wód jonów baru i radu. Stwierdzono także, że dobrze nadają się do tego celu fosfogipsy, stanowiące odpad przy produkcji nawozów fosforowych. Fosfogipsy dodane do wody przeznaczonej do oczyszczania powoli się w niej rozpuszczają, dostarczając jonów siarczanowych potrzebnych do współstrącenia baru i radu. Obecnie jednak użycie fosfogipsów zostało zabronione, gdyż powodują one wzrost stężenia jonów fosforanowych w oczyszczanych wodach. Zamiast fosfogipsów można używać gipsów odpadowych powstających w procesie odsalania wód kopalnianych. Pozytywne wyniki uzyskano również w przypadku reagipsów – odpadów z odsiarczania spalin w elektrowniach węglowych.

Powodzenie przedsięwzięcia oczyszczania wód zależy w dużym stopniu od jego właściwego zaprojektowania i dostosowania do warunków lokalnych, starannej kontroli i nadzoru oraz zapewnienia właściwej postaci gipsu odpadowego. Metodę oczyszczania wód z radu przy użyciu gipsów zastosowano w kopalni „Krupiński”, „1 Maja” (Lebecka i inni 1993b; 1994a) oraz w kopalni „Morcinek” (Pluta, Śląski 1993).

Zmniejszenie stężeń izotopów radu w wodach uzyskuje się również pod wpływem działania związków zawartych w odpadach paleniskowych, na przykład w pyłach dymnicowych (Łukasik i inni 1996). Ze względu na małą skuteczność działania substancji tych nie stosuje się na ogół w celu zmniejszenia stężenia radu w wodzie. Taki efekt uzyskuje się często jako pozytywny skutek uboczny lokowania odpadów elektrownianych w wyrobiskach górniczych lub stosowania tych odpadów do mieszaniny podsadzkowej, jak to ma miejsce w kopalni „Krupiński”. Pewne obniżenie stężeń radu w wodach uzyskuje się czasem nawet w wyniku stosowania podsadzki hydraulicznej, sporządzonej z piasku, z domieszkami popiołów elektrownianych (Lebecka i inni 1996).

### 5.2.2.1 Oczyszczanie wód radowych w kopalni „Krupiński”

Z kopalni „Krupiński” wody są odprowadzane do kolektora OLZA, którym są przesyłane do rzeki Leśnica wraz z wodami z niektórych kopalń Rybnickiego Okręgu Węglowego. Kolektor stanowi element systemu ochrony rzek Górnego Śląska przed nadmiernym zasoleniem powodowanym przez zrzutowe wody słone z kopalń węgla kamiennego. Ochronę rzek uzyskuje się przez rozcieńczenie wód słonych w większych rzekach, powodujące zmniejszenie ich uciążliwości dla środowiska naturalnego. Nie powoduje to zmniejszenia całkowitej ilości soli, a jedynie zmniejszenie ich stężenia w odbiorniku.

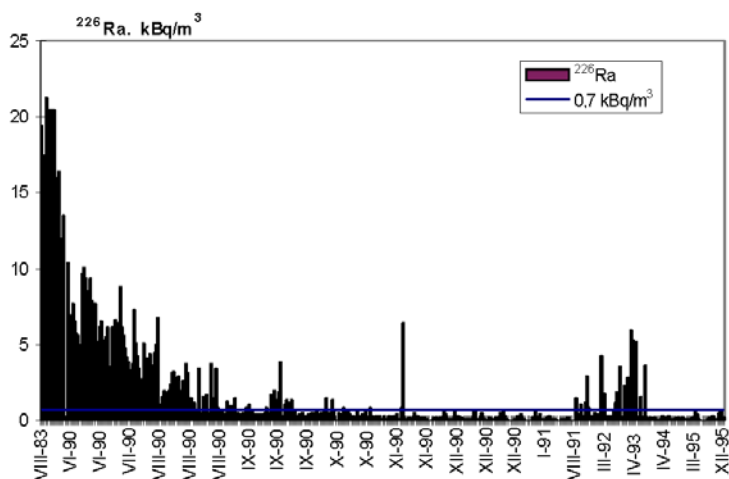
Do 1989 roku wody odprowadzane z kopalni „Krupiński” do kolektora zawierały ponad  $20 \text{ kBq/m}^3$  izotopu  $^{226}\text{Ra}$  i nieco mniej  $^{228}\text{Ra}$ , około  $12 \text{ kBq/m}^3$  (Lebecka i inni 1989). Odprowadzano w tym czasie na powierzchnię około  $5 \text{ m}^3/\text{min}$  wód słonych. Taki ładunek radu powodował, że podwyższone stężenia radu mierzono nawet u wylotu wód z kolektora OLZA do rzeki Leśnica, czyli kilkadziesiąt kilometrów dalej (Lebecka i inni 1991). Ponadto, w efekcie mieszania się różnych wód w kolektorze następowało jego intensywne zarastanie osadem siarczanu barowego (z domieszką siarczanu radowego). Osad ten powodował bardzo poważne problemy techniczne, które w efekcie doprowadziły do konieczności wymiany zarośniętego odcinka kolektora.

W 1989 roku w kopalni, przy współpracy z Głównym Instytutem Górnictwa, zostały podjęte prace nad oczyszczaniem wód z radu i baru. W wyniku badań laboratoryjnych do oczyszczania wód dobrano odpowiednią dawkę fosfogipsu (Lebecka i inni 1990; Lebecka i inni 1992). W pierwszym etapie, który rozpoczęto w czerwcu 1990 roku, fosfogips do osadników na powierzchni dawkowano ręcznie. W drugim etapie, rozpoczętym we wrześniu 1990 roku, prowadzenie oczyszczania podjęto również pod ziemią, w wyeksploatowanych zrobach po jednym z pokładów węgla. Fosfogips w ilości 1 kg na metr sześcienny wody był dawkowany wprost do wody wprowadzanej do zrobów (Lebecka i inni 1990).

W zrobach (rys. 22) następowało rozpuszczanie fosfogipsu, reakcja siarczanów z barem i z radem, a następnie sedymentacja osadu siarczanu barowego i radowego. Oczyszczona z radu i baru, i sklarowana woda wypływała grawitacyjnie z za przytłaczaniem, skąd była odbierana i pompowana do chodników wodnych, w których mieszała się z wodami z innych rejonów. Woda po odprowadzeniu do osadników na powierzchni, przez pewien czas była doczyszczana za pomocą dodatkowej dawki fosfogipsu. Zarówno na początku wdrażania metody, jak i przez cały czas po jej wdrożeniu, stężenie radu w wodach było systematycznie kontrolowane. Wyniki oczyszczania, uzyskane w okresie kilkuletnim, przedstawiono na rysunku 23. Można zauważyć, że zastosowana metoda okazała się bardzo skuteczna.

**Rys. 22.** Schemat oczyszczania wód w wyrobiskach kopalni „Krupiński”: 1 – zroby, 2 – punkt dozowania fosfogipsów, N-2/316 – dowierzchnia N-2/316

**Fig. 22.** The sketch plan of radium removal system in Krupiński Colliery: 1 – gobbins, 2 – the phosphor-gypsum feeder, N-2/316 – dip N-2/316



**Rys. 23.** Wyniki oczyszczania wód typu A z radu w kopalni „Krupiński”

**Fig. 23.** Results of A type radium-bearing waters purification in Krupiński Coal Mine

Po kilku latach oczyszczania za pomocą fosfogipsów okazało się, że lokowanie popiołów lotnych w wyrobiskach górniczych kopalni powoduje zwiększenie ładunku siarczanów do ilości wystarczającej do usunięcia większości radu i baru z wód kopalnianych. Zaprzestano więc używania fosfogipsów. Jednakże doprowadziło to do pewnych niekorzystnych zjawisk – niekontrolowanego wytrącania osadów w ściekach i dużej zmienności stężenia radu w wodach zrzucanych do kolektora OLZA (Chałupnik i inni 2000a).

### 5.3. Oczyszczanie z radu wód typu B

Usuwanie radu z wód typu B w sposób naturalny w kopalniach praktycznie nie występuje, albo jedynie w znikomym stopniu, w procesach adsorpcji na drobnych cząstkach zawiesiny znajdujących się w wodzie oraz na osadach dennych. Nie zachodzi natomiast intensywne usuwanie radu z wody w wyniku procesów strącania. Problem oczyszczania wód typu B z radu musiał zostać rozwiązany, gdyż ich ilości są bardzo duże i dla przykładu w 1995 roku wynosiły około 50 000 m<sup>3</sup>/dobę, a całkowita aktywność radu (<sup>226</sup>Ra + <sup>228</sup>Ra), odprowadzanego z tymi wodami do rzek, osiągała w tym roku wartości 500 MBq/dobę (Wysocka i inni 1995).

Także usuwanie radu z wód typu B za pomocą sztucznie dodawanych substancji (sorbentów) stanowiło początkowo poważny problem, przede wszystkim ze względu na ich koszt, niekiedy toksyczność, jak i fakt, że dostępność takich substancji jest znacznie mniejsza niż różnych postaci siarczanu wapnia, używanego do oczyszczania wód radowych typu A. Z informacji literaturowych wynikało, że są stosowane różnego rodzaju substancje i odczynniki chemiczne, które w dalszym tekście będą jednak w uproszczeniu nazywane „sorbentami”.

#### 5.3.1. Poszukiwanie sorbentów do oczyszczania z radu wód typu B

Przed przystąpieniem do badań przeprowadzono szeroko zakrojone studia literaturowe, dotyczące istniejących rozwiązań oczyszczania z radu wód bezbarowych. Z doświadczeń nad oczyszczaniem z radu wód, pochodzących z zakładów przeróbki rudy uranowej, wiadomo było, że bardzo dobre efekty daje użycie chlorku baru, który jednakże jest szkodliwy i wymaga podjęcia środków ostrożności przy jego stosowaniu. Początkowo więc starano się znaleźć inne rozwiązanie.

W laboratorium wykonano badania skuteczności oczyszczania wód typu B z radu za pomocą następujących sorbentów:

- odpadów hutniczych, zawierających tlenek manganu,
- odpadów, zawierających baryt, ze stawów osadnikowych zlikwidowanej kopalni barytu w Boguszowie,
- odpadów, zawierających bar, pochodzących z likwidowanych zakładów chemicznych w Tarnowskich Górach,
- barytu jako sorbentu dla oczyszczania wód z kopalń „Piaś”, „Ziemowit” i „Czeczott”, i ich mieszanin,
- chlorku baru jako sorbentu dla wód z kopalń „Piaś”, „Ziemowit” i „Czeczott” oraz dla ich mieszanin,
- komercyjnej żywicy jonowymiennej, stosowanej do usuwania radu z wód w zakładach przeróbki rudy uranowej.

Łącznie w czasie prowadzenia badań w Laboratorium Radiometrii GIG, w latach 1990–1996, wykonano około 900 analiz stężeń izotopów radu w wodach kopalnianych przed i po oczyszczeniu (Lebecka i inni 1994; Chałupnik, Wysocka 1996; Chałupnik, Molenda 2002). Korzystano z wód dołowych z różnych kopalń i poziomów wydobywczych, o zmiennej mineralizacji, w których stężenie <sup>226</sup>Ra wahało się od 2 do

12 kBq/m<sup>3</sup>. W czasie badań analizowano, między innymi, wpływ ilości poszczególnych sorbentów na skuteczność oczyszczania wód z radu, wpływ temperatury, pH, sposobu mieszania itp. Przeprowadzono także badania nad powtarzalnością wyników oczyszczania dla takich samych ilości sorbentu, badano również skuteczność oczyszczania w przypadku stosowania mieszaniny sorbentów czy mieszanin różnych wód dołowych.

Większość z badanych sorbentów wykazała zdolność do usuwania radu z wód typu B. Jednakże w wielu przypadkach konieczne byłoby dozowanie dużych ilości sorbentu do oczyszczenia wód z radu poniżej 0,7 kBq/m<sup>3</sup> (nawet około 100 kg/m<sup>3</sup>). Techniczne stosowanie takich substancji było niecelowe, ponieważ wymagałoby rozwiązania poważnych problemów związanych z pozyskaniem i transportem dużych ilości danego sorbentu pod ziemię, następnie zdeponowania ich w ograniczonej objętości wyrobisk, w których proces oczyszczania miałby zachodzić.

#### 5.3.1.1 Sposób wykonywania badań laboratoryjnych

Standardowy sposób badań laboratoryjnych nad oczyszczaniem wód z radu był następujący: wody kopalniane pobierano do polietylenowych beczek o pojemności 30 lub 50 l, niestosując żadnego ich utrwalania, na przykład przez zakwaszanie. We wszystkich badaniach stosowano wody pobrane w miejscach, w których planowano prowadzenie oczyszczania z radu w skali przemysłowej.

W czasie badań laboratoryjnych określano także wydajność oczyszczania za pomocą poszczególnych sorbentów, dodawanych w różnych ilościach do badanych próbek wody. Badania oczyszczania dla danego rodzaju wody i danego typu sorbentu były zawsze wykonywane w seriach. Każda seria różniła się między innymi ilością dodawanego sorbentu i/lub czasem kontaktu sorbentu z próbką wody.

Technika wykonywania badań oczyszczania była następująca. Do zlewki odmierzano 250 ml badanej wody, po czym dodawano, odważaną z dokładnością do 0,001 g, ilość wybranego sorbentu. Mieszano przez 5 min za pomocą mieszadła elektromagnetycznego. Po zakończeniu mieszania roztwór pozostawiano przez określony czas w zlewce, różnicując w ten sposób długość kontaktu oczyszczanej wody z sorbentem. Umożliwiano w ten sposób sedymentację zawiesiny, którą następnie odfiltrowywano. W otrzymanym przesączu oznaczano stężenie izotopów radu w postaci jonowej. Stężenia izotopów radu <sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra oznaczano metodą radiochemiczną, opracowaną w Głównym Instytucie Górnictwa (Chałupnik, Lebecka 1993). Metodą tą oznacza się równocześnie stężenia dwóch izotopów radu (<sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra), ale na wykresach skuteczności oczyszczania w dalszym tekście jest przedstawiane przede wszystkim stężenie <sup>226</sup>Ra. Jest to możliwe ze względu na fakt, że stosunek aktywności <sup>226</sup>Ra: <sup>228</sup>Ra nie ulega zmianie w procesie oczyszczania.

#### 5.3.2. Badania odpadów hutniczych zawierających tlenek manganu

Jedną z pierwszych substancji, które testowano w badaniach nad technologią oczyszczania wód radowych, były odpady zawierające mangan. Z literatury wiadomo (Huck i inni 1985), że mangan na czwartym stopniu utlenienia, a przede wszystkim

tlenek manganu  $MnO_2$  jest jedną z substancji, które pozwalają na oczyszczanie wód z radu. Tego typu substancje stosuje się przede wszystkim w przypadku oczyszczania wód pitnych.

Znaczne ilości tlenku manganu są zawarte w odpadach hutniczych, powstających podczas wytopu stali. Zawierają one niekiedy nawet 30%  $MnO_2$ , ale są także zanieczyszczone innymi pierwiastkami i związkami chemicznymi. W związku z tym, że planowano oczyszczanie wód kopalnianych, a nie wody pitnej, podjęto próby wykorzystania tych odpadów.

Badania prowadzono trzema różnymi metodami:

- a) standardową metodą mieszania określonej ilości sorbentu manganowego z 250 ml wody radowej;
- b) mieszania sekwencyjnego – mieszano kolejne porcje po 100 ml wody radowej z 200 gramami sorbentu manganowego, pozostawiano w kontakcie z sorbentem przez określony czas, a następnie odsączano; cały ten proces powtarzano wielokrotnie;
- c) metodą kolumnową, zgodnie z którą wodę zawierającą rad przepuszczano przez kolumnę wypełnioną odpadami zawierającymi sorbent manganowy.

Ad a) Wyniki badań skuteczności oczyszczania za pomocą sorbentu manganowego metodą standardową

Przedstawione niżej przykładowe badania przeprowadzono w celu oczyszczenia wody z kopalni „Ziemowit” o zawartości izotopów radu  $^{226}Ra$  – 8,85 kBq/m<sup>3</sup>, a  $^{228}Ra$  – 12,26 kBq/m<sup>3</sup>. Do 250 ml wody dodawano sorbent manganowy, mieszano przez 5 min, po czym pozostawiano sorbent w kontakcie z oczyszczaną wodą. Wykonano dwie serie pomiarowe, dla których czas kontaktu wynosił odpowiednio 0,5 i 24 godz. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 14 i na rysunku 24.

Widać dużą zależność skuteczności oczyszczania od czasu kontaktu. Dla czasu kontaktu 0,5 godz. nawet przy dawce sorbentu 7 g na 250 ml wody, czyli około 30 g/l, nie udało się osiągnąć stężenia  $^{226}Ra$  poniżej 0,7 kBq/m<sup>3</sup>. Przy czasie kontaktu 24 godz. wyniki oczyszczania były znacznie lepsze, a przy dawce 8 g/l, stężenie  $^{226}Ra$  zmniejszyło się poniżej 0,7 kBq/m<sup>3</sup>. Niestety, ten sposób wykorzystania sorbentu manganowego wykazał, że nie jest to metoda możliwa do zastosowania w kopalniach. Ilości stosowanego sorbentu byłyby ogromne. Do oczyszczenia wód kopalnianych w ilości 5 m<sup>3</sup>/min potrzeba byłoby ponad 70 ton sorbentu dziennie.

**Tablica 14.** Wyniki oczyszczania wód za pomocą sorbentu manganowego metodą standardową

| Dawka sorbentu<br>g/l | Czas kontaktu 0,5 h                   |                                       | Czas kontaktu 24 h                    |                                       |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                       | Stężenie izotopów radu                |                                       | Stężenie izotopów radu                |                                       |
|                       | <sup>226</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> |
| 0,0                   | 8,85                                  | 12,26                                 | 8,85                                  | 12,26                                 |
| 0,4                   | 7,20                                  | 10,47                                 | 2,59                                  | 3,62                                  |
| 2,0                   | 5,74                                  | 9,35                                  |                                       | -                                     |
| 4,0                   | 3,75                                  | 5,69                                  | 1,59                                  | 2,34                                  |
| 8,0                   | 2,21                                  | 3,44                                  | 0,67                                  | 1,08                                  |
| 12,0                  | 1,73                                  | 2,79                                  | 0,50                                  | 0,87                                  |
| 20,0                  | 0,97                                  | 1,20                                  | 0,23                                  | 0,44                                  |
| 28,0                  | 0,80                                  | 1,27                                  | 0,19                                  | 0,35                                  |

**Rys. 24.** Wyniki oczyszczania wód z radu za pomocą sorbentu manganowego: S – sorbent

**Fig. 24.** Results of radium removal from water with application of manganese dioxide: S – adsorbent

Ad b) Wyniki badań skuteczności oczyszczania za pomocą sorbentu manganowego metodą sekwencyjnego mieszania z wodami radowymi

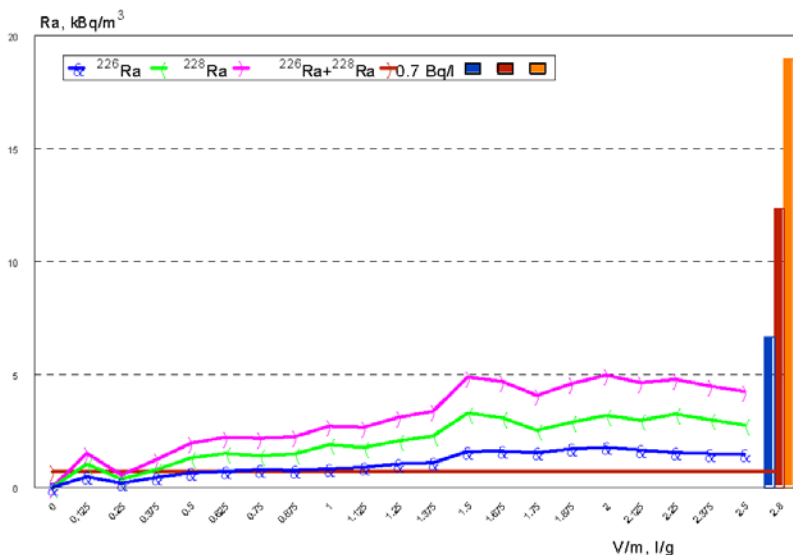
Wyniki badań standardowych były niezadowalające, więc podjęto próbę wykonania innego typu badań z wykorzystaniem sorbentu manganowego: 200 g sorbentu mieszano sekwencyjnie z porcjami po 100 ml wody. Woda pozostawała w kontakcie z sorbentem przez 2 godz., następnie odsączano ją i oznaczano w niej stężenia izotopów radu. Do sorbentu zaś dodawano kolejną porcję 100 ml wody itd.

Badania te wykonano dla wody z kopalni „Ziemowit”, tak jak w przypadku badań standardowych – o zawartości izotopów radu <sup>226</sup>Ra – 8,85 kBq/m<sup>3</sup>, a <sup>228</sup>Ra – 12,26 kBq/m<sup>3</sup>. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 15 i na rysunku 25. Osiągnięte wyniki oczyszczania były nieco lepsze, niż poprzednio. Z wykresów wynika, że dla wybranego czasu kontaktu 2 godz. i dawki sorbentu około 1 g/l stężenie radu <sup>226</sup>Ra

w przesączu wynosiły 0,7 kBq/m<sup>3</sup>. Kolejne porcje wody były oczyszczane z coraz gorszą wydajnością. Podobne badania przeprowadzono dla czasu kontaktu 0,5 godz., jednak osiągnięto jeszcze gorsze rezultaty.

**Tablica 15.** Oczyszczanie wód za pomocą sorbentu manganowego – mieszanie sekwencyjne

| Ilość oczyszczonej wody<br>l/g sorbentu | Stężenie izotopów radu                |                                       |
|-----------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                                         | <sup>226</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> |
| <i>bez oczyszczania</i>                 | 6,65                                  | 12,26                                 |
| 0,125                                   | 0,48                                  | 1,03                                  |
| 0,250                                   | 0,19                                  | 0,37                                  |
| 0,375                                   | 0,45                                  | 0,78                                  |
| 0,500                                   | 0,65                                  | 1,30                                  |
| 0,675                                   | 0,72                                  | 1,51                                  |
| 0,750                                   | 0,78                                  | 1,40                                  |
| 0,875                                   | 0,76                                  | 1,48                                  |
| 1,000                                   | 0,82                                  | 1,90                                  |
| 1,125                                   | 0,89                                  | 1,78                                  |
| 1,250                                   | 1,04                                  | 2,06                                  |
| 1,375                                   | 1,09                                  | 2,28                                  |
| 1,500                                   | 1,60                                  | 3,29                                  |
| 1,675                                   | 1,61                                  | 3,08                                  |
| 1,750                                   | 1,54                                  | 2,54                                  |
| 1,875                                   | 1,71                                  | 2,89                                  |
| 2,000                                   | 1,78                                  | 3,20                                  |
| 2,125                                   | 1,66                                  | 2,98                                  |
| 2,250                                   | 1,54                                  | 3,25                                  |
| 2,375                                   | 1,50                                  | 3,00                                  |
| 2,500                                   | 1,48                                  | 2,77                                  |



**Rys. 25.** Wyniki oczyszczania sekwencyjnego z wykorzystaniem sorbentu manganowego: V/m – wydajność sorbentu, objętość oczyszczonej wody na jednostkę masy sorbentu; słupkami oznaczono stężenie izotopów radu w wodzie przed oczyszczeniem

**Fig. 25.** Results of radium removal from water with application of manganese dioxide: V/m – adsorbent efficiency, the volume of purified water per mass unit of the adsorbent; bars show the concentration of radium isotopes in water before treatment

Ad c) Wyniki badań skuteczności oczyszczania za pomocą sorbentu manganowego metodą kolumnową

W związku z niezbyt zadowalającymi wynikami osiągniętymi metodą standardową, podjęto próby zastosowania sorbentu manganowego w metodzie kolumnowej. Kolumnę szklaną wypełniono sorbentem manganowym (100 g) i przepuszczano przez nią wodę kopalnianą zawierającą rad. Czas kontaktu był wyznaczony przez czas przepływu wody przez kolumnę i wynosił około 20 min.

Również te badania przeprowadzono dla wody z kopalni „Ziemowit” o podanym już wyżej stężeniu izotopów radu  $^{226}\text{Ra}$  – 8,85 kBq/m<sup>3</sup>, a  $^{228}\text{Ra}$  – 12,26 kBq/m<sup>3</sup>. Stężenie izotopów radu oznaczano w przesączu, pobranym na wylocie z kolumny. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 26. Wynika z nich, że jeszcze w przypadku przepuszczenia prawie 80 litrów wody przez 100 g sorbentu stężenie każdego z izotopów radu  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  nie przekraczało wartości 0,7 kBq/m<sup>3</sup>. Wynik ten jest znacznie lepszy niż w przypadku standardowego mieszania, gdyż odpowiada on użyciu około 1 g/l sorbentu manganowego.

**Rys. 26.** Wyniki badań sorbentu manganowego metodą kolumnową: V – objętość oczyszczonej wody

**Fig. 26.** Results of the water purification in the column with the use of manganese dioxide:  
V – the volume of purified water

## PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Badania wykazały, że sorbent manganowy może być wykorzystywany do usuwania radu z wód. Jak wspomniano stosowany tlenek manganu był składnikiem odpadów pohnitniczych, z zagospodarowaniem których są duże kłopoty. Rozwiązanie, które umożliwiłoby ich utylizację, byłoby więc bardzo korzystne. Również koszty takiego sorbentu byłyby niewielkie. Jednak korzyści te nie równoważą niekorzystnych aspektów takiego wykorzystania sorbentu manganowego.

Niedogodności stosowania tej substancji jest kilka, a mianowicie:

- Konieczne byłoby stosowanie dużych dawek sorbentu do uzyskania oczyszczenia poniżej  $0,7 \text{ kBq/m}^3$ . Badania metodą standardową wykazały, że minimalna dawka sorbentu manganowego musiałaby wynosić około  $8 \text{ g/l}$ .
- Nieco lepsze wyniki osiągnięto, stosując metodę kolumnową, ale zastosowanie takiej metody w skali przemysłowej wymagałoby ulokowania pod ziemią kilku czy kilkunastu tysięcy ton sorbentu w postaci złoża i przepuszczanie przez nie wód radowych. Wydaje się to trudne do wykonania.
- Badania sorbentu manganowego podjęto ze względu na fakt jego nietoksyczności. Jednakże dokładne badania składu sorbentu wykazały, że występują w nim w postaci śladowej cyjanki, powstające podczas procesów hutniczych. Ta informacja całkowicie zdyskwalifikowała sorbent i przerwano dalsze jego badania.

### 5.3.3. Badania odpadów pogórnicznych zawierających baryt

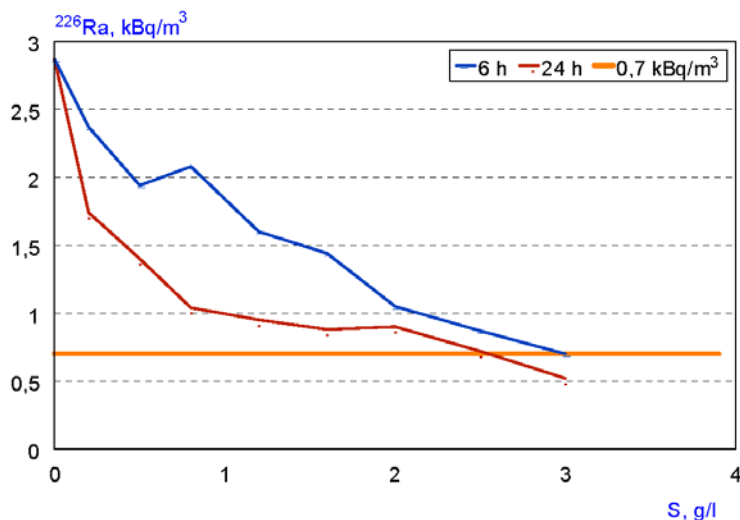
Jedną z substancji możliwych do wykorzystania do oczyszczania wód z radu były odpady kopalniane (poflotacyjne) z kopalni barytu w Boguszowie. Tworzyły się one podczas flotacyjnego wzbogacania rudy barytu i pozostawały w stawach osadnikowych kopalni. Odpady te zawierały około 35% siarczanu baru i w przybliżeniu 50% krzemionki. Mogłyby one być również stosowane jako rezerwowy sorbent do oczyszczania wód kopalnianych lub jako podstawowy sorbent w przypadku konieczności oczyszczania z radu wód pitnych lub mineralnych.

Wykonano dwie serie badań nad oczyszczaniem metodą standardową dla dwóch różnych czasów kontaktu sorbentu z oczyszczaną wodą. Jedną serię wykonano dla czasu kontaktu 6 godz., a drugą dla czasu kontaktu 24 godz. Stężenia izotopów radu w wodzie użytej w tych badaniach wynosiły odpowiednio:  $^{226}\text{Ra}$  – 2,87 kBq/m<sup>3</sup>, a  $^{228}\text{Ra}$  – 5,79 kBq/m<sup>3</sup>. Wyniki pomiarów stężeń izotopów radu w wodach po oczyszczeniu przedstawiono w tablicy 16 i na rysunku 27.

**Tablica 16.** Wyniki oczyszczania wód za pomocą odpadów barytowych

| Dawka sorbentu<br>g/l | Czas kontaktu 6 h                      |                                        | Czas kontaktu 24 h                     |                                        |
|-----------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                       | Stężenie izotopów radu                 |                                        | Stężenie izotopów radu                 |                                        |
|                       | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> |
| 0,0                   | 2,87                                   | 5,79                                   | 2,87                                   | 5,79                                   |
| 0,2                   | 2,37                                   | 3,35                                   | 1,74                                   | 2,90                                   |
| 0,5                   | 1,94                                   | 2,83                                   | 1,40                                   | 2,38                                   |
| 0,8                   | 2,09                                   | 2,38                                   | 1,04                                   | 1,35                                   |
| 1,2                   | 1,60                                   | 2,07                                   | 0,95                                   | 1,27                                   |
| 1,6                   | 1,44                                   | 1,51                                   | 0,88                                   | 1,10                                   |
| 2,0                   | 1,05                                   | 1,03                                   | 0,90                                   | 1,38                                   |
| 2,5                   | 0,87                                   | 1,23                                   | 0,72                                   | 0,63                                   |
| 3,0                   | 0,70                                   | 0,97                                   | 0,52                                   | 0,61                                   |

Przedstawione wyniki pomiarów wykazały, że odpady poflotacyjne można stosować do oczyszczania wód z radu. Jednakże osiągnięta skuteczność nie jest zbyt dobra – na przykład dla dawki sorbentu 3 g/l i czasu kontaktu 24 godz. stężenie radu wynosiło  $^{226}\text{Ra}$  – 0,52 kBq/m<sup>3</sup>, a  $^{228}\text{Ra}$  – 0,63 kBq/m<sup>3</sup>. Tak więc nawet przy najwyższej z zastosowanych dawek nie udało się uzyskać sumarycznego stężenia izotopów radu poniżej 0,7 kBq/m<sup>3</sup>. Jedynym argumentem przemawiającym na korzyść tego sorbentu jest jego dostępność i niska cena. Można byłoby stosować go w przypadku potrzeby oczyszczania niewielkich ilości wód pitnych z radu. Konieczność stosowania dużych dawek, co najmniej rzędu 5 g/l, wyklucza praktycznie możliwość stosowania go w kopalniach, chyba że stosowany byłby jako składnik podsadзки, której nośnikiem byłyby radowe wody kopalniane.



**Rys. 27.** Oczyszczanie wód za pomocą odpadów barytowych: S – sorbent

**Fig. 27.** Results of radium removal from water with application of a waste material with barite:  
S – the mass of adsorbent

#### 5.3.4. Badania odpadów zawierających bar

Zakłady Chemiczne „Czarna Huta” w Tarnowskich Górach były jedynym producentem chlorku baru w Polsce. Zakłady te zostały zamknięte na początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku, ale pozostały po nich składowiska odpadów zawierających bar (przede wszystkim jako baryt). Jednym ze sposobów zagospodarowania tych odpadów mogłoby być ich zastosowanie do oczyszczania z radu wód kopalnianych. Podjęto badania skuteczności usuwania radu z wód kopalnianych za pomocą odpadów zawierających bar, a pochodzących z tych składowisk.

Badania były prowadzone metodą standardową, przez mieszanie sorbentu barowego z wodą zawierającą izotopy radu. W badaniach wykorzystano wodę dołową o zawartości izotopów radu  $^{226}\text{Ra}$  – 2,55 kBq/m<sup>3</sup>, a  $^{228}\text{Ra}$  – 4,82 kBq/m<sup>3</sup>. Wykonano dwie serie badań, pierwszą z nich dla czasu kontaktu sorbentu z oczyszczaną wodą 0,5 godz., a drugą dla czasu kontaktu 24 godz. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 17 i na rysunku 28.

Z przedstawionych danych wynika, że odpady pochodzące ze składowiska po zlikwidowanych Zakładach Chemicznych w Tarnowskich Górach, zawierające bar w postaci siarczanu (baryt), można byłoby stosować do oczyszczania wód kopalnianych z radu. Oczyszczenie z radu poniżej stężenia 0,7 kBq/m<sup>3</sup> osiągnięto przy czasie mieszania 24 godz. dla dawki sorbentu 0,2 g/l. Przy czasie kontaktu 0,5 godz. konieczna dawka sorbentu była jednak znacznie większa i wynosiła ponad 1 g/l.

**Tablica 17.** Wyniki oczyszczania wód za pomocą sorbentu zawierającego bar

| Dawka sorbentu<br>g/l | Czas kontaktu 0,5 h                   |                                       | Czas kontaktu 24 h                    |                                       |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                       | Stężenie izotopów radu                |                                       | Stężenie izotopów radu                |                                       |
|                       | <sup>226</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> |
| 0,0                   | 2,55                                  | 4,82                                  | 2,55                                  | 4,82                                  |
| 0,1                   | 1,46                                  | 2,31                                  | 0,49                                  | 0,99                                  |
| 0,2                   | 1,08                                  | 1,70                                  | 0,35                                  | 0,75                                  |
| 0,4                   | 0,71                                  | 0,99                                  | 0,16                                  | 0,09                                  |
| 1,0                   | 0,33                                  | 0,67                                  | 0,08                                  | 0,08                                  |
| 1,6                   | 0,14                                  | 0,06                                  | 0,14                                  | 0,24                                  |
| 2,4                   | 0,06                                  | 0,06                                  | 0,03                                  | 0,06                                  |
| 3,2                   | 0,05                                  | 0,02                                  | 0,06                                  | 0,06                                  |
| 4,0                   | 0,07                                  | 0,02                                  | 0,14                                  | 0,22                                  |

**Rys. 28.** Efekty oczyszczania wód z radu za pomocą odpadów zawierających bar: S – sorbent

**Fig. 28.** Results of water treatment with application of barite rich waste: S – the mass of the adsorbent

Dużą niedogodnością byłaby ponownie konieczność stosowania dużych dawek tego sorbentu – w warunkach kopalnianych musiałoby to być około 1 g/l, a więc tyle samo ile czystego barytu. Jednak koszty sorbentu odpadowego mogłyby być niższe niż sorbentu, opartego na czystym barycie (sorbent RA1).

Zdaniem autora, odpady ze składowisk pozostałych po Zakładach Chemicznych w Tarnowskich Górach, zawierające bar, można byłoby stosować jako zastępczy sorbent, pod warunkiem, że odbywałoby się to na niewielką skalę, a czas ich stosowania nie byłby zbyt długi. W innym przypadku objętość wyrobisk górniczych, w których byłoby prowadzone oczyszczanie, musiałaby być bardzo duża.

### 5.3.5. Badania żywicy jonowymiennej

Jedną z metod usuwania radu z wód (szczególnie w kopalniach uranu i w zakładach przeróbki rudy uranowej) jest zastosowanie selektywnych żywic jonowymiennych. Żywice takie wybiórczo usuwają z wody rad oraz inne pierwiastki o podobnym chemizmie, w zależności od współczynnika podziału między roztworem a daną żywicą (szczególnie bar, ale i wapń). Z tego względu nie nadają się do oczyszczania wód typu A, radowo-barowych, ale mogłyby być wykorzystane do oczyszczania wód radowo-siarczanowych, czyli wód typu B.

Jedną z takich żywic jest produkt firmy Dow Chemical Canada Inc. o nazwie Dowex XFS 43230.00. Użyteczność tego jonitu do oczyszczania wód zawierających rad była badana przez Melisa (1985) na ściekach z kopalń rud uranu w Kanadzie. Autor ten określał skuteczność działania tego jonitu w wodach z różnych kopalń, charakteryzujących się znacznie mniejszą mineralizacją niż słone wody z polskich kopalń węgla. Uzyskane przez niego wyniki oczyszczania były bardzo zachęcające, co spowodowało podjęcie badań laboratoryjnych tej żywicy. Z badań Melisa wynikało, że jonit sorbuje również jony wapnia i magnezu, które zastępują (podstawiają) w żywicy jony sodu. Zatem jednym z najpoważniejszych problemów, jakie należało rozwiązać, był wpływ dużych stężeń obu tych pierwiastków zawartych w wodach kopalnianych na wartość blokowania jonów, które nie mogłyby wówczas wychwytywać jonów radu z roztworu.

Badania w Laboratorium Radiometrii GIG wykonano metodą kolumnową. W kolumnie szklanej ze spiekem ceramicznym umieszczono 50 g żywicy Dowex XFS 43230.00, następnie przepuszczano przez nią kolejne porcje (po 100 ml) wód radowych oraz roztworu zawierającego wapń i magnez. W przesączu oznaczano stężenie izotopów radu metodą ciekłych scyntylatorów. Czas przepływu przez kolumnę 100 ml roztworu wynosił około 35 min.

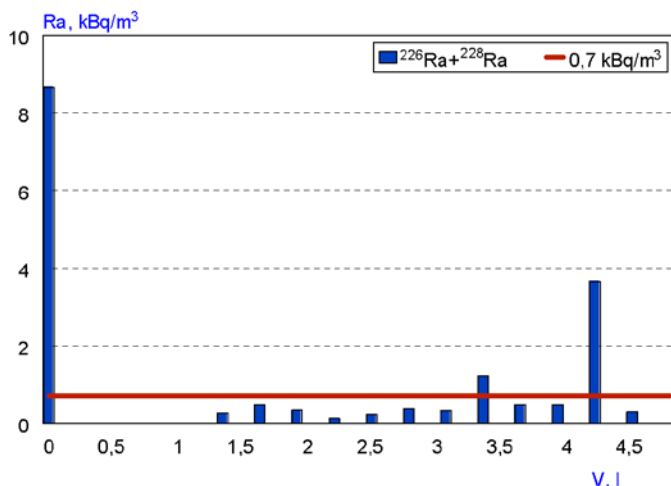
W badaniach używano następujących roztworów wodnych:

- roztworu o aktywności izotopów radu  $^{226}\text{Ra}$  – 6,67 kBq/m<sup>3</sup> i  $^{228}\text{Ra}$  – 10,95 kBq/m<sup>3</sup>, przeznaczonego do wstępnego wysycenia kolumny radem,
- wody dołowej, o aktywności izotopów radu  $^{226}\text{Ra}$  – 2,86 kBq/m<sup>3</sup>, a  $^{228}\text{Ra}$  – 5,79 kBq/m<sup>3</sup>,
- roztworu zawierającego jony wapnia i magnezu (Ca + Mg) o zawartości 24,4 g/l Ca<sup>++</sup> (133 g/l CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) i 24,6 g/l Mg<sup>++</sup> (206 g/l MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O).

Tok badań był następujący:

- W pierwszym etapie przez kolumnę przepuszczono 1400 ml roztworu radowego w porcjach po 100 ml. W przesączu z ostatniej porcji oznaczono sumaryczne stężenie izotopów radu po oczyszczeniu.
- Przez kolumnę przepuszczano sekwencyjnie 100 ml roztworu wapniowo-magnezowego Ca+Mg, a następnie trzy porcje po 100 ml wody kopalnianej. W przesączu po oczyszczeniu ostatniej porcji wody kopalnianej badano stężenie izotopów radu. Całą taką sekwencję powtórzono 11 razy.

Przez kolumnę z jonitem przepuszczono łącznie 1,4 l roztworu radowego, 3,3 l wody kopalnianej oraz 1,1 l roztworu Ca+Mg (co odpowiada około 10 l przeciętnej wody typu B). Wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 29.



**Rys. 29.** Badania kolumnowe oczyszczania za pomocą żywicy jonowymiennej: V – objętość oczyszczonej wody

**Fig. 29.** Results of radium removal from water with the use of ion-exchange resin in the column: V – the volume of purified water

W niektórych przypadkach zdarzały się przebicia kolumny, stąd na wykresie widać większe stężenia radu. Po zakończeniu badań jonit wyjęto z kolumny, przeniesiono do naczynia pomiarowego i wykonano pomiar aktywności zebranych na nim izotopów radu metodą spektrometrii promieniowania gamma. Oznaczone aktywności wynosiły odpowiednio:  $^{226}\text{Ra}$  –  $14,1 \pm 0,4$  Bq, a  $^{228}\text{Ra}$  –  $29,1 \pm 0,8$  Bq i dość dobrze zgadzały się z wynikami obliczonymi na podstawie bilansu radu oznaczonego w wodach przed i po przejściu przez kolumnę – odpowiednio:  $17,7 \pm 1,3$  Bq i  $32,1 \pm 6,5$  Bq.

Stwierdzono, że badany jonit można stosować do oczyszczania z radu wód typu B. Dobrze i selektywnie usuwa on z roztworu jony radu, a obecność dużej ilości jonów wapnia i magnezu nie zahamowała sorpcji radu z wody poddawanej oczyszczaniu.

Pewnym ograniczeniem jest zbyt duża maksymalna pojemność jonitu. Zgodnie z danymi literaturowymi (Melis 1985) 1 g żywicy może zaabsorbować co najmniej  $6\text{--}7$  kBq  $^{226}\text{Ra}$ , co stanowi w przybliżeniu  $7 \cdot 10^{-7}$  mola tego izotopu. Prócz radu adsorbowane są jednakże wapń, magnez, stront i bar, i to one powodują wysycenie jonitu. Umożliwia to praktycznie usunięcie radu  $^{226}\text{Ra}$  z  $1\text{--}2$  m<sup>3</sup> wody kopalnianej. Wobec tego dzienne zużycie żywicy jedynie dla poziomu 650 m samej kopalni „Ziemowit” wyniosłoby około 20 kg. Nie wydaje się to być dużą ilością, jednakże aktywność radu zebranego w ciągu jednego dnia na jonicie wyniosłaby około 100 MBq, a aktywność właściwa jonitu wyniosłaby około 5 MBq/kg. Pracownicy zatrudnieni przy obsłudze

stanowiska byliby narażeni na znaczące dawki promieniowania, ponadto nie bardzo wiadomo, jak rozwiązać problem składowania zużytego jonitu.

Zużywanie w warunkach kopalnianych 20 kg jonitu dziennie wymagałoby częstych jego zmian w kolumnach. Bardzo utrudnione byłoby zapewnienie przepływu przez jonit dużych ilości wody, na przykład na poziomie 650 m kopalni „Ziemowit” – około  $9 \text{ m}^3/\text{min}$ .

Można stwierdzić, że jonit tego typu może być bardzo wydajny do oczyszczania z radu wód pitnych, czy też mineralnych. Nie wprowadza on do oczyszczanej wody praktycznie żadnych zanieczyszczeń, a jedynie niewielką ilość jonów sodu, które są zastępowane w jonicie przez rad.

Podsumowując wyniki badań żywicy jonowymiennej stwierdzono, że jest to bardzo wydajny sposób usuwania radu z wód o dowolnej mineralizacji. W przypadku kopalń jego zastosowanie może jednak napotkać na ograniczenia, związane z ceną jonitu i problemami składowania zużytej żywicy, którą należałoby traktować jako odpad promieniotwórczy.

#### **5.4. Badania skuteczności oczyszczania wód kopalnianych za pomocą siarczanu i chlorku baru**

W dalszych badaniach skoncentrowano się na dwóch substancjach, które mogły powodować najefektywniejsze usuwanie radu z wód kopalnianych. Były to – gatunek barytu, który oznaczono jako sorbent RA1 i materiał odpadowy, zawierający chlorek baru, który nazwano sorbentem RA2. Badania te doprowadziły do opracowania technologii oczyszczania wód radowych typu B, która następnie została opatentowana. Patent nr 169869, na rozwiązanie pod nazwą „Sposób oczyszczania wód z radu”, został udzielony przez Urząd Patentowy RP w 1996 roku (Patent 1996).

Baryt działa na zasadzie adsorpcji związków radu na powierzchni kryształów siarczanu barowego. Ilość sorbentu potrzebnego do oczyszczania wody wynosi około  $1 \text{ kg}/\text{m}^3$ . Zaletą sorbentu RA1 jest jego nietoksyczność, natomiast wadą stosunkowo mała skuteczność, co pociągałoby za sobą konieczność stosowania dużych dawek.

Chlorek baru rozpuszcza się w oczyszczonej wodzie i reaguje z obecnymi w niej jonami siarczanowymi oraz jonami radu. Powstają kryształki siarczanu barowego z domieszką siarczanu radowego. Na kryształach tych następuje dodatkowo sorpcja radu, co zwiększa skuteczność oczyszczania. Rad jest usuwany z wody wskutek reakcji chemicznej, a nie adsorpcji. Obecne w odpadach wraz z chlorkiem baru związki innych pierwiastków ułatwiają proces usuwania radu z fazy ciekłej i sedymentację osadu. Okazało się również, że dawka chlorku baru, potrzebnego do usunięcia radu nie zależy od składu wody i warunków oczyszczania, i wynosi około  $50 \text{ g}/\text{m}^3$ .

Wadą chlorku baru jest jego toksyczność. Dawki sorbentu, jakie stosuje się do oczyszczania wody z radu, są z dużym (30-krotnym) nadmiarem neutralizowane przez siarczany zawarte w oczyszczanej wodzie. Szkodliwość sorbentu wymaga zachowania środków ostrożności podczas jego transportu, magazynowania i dawkowania. Podstawową zaletą chlorku baru jest duża skuteczność, dzięki czemu do oczyszczania wody potrzebne są bardzo małe jego ilości.

Wyniki przeprowadzonych analiz chemicznych pozwalają na stwierdzenie, że dodanie do oczyszczanej wody zarówno sorbentu RA1, jak i sorbentu RA2, w ilościach powodujących oczyszczenie z izotopów radu, nie wpływa w sposób istotny na stężenia podstawowych kationów i anionów w tej wodzie (Chałupnik, Wysocka 1999).

#### 5.4.1. Badanie skuteczności oczyszczania za pomocą barytu – sorbent RA1

W czasie badań laboratoryjnych sprawdzono przydatność różnych gatunków barytu (Lebecka i Chałupnik 1995). W efekcie do dalszych badań wybrano jeden z gatunków barytu z kopalni barytu w Boguszowie.

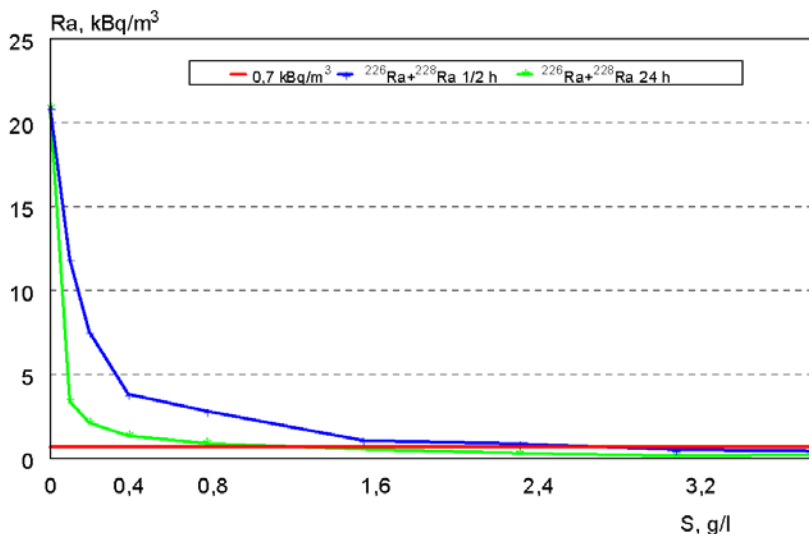
#### **BADANIE SKUTECZNOŚCI OCZYSZCZANIA WÓD SILNIE ZMINERALIZOWANYCH**

W celu sprawdzenia skuteczności sorbentu RA1 w przypadku wód silnie zmineralizowanych, o całkowitej mineralizacji powyżej 35 g/l, wykonano badania laboratoryjne wody z poziomu 650 m kopalni „Ziemowit”. W badaniach wykorzystano wodę dołową, w której aktywność  $^{226}\text{Ra}$  wynosiła 7,95 kBq/m<sup>3</sup>, a aktywność  $^{228}\text{Ra}$  12,96 kBq/m<sup>3</sup>.

Wykonano dwie serie badań, w których czas kontaktu sorbentu RA1 z oczyszczaną wodą wynosił kolejno 0,5 i 24 godz. Dodatek sorbentu wynosił od 0,1 do 4 g/l. Wyniki oczyszczania przedstawiono na rysunkach 30 i 31.

**Rys. 30.** Oczyszczanie wód silnie zmineralizowanych za pomocą sorbentu RA1: S – sorbent

**Fig. 30.** Radium removal from highly mineralised water with application of adsorbent RA1:  
S – the mass of the adsorbent



**Rys. 31.** Całkowity efekt oczyszczania dla wód silnie zmineralizowanych za pomocą sorbentu RA1:  
S – sorbent

**Fig. 31.** The total effects of radium removal from highly mineralised water with application of adsorbent RA1: S – the mass of the adsorbent

Wynika z nich, że dla czasu kontaktu 0,5 godz. sumaryczne stężenie izotopów radu spada poniżej  $0,7 \text{ kBq/m}^3$  dopiero dla ilości około  $2,5 \text{ g/l}$ . Dla czasu kontaktu 24 godz. efekt taki uzyskuje się przy czterokrotnie mniejszej dawce sorbentu (około  $0,8 \text{ g/l}$ ). Wykazano tym samym, jak ogromne jest znaczenie czasu kontaktu oczyszczanej wody z sorbentem, zwłaszcza w przypadku wód o mineralizacji powyżej  $35 \text{ g/l}$ .

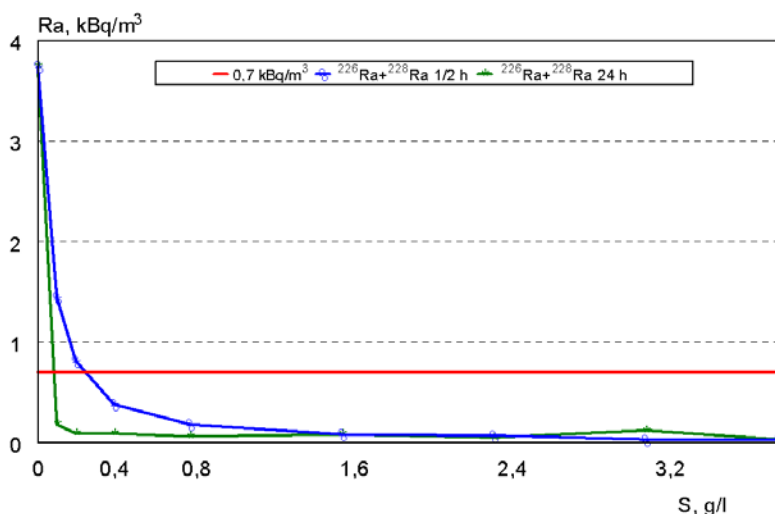
#### **BADANIE SKUTECZNOŚCI OCZYSZCZANIA WÓD MIERNIE ZASOLONYCH**

W celu sprawdzenia skuteczności sorbentu RA1 w przypadku wód miernie zasolonych, czyli mineralizacji poniżej  $70 \text{ g/l}$ , wykonano badania laboratoryjne wody z poziomu 500 m kopalni „Ziemowit”. Stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w użytej wodzie wynosiło  $1,46 \text{ kBq/m}^3$ , a stężenie  $^{228}\text{Ra}$  odpowiednio  $2,28 \text{ kBq/m}^3$ .

Wykonano dwie serie badań o czasach kontaktu sorbentu RA1 z oczyszczaną wodą 0,5 i 24 godz. Zakres stosowanych dawek sorbentu wynosił od  $0,1$  do  $4 \text{ g/l}$ . Wyniki oczyszczania przedstawiono na rysunkach 32 i 33. Na rysunku 32 widać, że dla czasu kontaktu 0,5 godz. sumaryczne stężenie izotopów radu spada poniżej  $0,7 \text{ kBq/m}^3$  przy ilości sorbentu około  $0,2 \text{ g/l}$ , podczas gdy dla czasu kontaktu 24 godz. wystarczający jest dodatek dwukrotnie mniejszy ( $0,1 \text{ g/l}$ ). Można stwierdzić, że podobnie jak w przypadku wód silnie zmineralizowanych, duże znaczenie ma czas kontaktu oczyszczanej wody z sorbentem. Ponadto ilość sorbentu, potrzebna do usunięcia radu z wód miernie zasolonych, jest kilkakrotnie mniejsza niż w przypadku wód silnie zasolonych.

**Rys. 32.** Oczyszczanie wód słabo zmineralizowanych za pomocą sorbentu RA1: S – sorbent

**Fig. 32.** Radium removal from poorly mineralised water with application of adsorbent RA1:  
S – the mass of the adsorbent



**Rys. 33.** Całkowity efekt oczyszczania dla wód słabo zmineralizowanych za pomocą sorbentu RA1:  
S – sorbent

**Fig. 33.** The total effects of radium removal from poorly mineralised water with application of adsorbent  
RA1: S – the mass of the adsorbent

Przeprowadzone badania z wykorzystaniem barytu RA1 jako sorbentu doprowadziły do następujących wniosków:

- baryt techniczny można stosować z dobrym efektem jako sorbent do oczyszczania wód typu B z radu, pod warunkiem, że ilości tych wód nie będą zbyt duże,

- dawka sorbentu RA1, jaka byłaby konieczna do stosowania w warunkach technologicznych, wynosi około 1 g/l ( $1 \text{ kg/m}^3$ ) w przypadku wód miernie zasolonych,
- dla wód silnie zmineralizowanych, o większej zawartości radu, ilość sorbentu RA1 musiałaby być co najmniej dwukrotnie większa, a więc około 2 g/l ( $2 \text{ kg/m}^3$ ).

Prowadzi to do konkluzji, że baryt mógłby być skutecznym i nietoksycznym sorbentem dla wód radowych typu B. Niedogodnością jest jednak konieczność dozowania dużych ilości tego sorbentu. Dla przykładu, w kopalni „Ziemowit” prowadziłoby to do zużywania około 36 ton sorbentu dziennie na poziomie 650 m – a więc ponad 12 000 ton rocznie. Wymagałoby to znacznych nakładów finansowych na sam sorbent i prawdopodobnie spowodowałoby kłopoty z transportem pod ziemię, dozowaniem takich ilości sorbentu w długim czasie. Największym jednak problemem byłaby niewątpliwie objętość hydrotechnicznego systemu oczyszczania, który powinien wystarczyć na kilkanaście lat. Konsekwencją dozowania tak dużych ilości sorbentu byłaby konieczność przygotowania lub budowy nowych wyrobisk dołowych o objętości zdolnej do pomieszczenia znacznych ilości osadów i zawiesin powstających w procesie mieszania wód z sorbentem. Tak więc metoda ta nie jest przydatna ze względów praktycznych.

#### 5.4.2. Badanie skuteczności działania sorbentu zawierającego chlorek baru – sorbent RA2

Jednym z dosyć często stosowanych odczynników do oczyszczania wód siarczanowych z radu jest chlorek baru  $\text{BaCl}_2$  (Huck i inni 1984). Jest on jednym ze związków baru rozpuszczalnych w wodzie. W efekcie, po jego rozpuszczeniu i dostarczeniu nośnika dla radu, następuje współstrącanie radu z barem w postaci siarczanu barowego z domieszką siarczanu barowo-radowego i oczyszczenie wody z radu.

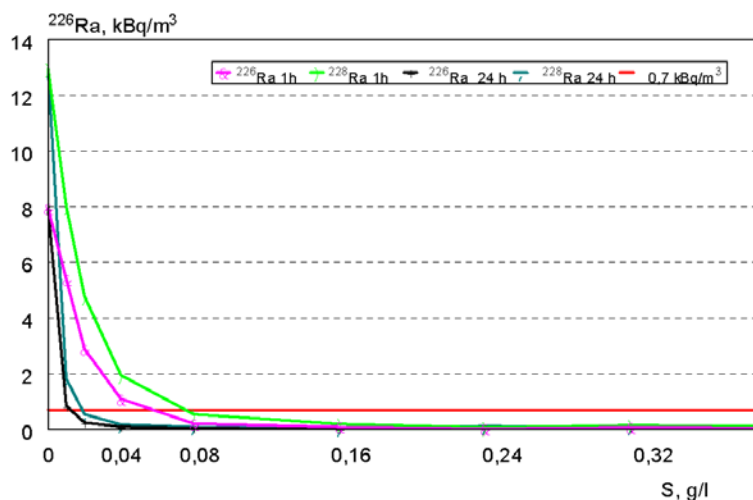
Po stwierdzeniu, że do oczyszczania wód z radu potrzebne są bardzo duże ilości barytu, rozpoczęto badania laboratoryjne nad wykorzystaniem sorbentu zawierającego jako główny składnik chlorek baru. Inne składniki sorbentu miały jedynie ułatwić oczyszczanie i sedymentację powstających osadów siarczanu radowo-barowego.

#### **BADANIE SKUTECZNOŚCI OCZYSZCZANIA WÓD SILNIE ZASOLONYCH**

W badaniach laboratoryjnych wykorzystywano wodę dołową z poziomu 650 m kopalni „Piast”. Stężenia izotopów radu w tej wodzie wynosiły odpowiednio:  $^{226}\text{Ra}$  –  $6,80 \text{ kBq/m}^3$ , a  $^{228}\text{Ra}$  –  $11,90 \text{ kBq/m}^3$ . Badania wykonano dla czasu kontaktu 1 godz. oraz 24 godz. Stosowane ilości sorbentu wynosiły od 0,01 do 0,10 g/l. Porównanie wyników efektywności stosowanego sorbentu w postaci stałej i ciekłej przedstawiono na rysunku 34, a wyniki oczyszczania wody z poziomu 650 kopalni „Ziemowit” – na rysunku 35.

**Rys. 34.** Oczyszczanie wód silnie zmineralizowanych za pomocą sorbentu RA2: S – sorbent; 1 – sorbent w postaci ciekłej, czas kontaktu 1 h, 2 – sorbent w postaci ciekłej, czas kontaktu 24 h, 3 – sorbent w postaci stałej, czas kontaktu 1 h, 4 – sorbent w postaci stałej, czas kontaktu 24 h

**Fig. 34.** Radium removal from highly mineralised water with application of adsorbent RA2: S – the mass of the adsorbent; 1 – liquid adsorbent, contact time 1 h, 2 – liquid adsorbent, contact time 24 h, 3 – solid adsorbent, contact time 1 h, 4 – solid adsorbent, contact time 24 h



**Rys. 35.** Oczyszczanie wód silnie zmineralizowanych za pomocą sorbentu RA2: S – sorbent

**Fig. 35.** Radium removal from highly mineralised water with application of adsorbent RA2:  
S – the mass of the adsorbent

Okazało się, że już przy dawce sorbentu RA2 rzędu 0,15 g/l (czyli 150 g/m<sup>3</sup> wody) i czasie kontaktu wynoszącego 0,5 godz. osiągnięto efektywność oczyszczania ponad 97%, a stężenie <sup>226</sup>Ra w wodzie po oczyszczeniu nie przekraczało 0,1 kBq/m<sup>3</sup>. Dla dłuższego czasu kontaktu efekt był jeszcze lepszy, co stwierdzono na podstawie wyników badań dla czasu kontaktu 24 godz. Efekt dłuższego czasu kontaktu nie był tak wyraźny, jak w przypadku sorbentu RA1, ale można było sądzić, że w tym przypadku ilość chlorku baru rzędu 50 g/m<sup>3</sup> powinna być wystarczająca do uzyskania porównywalnych efektów oczyszczania, nawet w warunkach dołowych.

## **BADANIE SKUTECZNOŚCI OCZYSZCZANIA WÓD MIERNIE ZASOLONYCH**

W celu zobrazowania skuteczności działania sorbentu RA2 w przypadku wód miernie zasolonych poniżej przedstawiono wyniki badań laboratoryjnych oczyszczania wody z poziomu 500 m kopalni „Ziemowit”.

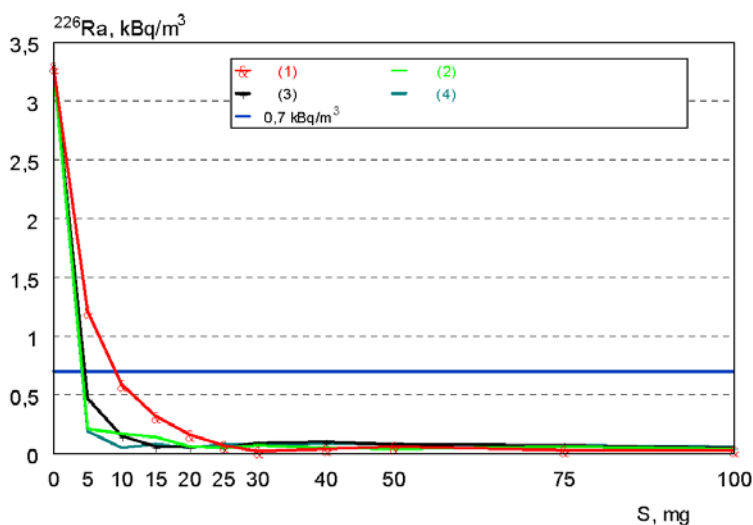
Wykonano dwie serie oczyszczania o czasach kontaktu sorbentu RA2 z oczyszczaną wodą 0,5 i 24 godz. Zakres stosowanych dawek wynosił od 0,01 do 0,40 g/l. Wyniki oczyszczania przedstawiono na rysunku 36. Na tym rysunku widać, że dla czasu kontaktu 0,5 godz. sumaryczne stężenie izotopów radu spada poniżej 0,7 kBq/m<sup>3</sup> dla ilości sorbentu około 0,02 g/l, podczas gdy dla czasu kontaktu 24 godz. ten sam efekt powoduje dwukrotnie mniejsza dawka chlorku baru (0,01 g/l). Można stwierdzić, że podobnie jak w przypadku wód silnie mineralizowanych, zasadnicze znaczenie ma czas kontaktu oczyszczanej wody z sorbentem. Zobrazowano to na rysunkach 36 i 37 – na tym ostatnim widać, że przy czasach kontaktu dłuższych niż 24 godz. nie ma to większego znaczenia, jednak dla krótkiego czasu kontaktu (0,5–1 godz.) efekt ten jest znaczący. Nieco mniejszy wpływ, jeżeli chodzi o skuteczność oczyszczania, ma ilość sorbentu – i to zarówno w przypadku wód silnie, jak i miernie zasolonych.

Przeprowadzone badania z wykorzystaniem substancji RA2 jako sorbentu doprowadziły do sformułowania następujących wniosków:

- W przypadku wdrożenia metody w skali technicznej, na przykład w kopalni „Ziemowit” na poziomie 650 m, zapotrzebowanie na sorbent RA2 wynosiłoby około 700 kg dziennie. Ilość ta ma zasadnicze znaczenie do określenia minimalnej pojemności systemu oczyszczania wód.
- Sorbent należy dozować w sposób ciągły, gdyż w wodach typu B, (np. w kopalni „Ziemowit”) istnieje duży nadmiar jonów siarczanowych w stosunku do obliczonej ilości sorbentu RA2. Dozowanie sorbentu w sposób przerywany, tylko co pewien czas, miałoby negatywny wpływ na wyniki oczyszczania. Bar z każdej dozowanej porcji ulegałby szybkiemu wytrąceniu i rad z wód dopływających do miejsca oczyszczania między dozowaniem kolejnych porcji nie miałby odpowiednich warunków do wytrącania się.

**Rys. 36.** Oczyszczanie wód słabo zmineralizowanych za pomocą sorbentu RA2: S – sorbent

**Fig. 36.** Radium removal from poorly mineralised water with application of adsorbent RA2:  
S – the mass of the adsorbent



**Rys. 37.** Efekt czasu kontaktu przy oczyszczaniu wód słabo zmineralizowanych za pomocą sorbentu RA2: S – sorbent; 1 – czas kontaktu 1 h, 2 – czas kontaktu 24 h, 3 – czas kontaktu 3 doby, 4 – czas kontaktu 7 dni

**Fig. 37.** Effect of the contact time on radium removal from poorly mineralised water with application of adsorbent RA2: S – the mass of the adsorbent; 1 – contact time 1 h, 2 – contact time 24 h, 3 – contact time 3 days, 4 – contact time 7 days

#### 5.4.3. Badania efektów oczyszczania mieszanin wód kopalnianych

Koncepcja wspólnego oczyszczania wód z radu z trzech kopalń („Piaś”, „Ziemowit”, „Czeczott”) powstała w czasie prac nad sposobem transportu wód słonych z kopalni „Piaś” do projektowanego Zakładu Odsalania Wód Kopalnianych (ZOWK) w Oświęcimiu. Okazało się, że jedną z możliwości byłby transport wód ze wszystkich wymienionych kopalń wyrobiskami podziemnymi zamiast układem przesyłowym na powierzchni. Stwierdzono wówczas, że skoro system oczyszczania wód z radu na poziomie 650 m kopalni „Piaś” jest już w budowie, a istnieje możliwość zwiększenia jego pojemności, to bardzo dobrym rozwiązaniem byłoby prowadzenie oczyszczania z radu wszystkich wód przeznaczonych do odsalania w jednym miejscu. Projekt techniczny takiego rozwiązania został przygotowany w Biurze Studiów i Projektów Górniczych w Krakowie, przy współudziale pracowników kopalni „Piaś” i Laboratorium Radiometrii GIG (BSiPG 1995).

Przewidywano, że w Centralnej Stacji Oczyszczania (CSO) początkowo będą oczyszczane jedynie wody z kopalni „Piaś”, później zostaną doprowadzone wody z kopalni „Czeczott”, a na końcu z kopalni „Ziemowit”. Przeprowadzono badania laboratoryjne dla wszystkich kombinacji wód przy zastosowaniu sorbentów RA1 i RA2, które planowano stosować w CSO. Do wykonania tych badań pobrano wody zbiorcze z poziomów 650 i 500 m kopalni „Czeczott”, 650 m z kopalni „Piaś” i 650 m z kopalni „Ziemowit”.

Zgodnie z projektem zakładano, że w stadium docelowym w CSO będzie oczyszczane 22 m<sup>3</sup>/min wód słonych, z czego około 8 m<sup>3</sup>/min będzie pochodzić z poziomu 650 m kopalni „Piaś”, 8 m<sup>3</sup>/min przesyłane ma być wyrobiskami podziemnymi z poziomu 650 m kopalni „Ziemowit”, a 6 m<sup>3</sup>/min pochodzić będzie z kopalni „Czeczott” (2 /min z poziomu 650 m i 4 m<sup>3</sup>/min z poziomu 500 m).

Wykonaniem badań laboratoryjnych i oceną skuteczności oczyszczania, za pomocą sorbentów RA1 i RA2 dla mieszanin wód z wymienionych kopalń kierował autor opracowania. Z wód wyżej wymienionych kopalń przygotowano mieszaniny w sposób następujący:

- **roztwór CZ** – wody zbiorcze z poziomów 500 i 650 m kopalni „Czeczott”, zmieszano w stosunku 2:1. Otrzymano w ten sposób mieszaninę o zawartości izotopów radu: <sup>226</sup>Ra – 2,87 kBq/m<sup>3</sup>, a <sup>228</sup>Ra – 5,79 kBq/m<sup>3</sup>,
- **roztwór PCZ** – wody zbiorcze z poziomu 650 m kopalni „Piaś” i roztwór CZ zmieszano w stosunku 3:2. Otrzymano w ten sposób roztwór o zawartości izotopów radu: <sup>226</sup>Ra – 4,52 kBq/m<sup>3</sup>, a <sup>228</sup>Ra – 8,55 kBq/m<sup>3</sup>,
- **roztwór ZPCZ** – roztwór PCZ i wody zbiorcze z poziomu 650 m kopalni „Ziemowit” zmieszano w stosunku 2:1. Otrzymano w ten sposób roztwór o zawartości izotopów radu: <sup>226</sup>Ra – 4,08 kBq/m<sup>3</sup>, a <sup>228</sup>Ra – 7,44 kBq/m<sup>3</sup>.

W badaniach nie powtarzano oceny skuteczności oczyszczania wód z kopalni „Piaś”. Wykonano natomiast badania skuteczności oczyszczania za pomocą sorbentów RA1 i RA2 mieszanin PCZ („Piaś” + „Czeczott”) i ZPCZ („Ziemowit” + „Piaś” + „Czeczott”).

#### 5.4.3.1. Badania wyników oczyszczania mieszaniny wód z kopalni „Piaś” i „Czeczott”

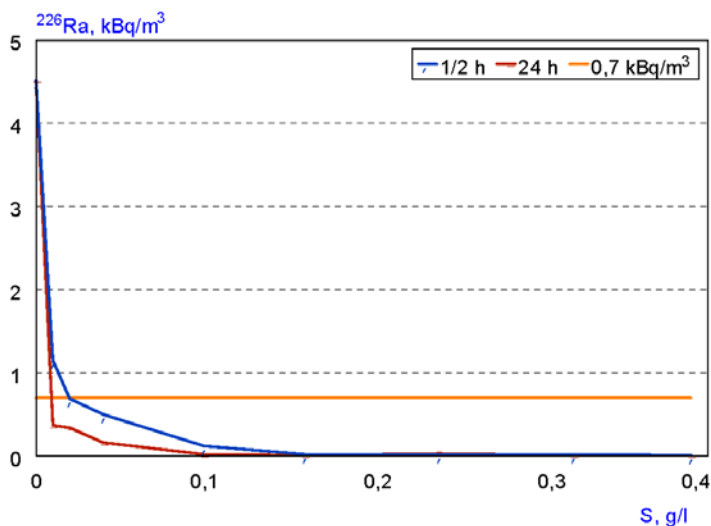
Badania skuteczności oczyszczania wykonano metodą standardową z zastosowaniem obu sorbentów (RA1 i RA2), dla czasów kontaktu 0,5 i 24 godz. W badaniach używano roztworu PCZ, który był mieszaniną wód kopalni „Piaś” i „Czeczott”, a aktywności izotopów radu w tej mieszaninie wynosiły dla  $^{226}\text{Ra}$  – 4,52 kBq/m<sup>3</sup>,  $^{228}\text{Ra}$  – 8,55 kBq/m<sup>3</sup>. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 18 i na rysunku 38 dla sorbentu barytowego RA1 oraz na rysunku 39 i w tablicy 19 dla sorbentu RA2, zawierającego chlorek baru.

**Tablica 18.** Wyniki oczyszczania mieszaniny wód PCZ za pomocą sorbentu RA1

| Dawka sorbentu<br>g/l | Czas kontaktu 0,5 h                    |                                        | Czas kontaktu 24 h                     |                                        |
|-----------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                       | Stężenie izotopów radu                 |                                        | Stężenie izotopów radu                 |                                        |
|                       | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> |
| 0,0                   | 4,52                                   | 8,55                                   | 4,52                                   | 8,55                                   |
| 0,1                   | 2,07                                   | 3,37                                   | 0,32                                   | 0,47                                   |
| 0,2                   | 1,47                                   | 2,48                                   | 0,32                                   | 0,41                                   |
| 0,4                   | 0,78                                   | 1,28                                   | 0,12                                   | 0,02                                   |
| 1,0                   | 0,43                                   | 0,55                                   | 0,12                                   | 0,02                                   |
| 1,6                   | 0,28                                   | 0,42                                   | 0,17                                   | 0,05                                   |
| 2,4                   | 0,19                                   | 0,29                                   | 0,05                                   | 0,02                                   |
| 3,2                   | 0,13                                   | 0,14                                   | 0,08                                   | 0,04                                   |
| 4,0                   | 0,12                                   | 0,04                                   | 0,01                                   | 0,01                                   |

**Rys. 38.** Oczyszczanie mieszaniny wód PCZ za pomocą sorbentu RA1: S – sorbent

**Fig. 38.** Radium removal from mixed waters PCZ with application of adsorbent RA1:  
S – the mass of the adsorbent



Rys. 39. Oczyszczanie mieszaniny wód PCZ za pomocą sorbentu RA2: S – sorbent

Fig. 39. Radium removal from mixed waters PCZ with application of adsorbent RA2:  
S – the mass of the adsorbent

Tablica 19. Wyniki oczyszczania mieszaniny wód PCZ za pomocą sorbentu RA2

| Dawka sorbentu<br>g/l | Czas kontaktu 0,5 h                    |                                        | Czas kontaktu 24 h                     |                                        |
|-----------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                       | Stężenie izotopów radu                 |                                        | Stężenie izotopów radu                 |                                        |
|                       | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> |
| 0,00                  | 4,52                                   | 8,55                                   | 4,52                                   | 8,55                                   |
| 0,01                  | 1,15                                   | 2,37                                   | 0,36                                   | 0,54                                   |
| 0,02                  | 0,69                                   | 1,72                                   | 0,33                                   | 0,44                                   |
| 0,04                  | 0,50                                   | 0,73                                   | 0,16                                   | 0,08                                   |
| 0,10                  | 0,12                                   | 0,03                                   | 0,02                                   | 0,02                                   |
| 0,16                  | 0,02                                   | 0,02                                   | 0,01                                   | 0,05                                   |
| 0,24                  | 0,02                                   | 0,01                                   | 0,03                                   | 0,02                                   |
| 0,32                  | 0,02                                   | 0,02                                   | 0,02                                   | 0,03                                   |
| 0,40                  | 0,01                                   | 0,01                                   | 0,01                                   | 0,01                                   |

#### 5.4.3.2. Badania wyników oczyszczania dla mieszaniny wód z kopalń „Piaś”, „Czczott” i „Ziemowit”

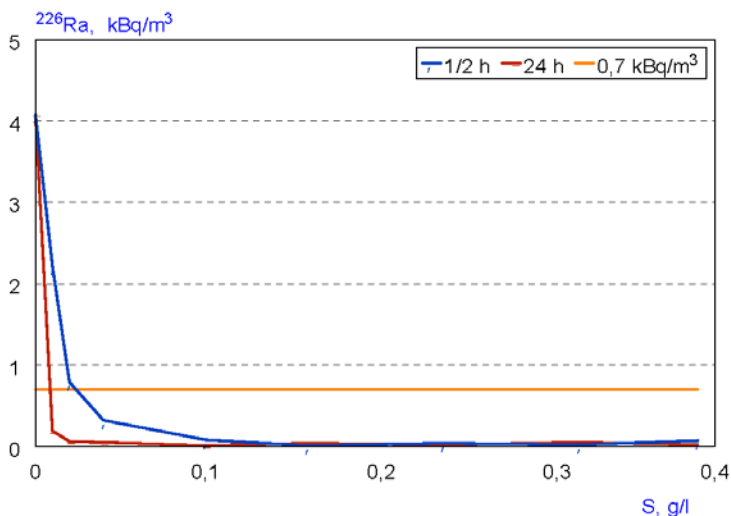
Również w tym przypadku badania wykonano metodą standardową dla obu sorbentów (RA1 i RA2) i dla identycznych czasów kontaktu jak poprzednio, czyli 0,5 i 24 godz. W badaniach używano roztworu ZPCZ, który był mieszaniną wód kopalni „Ziemowit”, „Piaś” i „Czczott”, a aktywności izotopów radu w tej mieszaninie wynosiły  $^{226}\text{Ra}$  – 4,08 kBq/m<sup>3</sup>,  $^{228}\text{Ra}$  – 7,44 kBq/m<sup>3</sup>. Wyniki badań przedstawiono w tablicy 20 i na rysunku 40 dla sorbentu barytowego RA1 oraz na rysunku 41 i w tablicy 21 dla sorbentu RA2, zawierającego chlorek baru.

**Tablica 20.** Wyniki oczyszczania mieszaniny wód ZPCZ za pomocą sorbentu RA1

| Dawka sorbentu<br>g/l | Czas kontaktu 0,5 h                   |                                       | Czas kontaktu 24 h                    |                                       |
|-----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                       | Stężenie izotopów radu                |                                       | Stężenie izotopów radu                |                                       |
|                       | <sup>226</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra, kBq/m <sup>3</sup> |
| 0,0                   | 4,08                                  | 7,44                                  | 4,08                                  | 7,44                                  |
| 0,1                   | 1,98                                  | 3,38                                  | 0,87                                  | 1,39                                  |
| 0,2                   | 1,28                                  | 2,45                                  | 0,46                                  | 0,60                                  |
| 0,4                   | 1,50                                  | 2,38                                  | 0,30                                  | 0,28                                  |
| 1,0                   | 0,48                                  | 0,67                                  | 0,15                                  | 0,20                                  |
| 1,6                   | 0,30                                  | 0,36                                  | 0,07                                  | 0,13                                  |
| 2,4                   | 0,18                                  | 0,05                                  | 0,07                                  | 0,06                                  |
| 3,2                   | 0,14                                  | 0,15                                  | 0,06                                  | 0,06                                  |
| 4,0                   | 0,18                                  | 0,12                                  | 0,06                                  | 0,04                                  |

**Rys. 40.** Oczyszczanie mieszaniny wód ZPCZ za pomocą sorbentu RA1: S – sorbent

**Fig. 40.** Radium removal from mixed waters ZPCZ with application of adsorbent RA1: S – the mass of the adsorbent



Rys. 41. Oczyszczanie mieszaniny wód ZPCZ za pomocą sorbentu RA2: S – sorbent

Fig. 41. Radium removal from mixed waters ZPCZ with application of adsorbent RA2:  
S – the mass of the adsorbent

Tablica 21. Wyniki oczyszczania mieszaniny wód ZPCZ za pomocą sorbentu RA2

| Dawka sorbentu<br>g/l | Czas kontaktu 0,5 h                    |                                        | Czas kontaktu 24 h                     |                                        |
|-----------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|
|                       | Stężenie izotopów radu                 |                                        | Stężenie izotopów radu                 |                                        |
|                       | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{226}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$ , kBq/m <sup>3</sup> |
| 0,00                  | 4,08                                   | 7,44                                   | 4,08                                   | 7,44                                   |
| 0,01                  | 2,22                                   | 3,85                                   | 0,19                                   | 0,18                                   |
| 0,02                  | 0,79                                   | 1,08                                   | 0,06                                   | 0,02                                   |
| 0,04                  | 0,32                                   | 0,30                                   | 0,05                                   | 0,02                                   |
| 0,10                  | 0,08                                   | 0,03                                   | 0,01                                   | 0,02                                   |
| 0,16                  | 0,02                                   | 0,02                                   | 0,04                                   | 0,02                                   |
| 0,24                  | 0,04                                   | 0,03                                   | 0,02                                   | 0,02                                   |
| 0,40                  | 0,07                                   | 0,02                                   | 0,02                                   | 0,01                                   |

## ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ OCZYSZCZANIA MIESZANIN WÓD DOŁOWYCH ZA POMOCĄ SORBENTÓW RA1 I RA2

Osiągnięte wyniki oczyszczania dla mieszanin wód dołowych z kopalń „Ziemo-wit”, „Piast” i „Czeczott” były zbliżone do wyników uzyskanych odrębnie dla wód z tych kopalń. Potwierdziły one, że ilość sorbentu RA2, potrzebna do usunięcia radu, wynosi dla warunków kopalnianych około 0,05 g/l (czyli 50 g/m<sup>3</sup>). Dla sorbentu RA1 konieczne byłoby stosowanie znacznie większego dodatku, około 1 g/l (1 kg/m<sup>3</sup>). Sor-bent ten był więc traktowany jedynie jako sorbent zastępczy, możliwy do stosowania tylko w razie braku pierwszego lub awarii urządzeń dozujących go. Sorbent RA2, którego podstawę stanowił chlorek baru, został wybrany jako podstawowy sorbent dla zastosowań przemysłowych metody oczyszczania wód z radu.

## 5.5. Badania modelowe w kopalni „Piast”

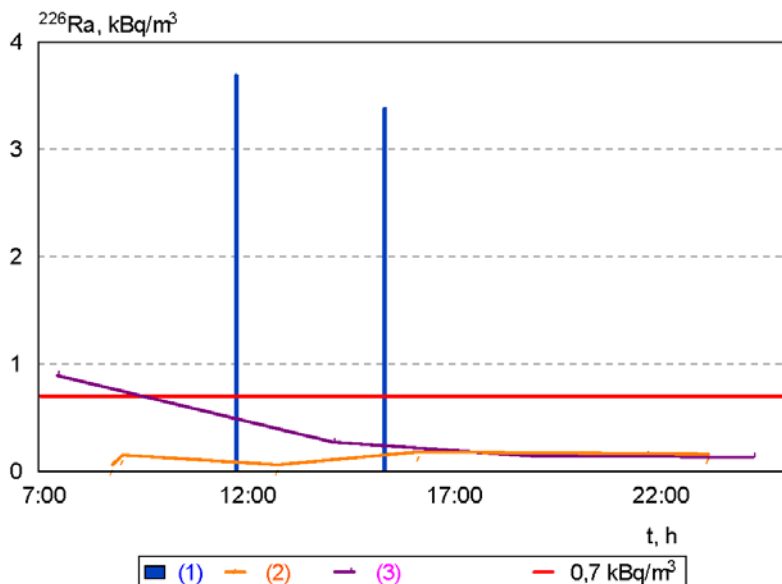
Po zakończeniu prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa badań laboratoryjnych oczyszczania wód typu B, we współpracy z kopalnią „Piast” przystąpiono do prób w skali 1/4 technicznej (próby modelowe). Wcześniej, w wyniku badań laboratoryjnych ustalono, że do prób na stanowisku modelowym zostaną wykorzystane tylko sorbenty RA1 i RA2. Przy ich wyborze brano pod uwagę skuteczność oczyszczania, jego koszt oraz praktyczne możliwości realizacji procesu w warunkach kopalnianych. Próby modelowe wykonano na podziemnym stanowisku modelowym na poziomie 650 m. Prace te były częściowo finansowane przez Komitet Badań Naukowych, w ramach projektu celowego nr 9 9046 91C: „Metoda oczyszczania z radu wód typu B” (Lebecka, Chałupnik1995).

Stanowisko modelowe oczyszczania wód w kopalni „Piast” przygotowano w wyrobiskach podziemnych partii centralnej tej kopalni na poziomie 650 m (rys. 42). Do stanowiska modelowego doprowadzano wodę dołową w ilości około 0,5 m<sup>3</sup>/min. Wykonano badania z sorbentami RA1 oraz RA2, stosując różne ich ilości oraz różne sposoby dawkowania i mieszania wody z sorbentem.

**Rys. 42.** Schemat stanowiska modelowego w kopalni „Piast”: Z – zbiornik, gdzie prowadzono dozowanie sorbentu, P2 – przytamek nr 2, ujęcie oczyszczonych wód po retencji, 657 – przekop wydobywczy 657, 870 – chodnik taśmowy 870, 874 – powierzchnia transportowa 874, 871 – powierzchnia 871

**Fig. 42.** The sketch plan of the test site in the Piast Colliery: Z – the reservoir, where the treatment took place, P2 – dam No 2, the outflow of purified waters after retention, 657 – exploitation gallery 657, 870 – transportation gallery 870, 874 – transportation dip 874, 871 – dip 871

Przykładowe wyniki tych badań pokazano na rysunkach 43 i 44. Badania wykazały, że zarówno sorbent RA1, jak i RA2 muszą być dawkowane w sposób ciągły, gdyż wówczas uzyskiwano najlepsze efekty oczyszczania. Niekorzystne było natomiast mieszanie sorbentu z małą ilością wody i dodawanie tej mieszaniny do wody oczyszczanej (Lebecka i inni 1995). W rejonie stanowiska modelowego zlokalizowano później pełnowymiarowy system oczyszczania wód z radu.



**Rys. 43.** Wyniki badań na stanowisku modelowym w kopalni „Piaś” z zastosowaniem sorbentu RA1: t – czas, 1 – wlot wód nieoczyszczonych, 2 – odpływ wód oczyszczonych ze stanowiska oczyszczania w zbiorniku Z, 3 – wylot zza przytępka P2, po retencji

**Fig. 43.** Results of water treatment at the test site in Piaś Colliery with application of adsorbent RA1: t – time, 1 – inflow of untreated waters, 2 – outflow from the reservoir Z, after treatment, 3 – outflow from dam P2, after retention

## 5.6. Badania modelowe w kopalni „Czeczott”

W przypadku tej kopalni najtrudniejszym problemem okazało się wytypowanie wyrobisk, w których miało być prowadzone oczyszczanie. Nie udało się znaleźć odpowiedniego systemu izolowanych wyrobisk lub zrobów i jedynym możliwym rozwiązaniem okazało się wykorzystanie chodników wodnych przy szybie 4. Nie było to jednak rozwiązanie optymalne, ale jedyne możliwe do zaakceptowania. Przed rozpoczęciem prób oczyszczania konieczne było usunięcie osadów nagromadzonych w chodnikach wodnych.

**Rys. 44.** Wyniki badań na stanowisku modelowym w kopalni „Piaś” z zastosowaniem sorbentu RA2: t – czas, 1 – wlot wód nieoczyszczonych, 2 – odpływ wód oczyszczonych ze stanowiska oczyszczania w zbiorniku Z, 3 – wylot zza przylamka P2, po retencji

**Fig. 44.** Results of water treatment at the test site in Piaś Colliery with application of adsorbent RA2: t – time, 1 – inflow of untreated waters, 2 – outflow from the reservoir Z, after treatment, 3 – outflow from dam P2, after retention

Chodniki wodne przy szybie 4 na poziomie 500 m miały pojemność około 2000 m<sup>3</sup>. Ze strony zachodniej dopływała do nich woda z odwodnienia szybu 4 (od poz. 500 do 650 m) w ilości około 0,7 m<sup>3</sup>/min i aktywności izotopów radu: <sup>226</sup>Ra – 8 kBq/m<sup>3</sup> i <sup>228</sup>Ra – 20 kBq/m<sup>3</sup>. Dopływ był nieregularny, co wynikało z okresowego działania pomp. Z kolei od strony wschodniej do chodników wodnych dopływała woda z rejonu zachodniego i północnego poziomu 500 m, i woda z odwodnienia szybu 4 między zrębem a poziomem 500 m w ilości około 2,2 m<sup>3</sup>/min. Woda ta charakteryzowała się mniejszą promieniotwórczością: <sup>226</sup>Ra – 1,6 kBq/m<sup>3</sup> i <sup>228</sup>Ra – 4 kBq/m<sup>3</sup>. Dopływ ten cechował się dużą stabilnością.

Chodniki wodne udało się podzielić zasuwą na dwie niezależne części i traktować każdą z nich jako oddzielny chodnik. Podczas badań okazało się, że miało to duże znaczenie praktyczne.

Dzięki czyszczeniu chodników wodnych przy szybie 4 udało się uzyskać możliwie największą objętość czynną chodników, a przez to możliwie najdłuższy czas sedimentacji zawiesiny z wód po wprowadzeniu do nich sorbentu.

Badania na stanowisku modelowym były wykonywane w celu wykazania, jaka jest skuteczność oczyszczania wód z radu za pomocą stosowanego w badaniach laboratoryjnych sorbentu oraz wskazania ewentualnych trudności technicznych i organizacyjnych, jakie mogą wystąpić przy stosowaniu metody w pełnej skali technicznej. Na

podstawie badań laboratoryjnych stwierdzono, że ilość sorbentu RA2, potrzebna do oczyszczenia jednego metra sześciennego wód radowych kopalni „Czeczott”, powinna wynosić około 40–50 g. Aby sprawdzić, jaka będzie potrzebna w praktyce w warunkach kopalnianych ilość sorbentu, zdecydowano o przeprowadzeniu kolejnych badań o czasie trwania 36 godz., a dawki sorbentu miały wynosić odpowiednio około 45, 75 i 30 g/m<sup>3</sup>.

Łącznie, w czasie prób na stanowisku modelowym w kopalni „Czeczott” wykonano trzy pomiary, z których każdy trwał 36 godz. Testowano dozowanie różnych ilości sorbentu RA2, tak aby można było dobrać optymalną jego ilość do planowanego rozwiązania technicznego.

#### 5.6.1. Seria pomiarów nr 1

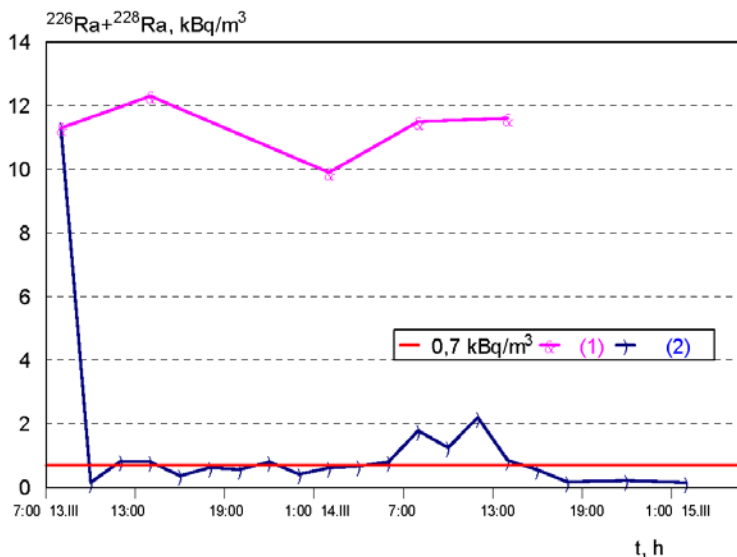
Seria pomiarów trwała 36 godz. (6 zmian po 6 godzin). Sorbent dozowano przez rękaw do ścieku z prędkością 1 kg/10 min, a natężenie przepływu wody w ścieku wynosiło około 2,2 m<sup>3</sup>/min (22 m<sup>3</sup>/10 min). Odpowiadało to ilości sorbentu około 45 g/m<sup>3</sup>. Na rysunku 45 przedstawiono zmiany stężenia radu w wodach przed i po oczyszczeniu. Podczas eksperymentu stężenie <sup>226</sup>Ra na wlocie do chodnika wodnego wahało się od 2,6 do 3,1 kBq/m<sup>3</sup> (średnio 2,8 kBq/m<sup>3</sup>), a stężenie <sup>228</sup>Ra zmieniało się w granicach od 7,2 do 9,2 kBq/m<sup>3</sup> (średnio 8,5 kBq/m<sup>3</sup>).

W pomiarach tych osiągnięto dobrą efektywność oczyszczania wód z radu, mimo że chodnik wodny był za krótki do zapewnienia całkowitej sedymentacji osadów powstającego siarczanu radowo-barowego. Po ustabilizowaniu warunków oczyszczania stężenie <sup>226</sup>Ra w wodzie po oczyszczeniu wahało się w granicach od 0,05 do 0,56 kBq/m<sup>3</sup> (średnio 0,3 kBq/m<sup>3</sup>), a stężenie <sup>228</sup>Ra zmieniało się w zakresie od 0,10 do 1,64 kBq/m<sup>3</sup> (średnio 0,7 kBq/m<sup>3</sup>).

Sumaryczne stężenie izotopów radu po oczyszczeniu wynosiło średnio około 1 kBq/m<sup>3</sup>, podczas gdy na wlocie do chodnika – 11,3 kBq/m<sup>3</sup>. Mimo niezbyt korzystnych warunków sedymentacji osiągnięto efektywność oczyszczania ponad 91%.

W jednej z próbek pobranych na wlocie do chodnika wodnego i w czterech próbkach wód po oczyszczeniu oznaczano stężenie <sup>226</sup>Ra w zawiesinie. Okazało się, że praktycznie cały rad przechodzi w czasie dozowania sorbentu w postać nierozpuszczalną. Jednakże jego obecność w wodzie na wylocie z systemu świadczyła o tym, że nie zdążył ulec zupełnej sedymentacji w chodniku wodnym.

Drugim ciekawym zjawiskiem była zmienność stężenia radu w wodach z chodnika wodnego po zakończeniu oczyszczania. Próbkę pobierano w 4, 8 i 12 godz. od zakończenia pomiarów. Wyniki pomiarów wykazały, że jeszcze w 8 godz. po zakończeniu pomiarów stężenie <sup>226</sup>Ra wynosiło około 0,05 kBq/m<sup>3</sup>. Dopiero po 12 godz. stężenie izotopów radu w wodzie odprowadzanej z chodnika powróciło do stanu sprzed okresu badań.



**Rys. 45.** Wyniki badań na stanowisku modelowym w kopalni „Czeczott” z zastosowaniem dawki sorbentu RA2  $45 \text{ g/m}^3$  – seria pomiarów nr 1: t – czas, 1 – wlot do stanowiska oczyszczania, 2 – wylot ze stanowiska oczyszczania

**Fig. 45.** Results of water purification at the test site in Czeczott Coal Mine with the application of adsorbent RA2 dose  $45 \text{ g/m}^3$  – series No 1: t – time, 1 – the inflow of untreated waters, 2 – the outflow from the test site

### 5.6.2. Seria pomiarów nr 2

Do wykonania pomiarów serii 2, trwającej również 36 godz. przygotowano sorbent w ilości 360 kg. Sorbent RA2 dozowano z prędkością  $1 \text{ kg/6 min}$ , czyli efektywny dodatek sorbentu wynosił około  $75 \text{ g/m}^3$ . Podczas eksperymentu stężenie  $^{226}\text{Ra}$  na wlocie do chodnika wodnego było nieco mniejsze niż podczas pomiaru 1 i wahało się od  $2,1$  do  $2,6 \text{ kBq/m}^3$  (średnio  $2,3 \text{ kBq/m}^3$ ), a stężenie  $^{228}\text{Ra}$  zmieniało się w granicach od  $5,6$  do  $7,3 \text{ kBq/m}^3$  (średnio  $6,3 \text{ kBq/m}^3$ ) – rysunek 46.

W badaniach tych osiągnięto lepszą efektywność oczyszczania wód z radu, niż w serii pomiarów 1. Po ustabilizowaniu warunków oczyszczania stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w wodzie po oczyszczeniu wahało się w granicach od  $0,04$  do  $0,31 \text{ kBq/m}^3$  (średnio  $0,15 \text{ kBq/m}^3$ ), a stężenie  $^{228}\text{Ra}$  zmieniało się w zakresie od  $0,12$  do  $0,71 \text{ kBq/m}^3$  (średnio  $0,4 \text{ kBq/m}^3$ ).

Sumaryczne stężenie izotopów radu po oczyszczeniu wynosiło średnio około  $0,55 \text{ kBq/m}^3$ , podczas gdy na wlocie do chodnika –  $8,6 \text{ kBq/m}^3$ . Także w tym przypadku, mimo niezbyt korzystnych warunków sedymentacji, osiągnięto efektywność oczyszczania ponad 94%. Podobnie, jak w pierwszym pomiarze, w jednej z próbek pobranych na wlocie do chodnika wodnego i w czterech próbkach wód po oczyszczeniu oznaczano stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w zawiesinie.

**Rys. 46.** Wyniki badań na stanowisku modelowym w kopalni „Czeczott” z zastosowaniem dawki sorbentu RA2 75 g/m<sup>3</sup> – seria pomiarów nr 2: t – czas, 1 – wlot do stanowiska oczyszczania, 2 – wylot ze stanowiska oczyszczania

**Fig. 46.** Results of water purification at the test site in Czeczott Coal Mine with the application of adsorbent RA2 dose 75 g/m<sup>3</sup> – series No 2: t – time, 1 – the inflow of untreated waters, 2 – the outflow from the test site

W tym przypadku potwierdziły się wyniki uzyskane w serii pomiarowej 1, że praktycznie cały rad przechodzi w postać nierozpuszczalną, ale tylko jego niewielka część (w przybliżeniu 10–15%) ulega sedymentacji w chodniku wodnym w czasie około 8 godz.

Zmienność stężenia radu w wodzie odprowadzanej z chodników wodnych po zakończeniu badań była nieco inna. Próbki pobierano identycznie, jak w przypadku pomiaru 1 (4, 8 i 12 godz. od zakończenia dozowania), jednak zaobserwowano tutaj wolny wzrost stężeń izotopów radu, które osiągnęły wartość początkową (sprzed badań) po około 10 godz.

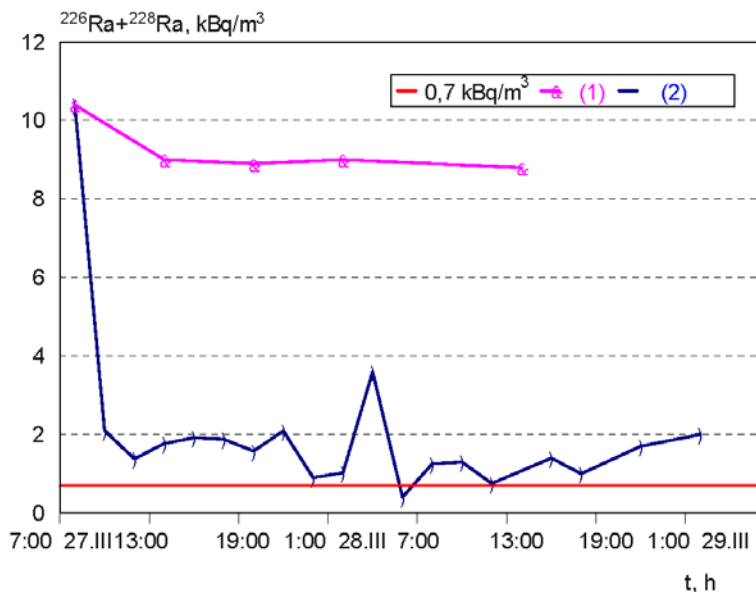
### 5.6.3. Seria pomiarów nr 3

Do badań, trwających również 36 godz., przygotowano 150 kg sorbentu, a częstotliwość dozowania określono na 1 kg/15 min. Dodatek sorbentu wynosił 30 g/m<sup>3</sup>. Podczas pomiaru stężenie <sup>226</sup>Ra na wlocie do chodnika wodnego było podobne, jak w czasie pomiaru 2, i wahało się od 2,2 do 2,6 kBq/m<sup>3</sup> (średnio 2,3 kBq/m<sup>3</sup>), a stężenie <sup>228</sup>Ra zmieniał się w granicach od 6,5 do 7,8 kBq/m<sup>3</sup> (średnio 6,9 kBq/m<sup>3</sup>).

W badaniach tych osiągnięto gorszą efektywność oczyszczania wód z radu, niż w pomiarach 1 i 2. Po ustabilizowaniu warunków oczyszczania, stężenie <sup>226</sup>Ra w wodzie po oczyszczeniu wahało się w granicach od 0,21 do 0,92 kBq/m<sup>3</sup> (średnio 0,50

kBq/m<sup>3</sup>), a stężenie <sup>228</sup>Ra zmieniało się w zakresie od 0,32 do 2,68 kBq/m<sup>3</sup> (średnio 1,3 kBq/m<sup>3</sup>), co ilustruje rysunek 47.

Sumaryczne stężenie izotopów radu po oczyszczeniu wynosiło średnio około 1,8 kBq/m<sup>3</sup>, podczas gdy na wlocie do chodnika – 9,1 kBq/m<sup>3</sup>. Osiągnięto więc efektywność oczyszczania nieco ponad 80%. Świadczy to o fakcie, że taka dawka sorbentu nawet przy lepszych warunkach sedymentacji może okazać się zbyt mała.



**Rys. 47.** Wyniki badań na stanowisku modelowym w kopalni „Czeczott” z zastosowaniem dawki sorbentu RA2 30 g/m<sup>3</sup> – seria pomiarów nr 3: t – czas, 1 – wlot do stanowiska oczyszczania, 2 – wylot ze stanowiska oczyszczania

**Fig. 47.** Results of water purification at the test site in Czeczott Coal Mine with the application of adsorbent RA2 dose 30 g/m<sup>3</sup> – series No 3: t – time, 1 – the inflow of untreated waters, 2 – the outflow from the test site

Podobnie jak w pierwszej serii pomiarów w jednej z próbek pobranych na wlocie do chodnika wodnego i w czterech próbkach wód po oczyszczeniu oznaczano stężenie <sup>226</sup>Ra w zawiesinie. Zawartość zawiesiny mechanicznej w wodzie pobranej na odpływie z chodnika wodnego wynosiła 176 mg/l. W tym przypadku część radu pozostała w postaci jonowej, ale większa jego ilość przeszła w postać nierozpuszczalną. Niestety, podobnie jak w poprzednich pomiarach, sedymentacja osadu w chodniku wodnym była minimalna.

Potwierdzono także zmienność stężenia radu w wodzie odprowadzanej z chodników wodnych po zakończeniu badań. I w tym przypadku próbki pobierano identycznie, jak w przypadku serii 1 i 2 i ponownie obserwowano powolny wzrost stężeń radu, które powróciły do wartości początkowych (sprzed badań) po około 12 godz.

Na podstawie wyników badań modelowych wykonanych w kopalniach „Piast” i „Czeczott”, i uzyskanych doświadczeń, można było rozpocząć prace nad projektem technicznym stanowiska oczyszczania wód z radu w kopalni „Piast”.

## **5.7. Stanowisko oczyszczania wód w kopalni „Piast”**

Doświadczenia, zdobyte podczas badań modelowych, pozwoliły na sformułowanie kryteriów sprawnego funkcjonowania systemu oczyszczania wód z radu:

- sorbentem podstawowym jest chlorek baru, oznaczony jako sorbent RA2,
- sorbent powinien być dozowany w sposób ciągły, ponieważ daje to najlepsze efekty oczyszczania,
- oczyszczana powinna być cała woda dopływająca na dany poziom,
- rejon kopalni, w którym będzie się prowadzić oczyszczanie, powinien być izolowany i zabezpieczony przed dostępem osób postronnych.

Kryteria te, jak również wyniki badań laboratoryjnych i modelowych, były podstawą przy projektowaniu stacji oczyszczania wód kopalnianych z radu dla poziomu 650 m w kopalni „Piast”. Projekt techniczny został przygotowany w krakowskim Biurze Studiów i Projektów Górniczych przy współpracy z GIG i kopalnią „Piast” (BSiPG 1995). Na podstawie tego projektu stacja oczyszczania była budowana w latach 1996–1999, a jej rozruch nastąpił w maju 1999 roku (Chałupnik, Wysocka 1999; 2000a; 2000b).

### **5.7.1. Charakterystyka stanowiska oczyszczania wód radowych w kopalni „Piast”**

Poniżej, w skrócony sposób, zostały opisane poszczególne elementy składowe systemu oczyszczania wód z radu w kopalni „Piast”. Dokładny projekt stanowiska dozowania, dozownika, sposobu doprowadzania i odprowadzania wód oraz systemu chodników sedimentacyjnych zawiera dokumentacja techniczna BSiPG w Krakowie (BSiPG 1995).

#### **LOKALIZACJA STANOWISKA**

System wyrobisk do oczyszczania wód radowych zaprojektowano w partii centralnej pokładu 208 na poziomie 650 m. Rejon ten został zaproponowany przez kopalnię „Piast”, gdyż możliwe było wykorzystanie jako elementów systemu istniejących już wyrobisk udostępniających w tej partii, wybudowanych w latach 1990–1992. Przy udostępnianiu złoża okazało się jednak, że jest to rejon o skomplikowanej tektonice i że dopływają tam wody o bardzo dużej mineralizacji. Kopalnia zaniechała eksploatacji całości pokładu w tej partii. Korzystne okazało się również podpoziomowe usytuowanie wyrobisk, znajdujących się poniżej przekopów głównych i chodników głównego odwadniania. Stanowisko dozowania sorbentów wykonano w łączniku (przecince) między przekopami głównymi. Zaprojektowano grawitacyjny dopływ wody do stanowiska z partii zachodniej. Z partii wschodniej woda miała być doprowadzana

rurociągiem z przepompowni, specjalnie do tego celu zbudowanej. Wszystkie elementy stanowiska zostały wykonane zgodnie z projektem.

W specjalnej komorze dozowania zaprojektowano zainstalowanie podwójnych dozowników zarówno podstawowego sorbentu RA2, jak i zapasowego sorbentu RA1. Woda w rejon dozowników dopływa kanałem ściekowym, do którego jest dozowany sorbent. W kanale są zabudowane specjalne zastawki, zwiększające turbulencję przepływającej wody, dzięki czemu zapewniane jest lepsze mieszanie sorbentu z wodą, co przyspiesza rozpuszczanie chlorku baru, a tym samym następującą po nim reakcję wytrącania siarczanu baru i radu. Z kanału woda grawitacyjnie s pływa rurociągiem  $\phi$  600 długości około 600 m do wyrobisk-osadników (chodników sedymentacyjnych), w których następuje osadzanie zawiesiny mechanicznej i wytrąconych osadów. Chodniki te to pięć równoległych wyrobisk o długości po około 1050 m, wykonanych specjalnie w obudowie ŁP-8, o przekroju 11,8 m<sup>2</sup>.

Wyrobiska sedymentacyjne są odizolowane od pozostałej części kopalni za pomocą tam izolacyjno-wodnych, wykonanych w taki sposób, aby uniemożliwić przeciekanie wody z systemu do innych wyrobisk w tym rejonie. Woda ze stanowiska dozowania trafia za tamę w dowieczni I zachodniej i jest odprowadzana z systemu sedymentacyjnego do chodników wodnych za pomocą rurociągu  $\phi$  600 zza tamy w dowieczni VII wschodniej.

Takie rozwiązanie całkowicie izoluje system sedymentacyjny od pozostałych wyrobisk kopalnianych i zapobiega rozprzestrzenianiu się osadów. Po zaprzestaniu eksploatacji systemu, zgromadzone tam osady pozostaną odizolowane i nie spowodują wzrostu narażenia radiacyjnego pracowników kopalni „Piast”. Istnieje też koncepcja oczyszczania wód z poziomu 500 m w tym samym rejonie, a zastosowane rozwiązanie powinno umożliwić realizację budowy drugiej części systemu przy ciągle prowadzonym oczyszczaniu wód radowych z poziomu 650 m.

## **ELEMENTY SYSTEMU OCZYSZCZANIA**

Widok ogólny komory dozowania sorbentu przedstawiono na zdjęciu 3. Zlokalizowana jest ona w przecince między głównymi przekopami, co zapewnia dobrą jej wentylację. Pod stropem została zabudowana kolejka szynowa, którą pojemniki z sorbentem z platform transportowych są przenoszone na dozownik, a puste pojemniki z powrotem na platformy. Platformy z pojemnikami widoczne są na pierwszym planie zdjęcia. Za nimi widać dozownik sorbentu RA2, a w głębi dozownik sorbentu RA1.

Równolegle do ścieku doprowadzającego wodę do stanowiska dozowania został zbudowany ślepy ściek, służący do kontroli poziomu wody. W nim umieszczono pływak, mierzący poziom wody i przekazujący dane do sterownika pracy dozownika. Ponieważ przepływ wody przez stanowisko dozowania jest zmienny w czasie, konieczne było umożliwienie automatycznego dozowania w zależności od natężenia przepływu wody w ścieku. Przy wysokim stanie wody dozownik działa w sposób ciągły, a przy niskim stanie w sposób przerywany. Reżim pracy można zaprogramować – na przykład dwie minuty pracy, a następnie cztery minuty przerwy. Sterownik dozownika można także ustawić na pracę ciągłą, niezależnie od natężenia przepływu.



**Fot. 3.** Widok ogólny komory dozowania sorbentu w kopalni „Piast”

**Phot. 3.** The general view of the treatment installation in the Piast Coal Mine

Sorbent RA2 jest transportowany od producenta na stanowisko dozowania w specjalnie do tego celu skonstruowanych pojemnikach transportowo-dozujących. Producent dostarcza sorbent do magazynu kopalni własnym transportem. Tam pojemniki są przenoszone na platformy transportowe, mocowane za pomocą śrub i transportowane na dół kopalni. Środki bezpieczeństwa przy transporcie opisuje specjalnie przygotowana instrukcja transportowa. Pojemniki po dostarczeniu do komory dozowania oczekują na wykorzystanie.

Z platformy transportowej pojemnik z sorbentem jest transportowany za pomocą wciągarki ręcznej i kolejki szynowej nad dozownik, gdzie jest mocowany za pomocą elastycznego kołnierza. Poniżej dozownika znajduje się silnik wraz z przekładnią, napędzającą przenośnik ślimakowy (fot. 4). Za jego pomocą sorbent jest transportowany do rury zsykowej, którą wędruje do ścieku i miesza się z wodą.

Mieszanie sorbentu z wodą zachodzi w ścieku, a zabudowane w nim zastawki, zapewniają turbulentny przepływ wody oraz szybsze i lepsze mieszanie.

W systemie chodników sedymentacyjnych o objętości około 80 000 m<sup>3</sup> zachodzi osadzanie zawiesiny mechanicznej i siarczanu radowo-barowego. Dzięki temu woda na wylocie z systemu jest wolna od radu i od zanieczyszczeń mechanicznych.

Praca z sorbentem wymaga niekiedy operacji na otwartych pojemnikach – rozbijanie zbrylonego sorbentu, zmiana pojemników na dozowniku itp. Prace te muszą być

prorowadzone zgodnie z ustalonymi zasadami bezpiecznej obsługi stanowiska dozowania, co zostało zawarte w opracowanej dla kopalni „Piast” stanowiskowej instrukcji bezpieczeństwa. Te działania wymagają zachowania odpowiednich środków ostrożności i stosowania środków ochrony osobistej.



**Fot. 4.** Dozownik sorbentu RA2 w czasie pracy w kopalni „Piast”

**Phot. 4.** The RA2 feeder at the treatment station in Piast Mine

Podczas pracy istnieje możliwość zanieczyszczenia się przez pracowników szkodliwym sorbentem RA2, dlatego w komorze dozowania znajduje się między innymi kran z bieżącą wodą. Po wykonaniu czynności związanych z obsługą dozownika, pracownicy zobowiązani są umyć twarz i ręce, spłukać buty i odzież ochronną, przemyć rękawice czy okulary ochronne.

## **5.8. Oczyszczanie wód z radu w kopalni „Piast”**

Rozruch instalacji oczyszczania wód z radu w kopalni „Piast” rozpoczęto w maju 1999 roku (Chałupnik i Wysocka 1999). Autor nadzorował te działania. W czasie wdrażania technologii na bieżąco badano próbki wód z dopływów z różnych partii kopalni, na stanowisku dozowania sorbentu, wylocie rurociągu odprowadzającego wody z systemu, w chodnikach odwadniania głównego oraz na powierzchni, na wlocie i wylocie z osadnika Bojszowy. Tak szeroki zakres badań umożliwił ocenę efektywności oczyszczania wód z radu i określenie wpływu oczyszczania na ograniczenie skażeń środowiska, powodowanych przez kopalnię. Przystępując do rozruchu instalacji, pierwszej tego typu na świecie w kopalni nieuranowej, nie dysponowano żadnymi doświadczeniami. Wykonywanie badań wymagało więc dobrego przygotowania, w tym nie tylko zaplecza badawczego, ale także górników i kadry inżynierskiej kopal-

ni, którą trzeba było przeszkolić w zakresie obsługi stanowiska, zasad BHP, sposobu pobierania próbek do badań itp.

Tym bardziej należy podkreślić, że już w początkowym okresie rozruchu osiągnięto efektywność oczyszczania rzędu 90–95%, w stosunku do wartości przed oczyszczaniem. Potwierdziło to zalety metody, dzięki której w stosunkowo krótkim czasie udało się uzyskać pozytywne wyniki i znaczący efekt ekologiczny.

**t, dni**

**Rys. 48.** Kopalnia „Piaś” – wyniki oczyszczania wód dołowych podczas rozruchu instalacji w maju i czerwcu 1999 roku: t – czas, 1 – woda przed oczyszczeniem, 2 – wylot ze stacji dozowania, 3 – wypływ z systemu chodników sedymentacyjnych

**Fig. 48.** Results of the water purification in Piaś Mine during the start-up of the treatment in May and June 1999: t – time, 1 – water before treatment, 2 – outflow from the installation, 3 – outflow from the settling galleries, after retention

Na rysunku 48 przedstawiono wyniki oczyszczania w maju i czerwcu 1999 r., czyli przebieg oczyszczania w prawie całym okresie wdrażania metody. Wynika z niego, że okres ten można podzielić na kilka etapów. I tak, od rozpoczęcia oczyszczania stężenie izotopów radu na wylocie z systemu było dość stabilne, aż do 10 maja – gdyż początkowo cały system chodników sedymentacyjnych był wypełniony nieczyszczoną z radu wodą dołową. Stężenia izotopów radu na wylocie z systemu nie różniły się od ich stężeń na wlocie. Drugi etap rozpoczął się w chwili zaobserwowania raptownego spadku stężeń izotopów radu na wylocie z chodników sedymentacyjnych. Sumaryczne stężenie radu ( $^{226}\text{Ra}+^{228}\text{Ra}$ ) zmniejszyło się z wartości  $\sim 15 \text{ kBq/m}^3$  do około  $3 \text{ kBq/m}^3$  w ciągu kilku godzin. Następnie utrzymywało się na tym poziomie przez kilkanaście kolejnych dni. Niepełny efekt oczyszczania został spowodowany problemami tech-

nicznymi i przerwą w dozowaniu sorbentu (Chałupnik, Wysocka 1999). Po około 10 dniach (21 maja), kiedy wznowiono dozowanie, po raz pierwszy stężenie  $^{226}\text{Ra}$  zmniejszyło się do wartości poniżej  $0,7 \text{ kBq/m}^3$  i można uznać, że od tego momentu system zaczął pracować stabilnie. W późniejszym okresie stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w wodach na wylocie z systemu zmieniało się w zakresie od  $0,2$  do  $1,5 \text{ kBq/m}^3$ , przy średniej  $0,7\text{--}0,9 \text{ kBq/m}^3$ . Na rysunku 49 widać wyraźnie, że w końcowym okresie wdrożenia, pod koniec czerwca 1999 roku, udało się osiągnąć zakładany efekt oczyszczania i stężenie sumaryczne obu izotopów radu ( $^{228}\text{Ra} + ^{226}\text{Ra}$ ) na wylocie z systemu było niższe od  $0,7 \text{ kBq/m}^3$ . Oznacza to, że w początkowym okresie oczyszczania ładunek radu, odprowadzany do środowiska naturalnego przez osadnik Bojszowy i Gostynkę, zmniejszył się o ponad  $40 \text{ MBq/dobę}$  w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  i około  $65 \text{ MBq/dobę}$  dla  $^{228}\text{Ra}$ .

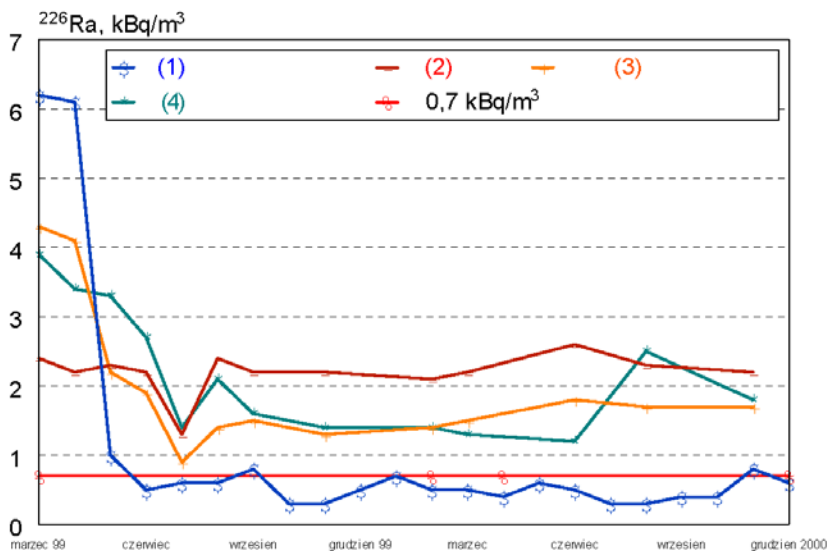
**Rys. 49.** Kopalnia „Piast” – efekty oczyszczania wód dołowych w latach 1999–2000: 1 – woda przedoczyszczeniem, 2 – wylot ze stacji dozowania

**Fig. 49.** Results of the water purification in Piast Mine during the first two years of the treatment 1999–2000: 1 – water before treatment, 2 – outflow from the installation

Zbiórce dane efektywności oczyszczania zawarto w tablicy 22. Zobrazowano w niej zmienność stężeń izotopów radu w wodach przed i po oczyszczaniu w okresie maj 1999 – grudzień 2000 r. W tablicy zamieszczono minimalne i maksymalne stężenia izotopów radu na wlocie i wylocie systemu oczyszczania, zmierzone w tym okresie. Obliczona została efektywność oczyszczania wód dla obu izotopów radu, która w tym czasie wyniosła średnio 90%.

**Tablica 22.** Efektywność oczyszczania wód radowych w kopalni „Piaśń”

| Miejsce pomiaru             | Stężenie izotopów radu                  |      |           |         |                                         |       |           |         |
|-----------------------------|-----------------------------------------|------|-----------|---------|-----------------------------------------|-------|-----------|---------|
|                             | $^{226}\text{Ra}$ (kBq/m <sup>3</sup> ) |      |           |         | $^{228}\text{Ra}$ (kBq/m <sup>3</sup> ) |       |           |         |
|                             | min.                                    | max. | średnia   | mediana | min.                                    | max.  | średnia   | mediana |
| Wlot do systemu             | 3,51                                    | 7,33 | 5,20±0,93 | 5,02    | 5,77                                    | 10,75 | 8,27±1,21 | 8,22    |
| Wylot z systemu             | 0,05                                    | 1,47 | 0,55±0,24 | 0,53    | 0,05                                    | 2,29  | 0,86±0,37 | 0,80    |
| Efektywność Oczyszczania, % |                                         |      | ≈90       |         |                                         |       | ≈90       |         |



**Rys. 50.** Kopalnia „Piaśń” – efekty oczyszczania wód z radu dla osadnika Bojszowy i środowiska naturalnego: 1 – poziom 650, wody po oczyszczeniu z radu, 2 – poziom 500, wody nieoczyszczane, 3 – wlot do zbiornika Bojszowy na powierzchnię, 4 – wylot ze zbiornika Bojszowy do Gostynki

**Fig. 50.** The water treatment in Piaśń Coal Mine – effects for the surface settling pond Bojszowy and the natural environment: 1 – level 650, waters after radium removal, 2 – level 500, untreated waters, 3 – the inflow into Bojszowy settling pond, 4 – outflow from Bojszowy into Gostynka River

Na rysunku 50 przedstawiono efekty wdrażania technologii usuwania radu dla środowiska. Zlikwidowano na nim zmiany stężeń izotopu radu  $^{228}\text{Ra}$  w wodach odprowadzanych do osadnika Bojszowy i zrzucanych następnie do Gostynki. W czasie wstępnej fazy wdrażania metody osiągnięty efekt oczyszczania był dość stabilny – w wodach zbiorczych z poziomu 650 m stężenie  $^{226}\text{Ra}+^{228}\text{Ra}$  wynosiło około 1,5 kBq/m<sup>3</sup>, podczas gdy przed oczyszczaniem wynosiło w przybliżeniu 15 kBq/m<sup>3</sup>. Tak więc całkowita aktywność radu odprowadzanego na powierzchnię z wodami z poziomu 650 m zmniejszyła się prawie dziesięciokrotnie (Chałupnik, Wysocka 1999).

Od momentu wdrożenia metody oczyszczania głównym źródłem skażeń powierzchni stały się w przypadku kopalni „Piaś” słone wody z poziomu 500 m. Można oszacować, że o ile przed rozpoczęciem oczyszczania stosunek aktywności izotopów radu w wodach z poziomu 650 m do aktywności radu w wodach z poziomu 500 m wynosił około 2:1, to obecnie wynosi on 1:5. Obrazuje to skuteczność zastosowanej metody oczyszczania wód z poziomu 650 m, jak i całej kopalni. Wyniki oczyszczania poprawiły znacząco jakość wód kopalnianych, dlatego należy dążyć do zastosowania tej metody chociażby dla części wód z poziomu 500 m, najbardziej zasolonych, a tym samym o największych stężeniach izotopów radu.

Oczyszczanie spowodowało znaczące zmiany stężeń i ładunku izotopów radu w wodach, odprowadzanych do osadnika Bojszowy, a stamtąd przez Gostynkę do Wisły. Na wylocie ze zbiornika można było zaobserwować już po miesiącu od rozpoczęcia oczyszczania, około 50% zmniejszenie się stężeń izotopów radu w wodach zrzucanych do Gostynki. Tendencja ta okazała się być trwała, mimo pewnych problemów z funkcjonowaniem stacji oczyszczania. Dane wykazały, że po ustabilizowaniu się pracy stacji całkowita aktywność izotopów radu, odprowadzanych przez kopalnię „Piaś” do zbiornika Bojszowy, zmniejszyła się o około 65%. Jest to bardzo wyraźny efekt ekologiczny wdrożenia w kopalni „Piaś” metody oczyszczania wód dołowych z radu.

Po ustabilizowaniu się technologii oczyszczania oszacowano, że aktywność radu odprowadzanego do środowiska naturalnego z kopalni „Piaś” zmniejszyła się o około 60 MBq/dobę w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  oraz o około 90 MBq/dobę w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ . Łącznie zmniejszenie aktywności obu izotopów odprowadzanych do osadnika Bojszowy wynosiło w przybliżeniu 150 MBq dziennie (Chałupnik i inni 2000a). Fakt, że w systemie oczyszczania sedimentuje także zawiesina mechaniczna, pozwolił na rozpoczęcie likwidacji powierzchniowego osadnika Bojszowy.

Rozwiązanie problemu oczyszczania wód z radu i opracowanie technologii usuwania radu zostało wysoko ocenione, a jego autorzy zdobyli między innymi nagrodę Ministra Środowiska w 2000 roku.

## 5.9. Rad w procesach odsalania

W latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku w Laboratorium Radiometrii Głównego Instytutu Górnictwa prowadzono badania nad zachowaniem się radu w instalacji odsalania wód przy kopalni „Dębieńsko” (Lebecka, Chałupnik 1991; Chałupnik 2004). Był to jedyny przemysłowy zakład odsalania wód kopalnianych w Polsce (obecnie w stadium likwidacji). W instalacji tej odsalano wody słone z kopalń „Dębieńsko” i „Budryk”, będące wodami radowymi typu B. W zakładzie pracowały dwie instalacje: pierwotna, w której zateżano wody kopalniane przez odparowanie w wyparkach oraz wtórna, gdzie utylizowano ługi pokryształacyjne z instalacji pierwotnej. W pierwszym etapie procesu powstawał gips odpadowy, chlorek sodu ( $\text{NaCl}$ ), odsolona woda oraz jako odpad zateżona solanka czyli wspomniane wyżej ługi pokryształacyjne. W drugiej instalacji bezodpadowo przetwarzano ługi z pierwszej instalacji, produkując między innymi chlorek potasu, jod, brom oraz wo-

dorotlenek magnezu (Motyka i inni 1975; Motyka, Magdziorz 1995; Masarczyk i inni 1989). Badania zachowania się radu prowadzono zarówno w instalacji pierwotnej, jak również w instalacji utylizacji ługów pokryształacyjnych. Wykazały one, że niektóre z produktów odsalania i niektóre odpady zawierają podwyższone stężenia izotopów radu.

Jednym z powodów wdrożenia metody oczyszczania wód kopalnianych z radu w kopalniach „Piast” i „Ziemowit” były plany budowy tzw. Zakładu Odsalania Wód Kopalnianych (ZOWK) przy Zakładach Chemicznych w Oświęcimiu (Turek i inni 1995; Ericsson, Hallmans 1994). Należy pamiętać, że stężenia izotopów radu w wodach z tych kopalń różnią się znacząco od wód utylizowanych w instalacji Dębieńsko. O ile wody doprowadzane do instalacji odsalania przy kopalni „Dębieńsko” zawierały około 1–1,5 kBq/m<sup>3</sup> izotopu <sup>226</sup>Ra, o tyle średnie stężenie <sup>226</sup>Ra w wodach kopalń „Piast” i „Ziemowit” wynosiło około 4 kBq/m<sup>3</sup>, a stężenie <sup>228</sup>Ra osiągało 8 kBq/m<sup>3</sup>. Stopień skażenia radem w procesie odsalania niektórych substancji mógłby być znacznie wyższy niż w kopalni „Dębieńsko”.

Należy wspomnieć, że w niektórych punktach instalacji pierwotnej w zakładzie „Dębieńsko” gromadziły się osady o znacznie podwyższonej promieniotwórczości. Prowadziło to do zwiększenia mocy dawki promieniowania gamma, szczególnie w rejonie wymienników ciepła przy wyparkach obiegu pierwotnego oraz w rejonie separatora soli. W przypadku budowy innego zakładu odsalania wód kopalnianych (np. ZOWK) i zastosowaniu tam podobnej technologii wyparkowej, narażenie radiacyjne pracowników takiego zakładu mogłoby przekroczyć dopuszczalny limit 1 mSv.

Poniżej zostały przedstawione wyniki badań zachowania się radu w instalacji odsalania przy kopalni „Dębieńsko”. Na ich podstawie autor podjął próbę analizy przewidywanych zawartości radu w produktach i odpadach procesu odsalania wód dołowych kopalń „Ziemowit” i „Piast”. Analiza taka została wykonana dla dwóch wariantów: bez oczyszczania i z oczyszczaniem wód z radu.

#### 5.9.1. Obieg pierwotny instalacji odsalania przy kopalni „Dębieńsko”

W instalacji „Dębieńsko” podstawę obiegu pierwotnego stanowiła technika wyparkowa. Do obiegu tego doprowadzano wody z kopalń „Dębieńsko” i „Budryk” – (rys. 51). Ta faza procesu polegała na wykorzystaniu selektywnego wytrącania gipsu oraz chlorku sodu, podczas adiabatycznego rozprężania solanki, uprzednio zateżonej w 12-stopniowym systemie wyparek (Magdziorz 1995). W tej fazie odsalania izotopy radu były usuwane z solanki głównie z gipsem CaSO<sub>4</sub> (ponad 60% całkowitej aktywności), a niewielkie ilości były zawarte też w NaCl. Ponadto, w niektórych miejscach instalacji – w wymiennikach ciepła przy wyparkach oraz w separatorze soli tworzyły się złogi gipsu, barytu i siarczanu radowego o stosunkowo dużej aktywności właściwej, osiągającej wartość 50 kBq/kg (<sup>226</sup>Ra+<sup>228</sup>Ra). Chociaż ich udział w bilansie radu w instalacji był znikomy, to emitowane przez nie promieniowanie gamma powodowało wzrost narażenia radiacyjnego pracowników zatrudnionych przy odsalaniu. Pozostała ilość radu (około 30%) przechodziła do ługów pokryształacyjnych, w których jego stężenie wzrastało nawet dziesięciokrotnie.

## IZOTOPY RADU W GIPSIE

Z badań przeprowadzonych w instalacji przy kopalni „Dębieńsko” wynika, że stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w gipsie wynosiło średnio około 60 Bq/kg, ale nie przekraczało 120 Bq/kg (Lebecka, Chałupnik 1991). Zgodnie z Rozporządzeniem Prezesa PAA (PAA 2002), które zmieniło nieco warunki podane w Instrukcji nr 234 Instytutu Techniki Budowlanej (ITB234 1995), w budownictwie mieszkaniowym można stosować materiały o stężeniu  $^{226}\text{Ra}$  poniżej 200 Bq/kg (poprzednio 185 Bq/kg). Ponadto, dla materiałów budowlanych określono drugi warunek, że sumaryczna aktywność izotopów gamma promieniotwórczych musi spełniać poniższą nierówność

$$0,00033C_K + 0,0033C_{\text{Ra}} + 0,005C_{\text{Th}} < 1$$

gdzie  $C_K$ ,  $C_{\text{Ra}}$  i  $C_{\text{Th}}$  – stężenie  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ .

Oba warunki w przypadku gipsów otrzymywanych w instalacji „Dębieńsko” były spełnione. Wobec tego gips taki mógłby być używany do budownictwa mieszkaniowego, gdyż spełniałby wymagania wspomnianego wyżej Rozporządzenia.

## IZOTOPY RADU W CHLORKU SODU (NaCl)

Izotopy radu pojawiały się w chlorku sodu w instalacji przy kopalni Dębieńsko jako wynik niepełnego oczyszczenia z gipsu tej substancji. Zanieczyszczenie gipsem zależało głównie od utrzymania rygorów technologicznych obiegu zatężonej solanki w instalacji. Stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w produkowanej soli wynosiło około 7–10 Bq/kg. Chlorek sodu, wytwarzany w instalacji oczyszczania wód kopalnianych, uzyskał dopuszczenie do wykorzystania jako sól jadalna. Oszacowana dawka efektywna, pochodząca od wchłonięcia radu przy spożyciu NaCl w ilości 1 kg/rok, nie powinna przekraczać 0,01 mSv rocznie.

## ZŁOGI W INSTALACJI ODSALANIA

Występowanie złogów zawierających podwyższone stężenia radu zostało stwierdzone w instalacji odsalania przy kopalni „Dębieńsko” przez pomiary mocy dawki promieniowania gamma w pobliżu jej elementów. Największe wartości mocy dawki promieniowania gamma stwierdzono w pobliżu wymienników ciepła, przy wyparkach. Tam też znaleziono złogi o największej zawartości  $^{226}\text{Ra}$  – około 15 kBq/kg. Badania wykazały, że złogi te to osady gipsu, osadzone na wewnętrznych powierzchniach instalacji, a ich aktywność zmieniała się w szerokim zakresie. Całkowita masa złogów oraz ich aktywność właściwa miały wpływ na moc dawki promieniowania gamma w sąsiedztwie elementów instalacji, w których występowały. Masa złogów osadzonych w instalacji zależała przede wszystkim od dotrzymywania parametrów reżimu technologicznego w początkowej fazie procesu odsalania – przy wytrącaniu gipsu w separatorze (rys. 51). Natomiast stężenie radu w solance miało pewien wpływ na aktywność izotopów radu w złogach.



Największa zmierzona moc dawki na powierzchni elementów instalacji w Dębieńsku wynosiła około 3–5  $\mu\text{Gy/h}$ , a w odległości około 1 m od tych elementów prawie 1  $\mu\text{Gy/h}$  (Chałupnik, Lebecka 1990). Należy też pamiętać, że aktywność całkowita złogów przekraczała 10  $\text{kBq/kg}$  i można je było zaliczyć do odpadów stałych o podwyższonej promieniotwórczości. Stanowiły one zagrożenie radiacyjne dla załogi zakładu oczyszczania. Aby tego uniknąć, należałoby wprowadzić oczyszczanie wód z radu przed skierowaniem ich do odsalania.

### 5.9.2. Obieg wtórny

Obieg wtórny instalacji „Dębieńsko” to tzw. instalacja utylizacji ługów pokrystalizacyjnych (rys. 51). W obiegu tym były utylizowane ługi odpadowe z obiegu pierwotnego instalacji. W obiegu wtórnym instalacji odsalania były produkowane: jod, brom, karnalit ( $\text{KCl}$ ), wodorotlenek magnezu oraz chlorek wapnia. Ługi pokrystalizacyjne, z których wydzielano te produkty, były znacznie wzbogacone w rad w stosunku do solanki zasilającej (około 10 razy). W instalacji w kopalni „Dębieńsko” zawartość  $^{226}\text{Ra}$  w ługach osiągała nawet 20  $\text{kBq/m}^3$ , przy jego stężeniu w solance zasilającej około 1,5  $\text{kBq/m}^3$ . Cały obieg był bezodpadowy, dlatego cała aktywność radu (około 30% początkowej aktywności radu), dostarczanego z solanką z instalacji pierwotnej, była zawarta w produktach procesu, zachodzącego w obiegu wtórnym. Takiego zachowania się radu należy się też spodziewać w każdej instalacji do utylizacji ługów pokrystalizacyjnych.

#### **BROM I JOD**

Produktami w instalacji utylizacji ługów pokrystalizacyjnych były między innymi roztwory zawierające jod i brom. W czasie badań wykonano kilkakrotnie pomiary stężenia radu i otrzymano wyniki poniżej progu detekcji metody, czyli 0,03  $\text{kBq/m}^3$   $^{226}\text{Ra}$ .

#### **SÓL ODPADOWA II ( $\text{NaCl}$ )**

Sól odpadowa powstaje w obiegu wtórnym podczas wytrącania karnalitu. Ze względu na większą zawartość gipsu, stężenie izotopów radu w tej soli było większe niż w soli z instalacji pierwotnej i osiągało w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  50  $\text{Bq/kg}$ . Jednak cała sól, powstająca w tym węźle technologicznym, była wykorzystywana do zateżniania solanki obieguowej w obiegu pierwotnym instalacji. Dlatego cały rad, zawarty w  $\text{NaCl}$  II, trafiał z powrotem do obiegu i pomimo znacznie większego stężenia radu w tym odpadzie nie stanowił żadnego zagrożenia dla ewentualnych użytkowników.

#### **KARNALIT – CHLOREK POTASU ( $\text{KCl}$ )**

W karnalicie występuje naturalny izotop promieniotwórczy potasu –  $^{40}\text{K}$ . Jego abundancja jest w potasie wielkością stałą i taki sam jest jego udział w  $\text{KCl}$  wydobywanym w kopalniach karnalitu czy produkowanym inną drogą. Izotop ten może wpływać na dawkę otrzymywaną przez pracowników zatrudnionych przy produkcji i magazynowaniu karnalitu jako że aktywność właściwa karnalitu wynosi około 15

kBq/kg. Jest on źródłem napromienienia zewnętrznego promieniowaniem gamma, niezależnie od pochodzenia karnalitu.

Izotopy radu mogą pojawić się w karnalicie na skutek niezbyt dobrego oddzielenia gipsu. Z badań w instalacji „Dębieńsko” wynika, że stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w karnalicie wahało się od 70 aż do 300 Bq/kg. Dla projektowanej instalacji wiele zależałoby od zachowania prawidłowej technologii i eksploatacji instalacji odsalania.

Wyniki analizy wykazały, że karnalit, produkowany w procesie odsalania wód kopalnianych, można wykorzystać do dowolnego celu, na przykład jako nawóz sztuczny.

### **CHLOREK MAGNEZU**

W technologii stosowanej w instalacji „Dębieńsko” produktem odsalania był chlorek magnezu. Stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w próbkach chlorku magnezu było niewielkie, nieprzekraczające 20 Bq/kg. W związku z tym nie ma żadnych przeciwwskazań co do wykorzystania tej substancji, na przykład jako nawozu sztucznego.

Na tym etapie rad był usuwany częściowo z roztworu razem z odpadowym gipsem. Gips ten oddzielano od chlorku magnezu za pomocą filtracji i uzyskiwano dobre rozdzielanie obu produktów. Pomiary, wykonane w instalacji „Dębieńsko”, wykazały wartość około 1 kBq/kg w przypadku  $^{226}\text{Ra}$ . Jednakże gips ten był mieszany z gipsem odpadowym z instalacji pierwotnej. Ze względu na niewielką masę gipsu z obiegu wtórnego jego wpływ na podwyższenie średniego stężenia radu w gipsie I był niewielki.

Pewną analogią do tego etapu procesu odsalania może być także proces zachodzący w eksperymentalnej instalacji odsalania, która została zbudowana przez pracowników Politechniki Śląskiej przy kopalni „Ziemowit”. Instalacja ta działała na zasadzie elektrolizy wód słonych, a jej produktami miały być chlor, wodorotlenek magnezu i wodorotlenek sodu (Turek i inni 1995). Badania wykazały, że stężenie radu  $^{226}\text{Ra}$  w próbkach wodorotlenku magnezu otrzymywanego z wód o podobnym stężeniu radu, jak wody kopalni „Piast” wynosiło około 25 Bq/kg (Chałupnik, Lebecka 1990). Także w tym przypadku produkt ten mógłby być utylizowany bez żadnych przeciwwskazań.

### **CHLOREK WAPNIA $\text{CaCl}_2$**

Ostatnim etapem procesu było wydzielanie chlorku wapnia  $\text{CaCl}_2$ . Maksymalne stężenia  $^{226}\text{Ra}$  w tym produkcie wynosiły około 800 Bq/kg. W tym przypadku analogia do wyników pomiarów węglanu wapnia z instalacji przy kopalni „Ziemowit” nie była w pełni adekwatna jako że węglan radu jest praktycznie nierozpuszczalny, a chlorek radu dobrze rozpuszczalny. Rad zachowuje się nieco inaczej w obu przypadkach. Przy pewnym podobieństwie obu procesów, w procesie prowadzonym w kopalni „Ziemowit” stężenie radu w  $\text{CaCO}_3$  osiągało 2000 Bq/kg.

### **PERMEAT – WODA ODSOLONA**

Należy podkreślić, że w instalacji odsalania, niezależnie od aktywności izotopów radu w wodach odsalanych i w solance obiegowej, stężenie izotopów radu w permea-

cie (wodzie odsolonej) było praktycznie zerowe. Dowodzą tego wielokrotnie powtarzane badania zawartości radu w destylacie ze stacji odsalania, przy kopalni „Dębieńsko” (Lebecka, Chałupnik 1991).

### 5.9.3. Zakład odsalania dla kopalń nadwiślańskich

Dla wód słonych kopalń „Piast” i „Ziemowit” była planowana budowa Zakładu Odsalania Wód Kopalnianych. W tablicy 23 zestawiono główne produkty i odpady planowanego zakładu odsalania. Autor oszacował zawartości radu w tych produktach na podstawie wyników, uzyskanych podczas badań w instalacji oczyszczania przy kopalni „Dębieńsko”. Projektowana technologia nieco różniła się od technologii zastosowanej w zakładzie „Dębieńsko”, dlatego przewidywane wartości stężeń nie mogły być prostą interpolacją wyników z tej instalacji.

**Tablica 23.** Przewidywane stężenia radu  $^{226}\text{Ra}$  w produktach zakładu odsalania wód z kopalń „Piast” i „Ziemowit”

| Produkt odsalania                           | Wariant odsalania             |                                 |                         |
|---------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|
|                                             | Instalacja Dębieńsko          | Wariant bez oczyszczania z radu | Wariant z oczyszczaniem |
|                                             | stężenie izotopów radu, Bq/kg |                                 |                         |
| <b>Obieg pierwotny</b>                      |                               |                                 |                         |
| Gips odpadowy $\text{CaSO}_4$               | 60–120                        | 400                             | 20                      |
| Chlorek sodu $\text{NaCl}$                  | 7–10                          | 40                              | 2                       |
| Złogi w instalacji                          | 10 000–5000                   | 20 000                          | 10 000                  |
| <b>Obieg wtórny</b>                         |                               |                                 |                         |
| Brom i jod, $\text{kBq/m}^3$                | < 0,03                        | < 0,03                          | < 0,03                  |
| Odpadowy chlorek sodu $\text{NaCl}$         | 50                            | 200                             | 20                      |
| Karnalit $\text{KCl}$                       | 70–300                        | 1200                            | 30                      |
| Chlorek magnezu $\text{MgCl}_2$             | 10–20                         | –                               | –                       |
| Wodorotlenek magnezu $\text{MgOH}$          | 15–25 <sup>)</sup>            | 25                              | 5                       |
| Węglan wapnia $\text{CaCO}_3$               | 600–2000 <sup>)</sup>         |                                 |                         |
| Chlorek wapnia $\text{CaCl}_2$              | –                             | 2000                            | 80                      |
| <b>Obieg pierwotny i wtórny</b>             |                               |                                 |                         |
| Permeat (woda odsolona)<br>$\text{kBq/m}^3$ | <0,005                        | <0,005                          | <0,005                  |

<sup>)</sup> Dany produkt nie występował w procesie stosowanym w instalacji przy kopalni „Dębieńsko” i oszacowanie wykonano na podstawie analogii do instalacji modelowej przy kopalni „Ziemowit”.

Analizę zawartości radu wykonano dla dwóch wariantów: bez prowadzonego oczyszczania wód z radu w kopalniach „Piast” i „Ziemowit” oraz dla wariantu z oczyszczaniem. Przed rozpoczęciem oczyszczania, średnie stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w wodach tych kopalń wynosiło około  $4 \text{ kBq/m}^3$  a stężenie  $^{228}\text{Ra}$  nawet  $8 \text{ kBq/m}^3$ . W procesie odsalania takich wód zawartość radu w niektórych produktach mogłaby być znacznie większa niż w instalacji przy kopalni „Dębieńsko”. Przy prowadzonym oczyszczaniu

wód z radu stężenia  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  nie powinny przekraczać średnio 0,3 i 0,6 kBq/m<sup>3</sup>. To kilkakrotnie mniej niż w przypadku wód, które odsalano w instalacji przy kopalni „Dębieńsko”. W takim przypadku stężenie radu w produktach odsalania byłoby mniejsze, niż dla tych samych produktów z „Dębieńska”.

Dane z tablicy 23 świadczą o tym, że oczyszczanie wód z radu ma nie tylko bardzo duże znaczenie w ochronie środowiska przed skażeniami, ale także w przypadku procesów utylizacji wód słonych śląskich kopalń węgla. W utylizacji solanek kopalnianych w procesach odsalania bardzo ważne będzie wstępne oczyszczenie takich wód z radu. Bez oczyszczania wód dołowych z niektórych produktów odsalania nie można byłoby wykorzystywać gospodarczo.

## 6. REKULTYWACJA TERENÓW POGÓRNICZYCH

Osady, wytrącające się z radonośnych wód, w sposób naturalny, a więc niekontrolowany, mogą powodować skażenia podziemnych wyrobisk kopalń, osadników wód dołowych na powierzchni oraz cieków powierzchniowych odprowadzających wody kopalniane. W przeszłości z niektórych kopalń węgla promieniotwórcze osady, powstające głównie w chodnikach wodnych pod ziemią, były lokowane wraz z innymi odpadami na hałdach. W rezultacie na Śląsku znajdują się składowiska, na których można znaleźć odpady o dużych stężeniach naturalnych izotopów promieniotwórczych. W ramach wieloletnich prac prowadzonych w Głównym Instytucie Górnictwa tereny te zostały częściowo zbadane. Co więcej, część tych obszarów została zrehabilitowana z zastosowaniem technologii, zgodnych z obowiązującymi w tym czasie zasadami ochrony radiologicznej (Lebecka i inni 1985a; Staszewski i inni 1986). Trzeba jednak pamiętać, że na ówczesnym poziomie wiedzy o efektach skażeń, spowodowanych przez naturalne izotopy promieniotwórcze, podstawowym zagrożeniem, jakie uwzględniano przy rekultywacji, była moc dawki promieniowania gamma osadów oraz możliwość wystąpienia skażeń roślin czy zwierząt. Nie brano wtedy pod uwagę ani wtórnego wymywania radu z osadów, ani ekshalacji radonu. Stąd też w większości przypadków rekultywacja polegała na nałożeniu na osady grubej warstwy skały płonnej, gleby, a nawet płyt betonowych. Rozwiązania tego typu były rozwiązaniami doraźnymi, zapewniającymi zmniejszenie zagrożenia dla ludności przyległych terenów, ale nieusuwającymi zupełnie jego źródła.

W latach dziewięćdziesiątych XX w. wszelkie odpady z kopalń, które były przeznaczone do składowania lub wykorzystania na powierzchni, powinny być, zgodnie z wymogami Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska (WIOŚ 1995), kontrolowane pod względem zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych. W rezultacie w niektórych kopalniach opracowano technologie lokowania osadów w nieczynnych lub nawet w specjalnie przygotowanych do tego celu wyrobiskach (np. w kopalni „Jankowice”). Czasem nawet pochodzące z czyszczonych osadników powierzchniowych osady były lokowane pod ziemią. Oryginalne rozwiązania w tym zakresie zastosowano między innymi w kopalniach „Krupiński” i „Wesoła” (Skowronek, Michalik 2001; Hajduga i inni 1995).

Nadal pozostaje do rozwiązania problem rekultywacji osadników kopalnianych i skażonych terenów wokół niektórych cieków powierzchniowych. Staje się on tym bardziej pilny, ponieważ niektóre z kopalń są obecnie likwidowane. Przykładami osadników, które mają być w niedługim czasie zrehabilitowane, są zbiorniki Bojszowy oraz Rontok (Michalik i inni 2002).

### 6.1. Badania procesów wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych

Badaniami procesów wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych objęto zarówno osady wytrącające się z wód typu A, jak i wód typu B (Chałupnik 2000; 2005a). Do realizacji tego celu autor opracował metodykę pomiarową i określił plan i zakres prac badawczych.

- I. **Opracowanie metodyki badawczej do określenia stopnia wymywania radu z osadów dennych.** *Zdecydowano się na wykonywanie badań wymywania metodą dynamiczną, z wykorzystaniem mieszadła magnetycznego. Przewidywano oznaczanie stężeń izotopów radu w roztworach przed i po mieszaniu z osadami za pomocą spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej, a stężenia izotopów radu w osadach mierzono za pomocą spektrometrii promieniowania gamma.*
- II. **Wykonanie badań wymywania radu dla różnych typów osadów radowych.** Zaplanowano pobranie osadów do tych badań zarówno z osadnika Bojszowy (wody typu B), jak i z osadnika Rontok (wody typu A).
- III. **Opracowanie wyników i oszacowanie stopnia wtórnego uwalniania radu z osadów typu A i B.**

#### 6.1.1. Zakres prowadzonych badań

Do badań wykorzystano głównie próbki osadów dennych z osadnika Bojszowy oraz z osadnika Rontok. Część badań wykonano także na osadach dołowych z kopalni „Chwałowice”, powstających przy mieszaniu dwóch typów wód radowych – typu A i typu B. Dane o zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w tych osadach zawarto w tablicy 24. Wynika z niej że zawartość izotopów radu w badanych próbkach zmieniała się w bardzo szerokim zakresie.

**Tablica 24.** Stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych w próbkach osadów

| Miejsce poboru                                                               | Symbol próbki | Stężenie izotopów radu, Bq/kg |                   |                   |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|
|                                                                              |               | <sup>226</sup> Ra             | <sup>228</sup> Ra | <sup>224</sup> Ra |
| Osadnik Bojszowy, w pobliżu wypływu do Gostynki                              | B1            | 344±18                        | 413±18            | 408±30            |
| Osadnik Bojszowy, w pobliżu wlotu z kopalni „Czeczott”                       | B2            | 1844±110                      | 4391±177          | 735±53            |
| Kopalnia „Piast”, Osadnik Bojszowy, strona zachodnia                         | B3            | 442±21                        | 1042±42           | 460±45            |
| Osadnik Bojszowy, w pobliżu wlotu z kopalni „Czeczott”                       | B4            | 1214±25                       | 2512±66           | 824±82            |
| Kopalnia „Chwałowice”, Przekop I wschodni, poz. 550 m                        | A1            | 35900±510                     | 25200±390         | 20800±470         |
| Kopalnia „Silesia”, Zbiornik Rontok, osad denny                              | A2            | 8289±288                      | 3177±55           | 2716±108          |
| Kopalnia „Piast”, skała płonna ze składowiska powierzchniowego (Paciorkowce) | S1            | 83±6                          | 74±3              | 70±6              |

Do badań używano 50 g próbek osadu w postaci wysuszonej do stanu powietrznosuchego. W próbkach wykonywano pomiar stężenia izotopów radu metodą spektrometrii promieniowania gamma (Michalik i inni 1986). Potem odważoną ilość osadu umieszczano w wybranym roztworze o objętości 0,5 l. Podstawowym roztworem była woda destylowana, do której dodawano chlorek sodu NaCl (10 g/l) oraz siarczan pota-

su  $K_2SO_4$  (2 g/l) lub chlorek baru  $BaCl_2$  (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 za pomocą mieszadła magnetycznego i odstawiane na określony czas – od 1 godz. do 6 dni. Po tym czasie woda z nad osadu była filtrowana i w standardowy sposób wykonywano oznaczanie izotopów radu w przesączu. Oznaczane były izotopy  $^{226}Ra$  i  $^{228}Ra$  z wykorzystaniem techniki ciekłych scyntylatorów (Chałupnik, Lebecka 1993). Współczynnik wymywania określono jako stosunek aktywności radu w roztworze do jego aktywności w osadzie i podawano w procentach.

## 6.2. Wyniki badań laboratoryjnych

Podczas badań laboratoryjnych wykonano kilkanaście różnego typu pomiarów wymywania radu z osadów dennych. Wykorzystano w nich osady o zmierzonych uprzednio stężeniach izotopów radu (patrz tabela 13). W badaniach stosowano różnego typu roztwory wodne, zawierające między innymi chlorek sodu, jony siarczanowe czy też jony baru. Wykonywano badania:

- wymywania radu z osadów typu B (rad zaadsorbowany na powierzchni ziaren osadu),
- wymywania sekwencyjnego, polegającego na wielokrotnym wymywaniu radu z badanych próbek osadów,
- wpływu podwyższonego zasolenia na efektywność wymywanie radu,
- wpływu obecności jonów siarczanowych na wymywanie radu,
- wymywania statycznego i dynamicznego (z mieszaniem) w celu porównania wyników,
- wpływu obecności jonów baru w roztworze na wymywanie radu,
- wymywania radu z osadów typu A (rad w postaci siarczanu radowo-barowego).

## 6.3. Wymywanie radu z osadów typu B

### 6.3.1. Wymywanie radu z osadów z osadnika Bojszowy

Wykonano kilka serii pomiarów wymywania radu z osadów, pobranych z osadnika Bojszowy (próbki B1 i B2, tablica 13), które różniły się prawie o rząd wielkości zawartością izotopów radu. Użyto wodę destylowaną i wodę o podwyższonym zasoleniu, otrzymaną przez dodanie do 0,5 l wody 5 g chlorku sodu. Wyniki pomiarów dla wymywania radu z próbki B1 przedstawiono w tablicy 25. Z kolei w tablicy 26 przedstawiono wyniki wymywania radu z próbki B2 o wyższym stężeniu izotopów radu.

Zbiórce wyniki serii pomiarowych przedstawiono graficznie na rysunku 52.

**Tablica 25.** Wyniki badań wymywania radu z próbki B1

| Czas sedimentacji<br>dni | Woda destylowana 500 ml                 |                                         | Woda + 5 g NaCl                         |                                         |
|--------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                          | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| 0                        | 0,64±0,06                               | 0,56±0,14                               | 1,45±0,12                               | 1,36±0,29                               |
| 1                        | 0,77±0,07                               | 0,73±0,17                               | 1,52±0,13                               | 1,48±0,32                               |
| 2                        | 0,71±0,06                               | 0,68±0,16                               | 1,64±0,14                               | 1,35±0,29                               |
| 3                        | 1,00±0,08                               | 0,91±0,20                               | 1,55±0,13                               | 1,41±0,28                               |
| 6                        | 1,00±0,09                               | 1,00±0,22                               | 1,90±0,16                               | 1,58±0,34                               |

**Tablica 26.** Wyniki badań wymywania radu z próbki B2

| Czas sedimentacji<br>dni | Woda destylowana 500 ml                 |                                         | Woda + 5 g NaCl                         |                                         |
|--------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                          | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| 0                        | 9,63±0,77                               | 16,89±3,39                              | 13,00±1,04                              | 21,83±4,36                              |
| 1                        | 7,48±0,60                               | 12,78±2,57                              | 12,75±1,03                              | 22,16±4,45                              |
| 2                        | 6,70±0,54                               | 11,04±2,22                              | 10,10±0,81                              | 15,99±3,21                              |
| 3                        | 6,07±0,49                               | 10,80±2,17                              | 9,47±0,78                               | 14,76±2,97                              |
| 6                        | 4,97±0,40                               | 8,74±1,76                               | 6,71±0,54                               | 11,61±2,34                              |

**Rys. 52.** Efekty wymywania radu z osadów dennych typu B (zbiornik Bojszowy): t – czas kontaktu, 1 – oddziaływanie wody destylowanej na osad B1, 2 – oddziaływanie wody z NaCl na osad B1, 3 – oddziaływanie wody destylowanej na osad B2, 4 – oddziaływanie wody z NaCl na osad B2

**Fig. 52.** Effects of radium leaching from B type bottom sediments in Bojszowy reservoir: t – contact time, 1 – result of deionised water mixing with B1 sediment, 2 – result of saline water mixing with B1 sediment, 3 – result of deionised water mixing with B2 sediment, 4 – result of saline water mixing with B2 sediment

Próbki osadu B1 o masie 50 g zawierały około 18 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i w przybliżeniu 20 Bq  $^{228}\text{Ra}$ . Z danych zawartych w tablicy wynika, że w wodzie, po próbach wymywania, znalazło się maksymalnie około 0,5 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i 0,4 Bq  $^{228}\text{Ra}$  w przypadku wody destylowanej i prawie 1 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i 0,8 Bq  $^{228}\text{Ra}$  w roztworze o podwyższonym zasoleniu. Do wody destylowanej przeszło maksymalnie 2,8%  $^{226}\text{Ra}$  i podobna ilość  $^{228}\text{Ra}$ . Do roztworu o podwyższonym zasoleniu natomiast przeszło więc z fazy stałej – prawie dwukrotnie więcej, około 5,5 %, radu zawartego w osadzie.

Próbki osadu B2 zawierały w przybliżeniu 92 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i prawie 220 Bq  $^{228}\text{Ra}$ , a wyniki wymywania radu były następujące: w wodzie destylowanej zmierzono maksymalne aktywności 4,8 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i 8,5 Bq  $^{228}\text{Ra}$ . Daje to w przypadku wody destylowanej współczynniki wymywalności rzędu 5,5% dla  $^{226}\text{Ra}$  i 5,0% dla  $^{228}\text{Ra}$ . Dla wody o podwyższonym zasoleniu współczynniki wymywalności wynosiły odpowiednio 7,0 i 6,0%. Były nieco większe niż dla osadu B1, ale nie różniły się aż tak drastycznie, jak można by się spodziewać, porównując aktywności właściwe obu osadów.

Już pierwsze badania wykazały, że w przypadku osadów o podwyższonej zawartości radu, powstałych przez sorpcję radu z wód typu B, efekt wtórnego wymywania radu może mieć duże znaczenie. Pewnym zaskoczeniem był fakt, że najwyższe współczynniki przechodzenia radu z fazy stałej do ciekłej dla osadu B2 obserwowano dla najkrótszego czasu kontaktu. Im ten czas był dłuższy, tym bardziej zmniejszało się stężenie radu w roztworze. Było to prawdopodobnie efektem wtórnej sorpcji radu na powierzchni osadu po zakończeniu mieszania.

#### 6.3.2. Uwalnianie radu z osadów dennych z osadnika Bojszowy podczas wymywania sekwencyjnego

W kolejnej serii pomiarów wykorzystano powtórnie oba rodzaje osadów z osadnika Bojszowy, jednakże osad poddawano działaniu wody dwukrotnie. Po umieszczeniu osadu w wodzie roztwór mieszano za pomocą mieszałki magnetycznej przez jedną godzinę, a następnie po upływie określonego czasu wodę odsączano. Po odsączeniu wody osad powtórnie umieszczano w wodzie i ponownie mieszano przez godzinę. Po zakończeniu mieszania osad pozostawał w kontakcie z wodą przez kolejne 7 dni, a w końcu wodę odsączano i wykonywano analizę zawartości radu w tak otrzymanych próbkach. Wyniki badań dla osadu B1 podano w tablicy 27, natomiast wyniki badań dla osadu B2 w tablicy 28. Wyniki wymywania radu  $^{226}\text{Ra}$  przedstawiono także w postaci graficznej – zbiorcze wyniki obu serii pomiarowych przedstawiono na rysunku 53.

Wyniki tych badań wykazały, że podczas kolejnego mieszania malała w osadzie dostępność radu, który mógłby być uwalniany. Obrazował to znaczący spadek stężenia radu w roztworze podczas następujących po sobie wymywań. Obserwowane to było zarówno w przypadku wymywania za pomocą wody destylowanej (zmniejszenie o około 80%), jak i w przypadku zmineralizowanego roztworu z NaCl. W drugim przypadku zmniejszenie wymywalności było nieco mniejsze, tym niemniej i tak o około 50%. Oznacza to, że już na skutek pierwszego kontaktu osadu z wodą ilość radu dostępnego do wymywania bardzo znacząco zmalała.

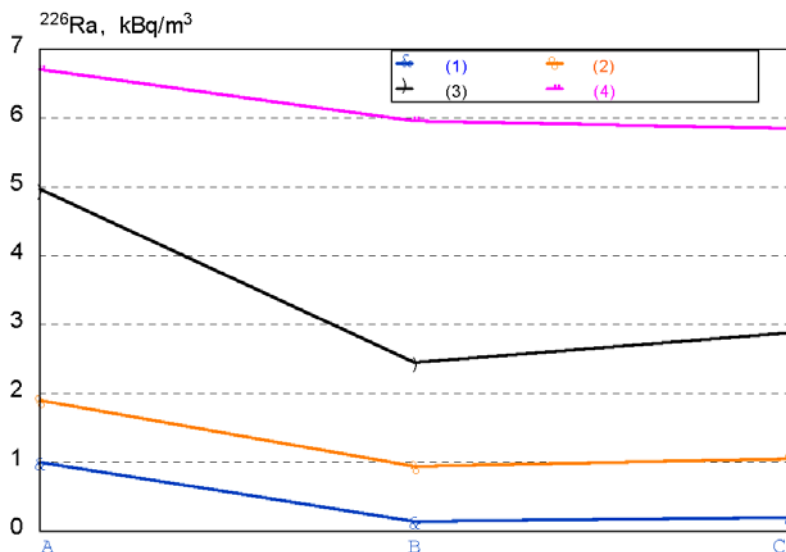
**Tablica 27.** Dwukrotne wymywanie radu z osadu B1

| Wyszczególnienie                                                | Woda destylowana 500 ml                 |                                         | Woda + 5 g NaCl                         |                                         |
|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                                                 | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| Jednokrotne mieszanie<br>6 dni kontaktu                         | 1,00±0,09                               | 1,00±0,22                               | 1,90±0,16                               | 1,58±0,34                               |
| Dwukrotne mieszania<br>bezpośrednio po sobie,<br>7 dni kontaktu | 0,14±0,02                               | 0,03±0,06                               | 0,94±0,08                               | 0,95±0,21                               |
| 6 dni kontaktu po I mie-<br>szaniu, 7 dni po II mie-<br>szaniu  | 0,16±0,02                               | 0,10±0,07                               | 1,05±0,09                               | 0,96±0,16                               |

**Tablica 28.** Dwukrotne wymywanie radu z osadu B2

| Wyszczególnienie                                                          | Woda destylowana 500 ml                 |                                         | Woda + 5 g NaCl                         |                                         |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                                                           | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| Jednokrotne mieszanie,<br>6 dni kontaktu                                  | 4,97±0,40                               | 8,74±1,76                               | 6,71±0,54                               | 11,61±2,34                              |
| Dwukrotne kolejne mie-<br>szania bezpośrednio po<br>sobie, 7 dni kontaktu | 2,65±0,20                               | 4,20±0,85                               | 6,36±0,51                               | 10,78±2,17                              |
| 6 dni kontaktu po I mie-<br>szaniu, 7 dni po II mie-<br>szaniu            | 2,88±0,21                               | 5,02±1,02                               | 5,85±0,47                               | 9,13±1,84                               |

W przypadku osadu B2 obserwowano nieco inne zjawisko niż w przypadku osadu B1. Podczas przemywania osadu wodą destylowaną znacząco zmniejszyła się aktywność radu w roztworze otrzymanym po drugim mieszaniu – w przybliżeniu o 50%. Podczas wymywania natomiast za pomocą roztworu z NaCl efekt ten nie był praktycznie obserwowany, a stwierdzone różnice były na poziomie błędu pomiarowego. Wynikało z tego, że przy oddziaływaniu mineralizowanego roztworu na osad, zmniejszenie wymywalności radu było niewielkie. Konieczne było wykonanie badań, z zastosowaniem kilku kolejnych mieszań, aby stwierdzić czy tendencja ta jest trwała, a więc czy zmniejszenie wymywalności jest rzeczywiście znacznie wolniejsze.



**Rys. 53.** Efekty dwukrotnego wymywania radu z osadów dennych typu B (zbiornik Bojszowy): A – pojedyncze wymywanie, B – dwa wymywania, C – dwa wymywania z przerwą; 1 – oddziaływanie wody destylowanej na osad B1, 2 – oddziaływanie wody z NaCl na osad B1, 3 – oddziaływanie wody destylowanej na osad B2, 4 – oddziaływanie wody z NaCl na osad B2

**Fig. 53.** Effects of the repetitive radium leaching from B type bottom sediments in Bojszowy reservoir: A – single leaching, B – two consecutive leaching, C – two consecutive leaching with a break in between; 1 – result of deionised water mixing with B1 sediment, 2 – result of saline water mixing with B1 sediment, 3 – result of deionised water mixing with B2 sediment, 4 – result of saline water mixing with B2 sediment

### 6.3.3. Wielokrotne wymywanie radu z osadów dennych z osadnika Bojszowy

Podczas poprzedniej serii badań stwierdzono generalnie zmniejszenie stężeń radu po drugim wymywaniu z tego samego osadu, dlatego autor postanowił wykonać następujące badania: Próbkę osadu B1 ze zbiornika Bojszowy były umieszczane porcją w wybranym roztworze, mieszane przez jedną godzinę, a następnie roztwór był zlewany z nad osadu. Kolejnego dnia wykonywano ponowne mieszanie i tak przez pięć kolejnych dni. W badaniach używano wody destylowanej, roztworu NaCl oraz roztworu NaCl i  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Wyniki zamieszczono w tablicy 29 i na rysunku 54.

Efekt badań okazał się nieco zaskakujący. Początkowo stężenie radu w przesączu z wymywania radu za pomocą wody destylowanej było większe, niż w roztworze zawierającym  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , czyli zgodnie z założeniem o efektach działania jonów siarczanowych. Jednakże w kolejnych dniach efekt ten uległ odwróceniu – znacznie mniejsze było stężenie radu uzyskane podczas badań z wodą destylowaną, gdzie po trzykrotnym mieszaniu i następnych, stężenia izotopów radu w roztworze zmniejszyły się prawie do zera. Gdy używano roztworu NaCl kolejne wymywania dawały podobny

efekt jak dla roztworów z zawartością jonów siarczanowych. Obserwowano zmniejszenie stężenia radu w czasie kolejnych mieszań, przy czym około dwa razy mniejsze było stężenie izotopów radu w roztworze zawierającym jony siarczanowe. Po piątym z kolei wymywaniu, efekty uzyskane dla obu roztworów o podwyższonym zasoleniu były już dość zbliżone. W tym przypadku efekt zmniejszenia stężenia radu przez jony siarczanowe w roztworze (efekt inhibitorowy) był już niewielki.

**Tablica 29.** Wyniki wielokrotnego wymywania radu z osadów

| Kolejne mieszanie | Woda destylowana 500 ml              |                                      | Woda + 5 g NaCl                      |                                      | Woda + 5 g NaCl +1 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                                      |
|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------|
|                   | <sup>226</sup> Ra kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra kBq/m <sup>3</sup> | <sup>228</sup> Ra kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra kBq/m <sup>3</sup>                | <sup>228</sup> Ra kBq/m <sup>3</sup> |
| 1                 | 0,84±0,07                            | 0,80±0,18                            | 1,44±0,12                            | 1,17±0,26                            | 0,52±0,05                                           | 0,85±0,19                            |
| 2                 | 0,13±0,02                            | 0,16±0,07                            | 0,67±0,06                            | 0,53±0,13                            | 0,29±0,03                                           | 0,34±0,10                            |
| 3                 | 0,03±0,01                            | 0,00±0,05                            | 0,67±0,06                            | 0,53±0,13                            | 0,23±0,02                                           | 0,19±0,08                            |
| 4                 | 0,03±0,01                            | 0,04±0,06                            | 0,57±0,05                            | 0,55±0,14                            | 0,26±0,03                                           | 0,17±0,07                            |
| 5                 | 0,05±0,01                            | 0,04±0,06                            | 0,37±0,04                            | 0,27±0,09                            | 0,27±0,03                                           | 0,30±0,09                            |

**Rys. 54.** Wpływ wielokrotnego kontaktu na wymywanie radu z osadów typu B:

1–5 – kolejne mieszania: (1) – woda destylowana, (2) – roztwór NaCl, (3) – roztwór NaCl i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**Fig. 54.** Effects of repeated contacts of B type sediments with water on radium leaching:

1–5 – number of leachings: (1) – deionised water, (2) – water with NaCl, (3) – water with NaCl i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 6.3.4. Wpływ obecności jonów siarczanowych w roztworze na wymywanie radu z osadów

Niektóre związki radu, jak na przykład siarczan radowy, są bardzo słabo rozpuszczalne i jego iloczyn rozpuszczalności jest rzędu  $10^{-6}$  (Niesmiejanow 1975; Poradnik Fizykochemiczny 1974). W związku z tym obecność jonów siarczanowych w roztworze podczas wymywania radu z osadów powinna, przynajmniej częściowo, hamować jego uwalnianie. Takie jony występują powszechnie w wodach gruntowych i powierzchniowych, i mogą stanowić pewną barierę do uwalniania się radu z osadów dennych.

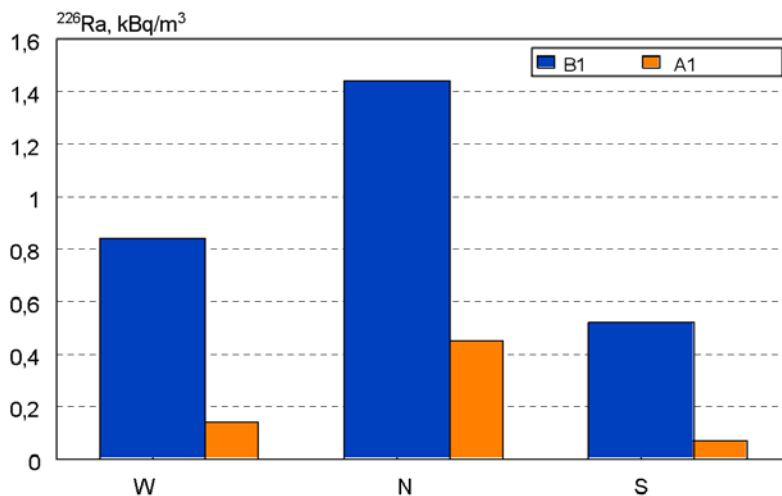
Kolejnym etapem prac były badania tego zjawiska i porównanie jego efektów dla osadów typu A i B. W tym celu równocześnie wykonywano kilka serii badań. Prócz stosowanych wcześniej wody destylowanej i roztworu NaCl zastosowano trzeci roztwór, do którego prócz 5 g NaCl dodawano 1 g  $K_2SO_4$  (na 500 ml wody). Badania takie wykonano dla dwóch osadów – B1 z osadnika Bojszowy, gdzie rad jest zaadsorbowany z wód typu B i osadu A1 z kopalni „Chwałowice”, gdzie osady powstają na skutek wytrącania radu z barem podczas mieszania wód typu A z wodami typu B. We wszystkich przypadkach osad umieszczono w roztworze, mieszano przez 60 min i po zakończeniu mieszania odsączano. Wyniki tych badań zawarto w tablicy 30 oraz na rysunku 55.

Wyniki zawarte w tablicy 30 wykazują, że obecność jonów siarczanowych w roztworze znacząco obniża przechodzenie radu z osadu do roztworu. W przypadku obu osadów przy zastosowaniu roztworu z jonami siarczanowymi, stężenie izotopów radu w tym roztworze było znacznie mniejsze niż w wodzie destylowanej, mimo stosunkowo dużego zasolenia. Dla przykładu, maksymalny współczynnik wymywalności radu dla osadu B1 zmniejszył się w tym przypadku do wartości około 1%.

Należy także zwrócić uwagę na bardzo małą wymywalność radu z osadu A1 z kopalni „Chwałowice”. Rad występował w nim w postaci prawie nierozpuszczalnego siarczanu radu. Współczynnik wymywalności dla tego osadu wynosił w przypadku wody destylowanej 0,004% dla  $^{226}Ra$ . Współczynnika tego dla  $^{228}Ra$  nie można było obliczyć, gdyż końcowe jego stężenie nie przekraczało progu detekcji. Dla roztworu zawierającego NaCl współczynniki przechodzenia radu do roztworu wynosiły odpowiednio 0,01% dla  $^{226}Ra$  i nieco poniżej 0,01% dla  $^{228}Ra$ . W przypadku roztworu z  $K_2SO_4$  również nie można było wyliczyć takiego współczynnika dla  $^{228}Ra$ , a dla  $^{226}Ra$  wynosił on jedynie 0,002% – czyli był dwukrotnie mniejszy niż dla wody destylowanej.

**Tablica 30.** Wpływ obecności jonów siarczanowych na wymywanie radu z osadów

| Roztwór                                                                    | Osad B1                                 |                                         | Osad A1                                 |                                         |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                                                            | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| Woda destylowana 500 ml                                                    | 0,84±0,07                               | 0,80±0,18                               | 0,14±0,02                               | 0,02±0,06                               |
| Woda destylowana 500 ml<br>+ 5 g NaCl                                      | 1,44±0,12                               | 1,17±0,26                               | 0,45±0,04                               | 0,23±0,08                               |
| Woda destylowana 500 ml<br>+ 5 g NaCl + 1 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,52±0,05                               | 0,85±0,19                               | 0,07±0,02                               | 0,03±0,06                               |



**Rys. 55.** Wpływ obecności jonów siarczanowych na efekty wymywania radu z osadów dennych typu A i B; W – woda destylowana, N – woda z chlorkiem sodu, S – woda z chlorkiem sodu i siarczanem potasu

**Fig. 55.** The influence of the presence of sulphate ions on radium leaching from sediments A and B type; W – deionised water, N – water with sodium chloride, S – water with sodium chloride and potassium sulphate

Wody gruntowe i rzeczne zawierają jony siarczanowe, dlatego należy spodziewać się, że ich obecność będzie blokować przechodzenie radu z osadów, nawet o wysokiej promieniotwórczości. Jest to szczególnie wyraźne w przypadku osadów zawierających rad w postaci siarczanu radowo-barowego. Jednakże nawet w przypadkach, gdy rad był zrzucany na powierzchnię z wodami niezawierającymi baru i adsorbowany przez osady dennie w osadnikach kopalnianych czy rzekach, jego wtórne uwalnianie będzie utrudnione właśnie przez jony siarczanowe.

#### 6.4. Porównanie metod wymywania radu z osadów dennych z zastosowaniem mieszania statycznego i dynamicznego

W poprzednio opisanych badaniach osad, z którego wymywano rad, był mieszany z wodą za pomocą mieszadła magnetycznego. Taki sposób postępowania może powodować różnice w wymywaniu radu w porównaniu z procesami zachodzącymi w środowisku naturalnym. Przepływ wód gruntowych na pewno nie może powodować tak silnych turbulencji, jakie mogą występować w rzekach. Jednocześnie czas kontaktu wód gruntowych z osadami pozostawionymi po zaprzestaniu eksploatacji w osadnikach powierzchniowych na pewno będzie dłuższy niż w opisanych badaniach. W celu sprawdzenia, na ile mieszanie ma wpływ na efektywność wypłukiwania radu z osadów, autor wykonał następujące badania: 50 g osadu umieszczono w 500 ml wody, w której rozpuszczono 5 g NaCl. Roztwór pozostawiano przez określony czas w kontakcie z osadem (bez mieszania), następnie zlewano go z nad osadu i oznaczano w nim stężenie izotopów radu. W badaniach wykorzystano osad B3 z osadnika Bojszowy. Wyniki badań zamieszczono w tablicy 31 i na rysunku 56, a dla porównania zamieszczono w niej także wyniki pomiarów wymywania z mieszaniem, wykonanych dla osadu B1, o podobnej zawartości radu.

**Tablica 31.** Wyniki badań wymywania statycznego

| Czas sedimentacji<br>dni | Wymywanie z mieszaniem<br>próbka B1 (5 g NaCl) |                                         | Wymywanie statyczne<br>próbka B3 (5 g NaCl) |                                         |
|--------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                          | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup>        | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> | <sup>226</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup>     | <sup>228</sup> Ra<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| 0                        | 1,45±0,12                                      | 1,36±0,29                               | 0,49±0,04                                   | 0,68±0,16                               |
| 1                        | 1,52±0,13                                      | 1,48±0,32                               | 0,61±0,05                                   | 0,93±0,21                               |
| 2                        | 1,64±0,14                                      | 1,35±0,29                               | 0,68±0,05                                   | 0,83±0,19                               |
| 3                        | 1,55±0,13                                      | 1,41±0,28                               | 0,77±0,07                                   | 1,11±0,24                               |
| 6                        | 1,70±0,15                                      | 1,58±0,34                               | 0,86±0,07                                   | 1,21±0,22                               |

Wyniki badań wykazały, że przechodzenie radu z osadu do roztworu zależy znacząco od stosowanej metody wymywania. W przypadku mieszania mechanicznego wymywalność może być kilka razy większa niż w przypadku kontaktu statycznego. Jednak to statyczny typ kontaktu osadu z wodą przeważa w przypadku bardzo wolnego przepływu wód gruntowych przez warstwy osadów, jakie pozostaną po zrehabilitowaniu terenu osadnika.

Maksymalny współczynnik wymywalności dla badań dynamicznych (z mieszaniem) wynosił około 10% dla <sup>226</sup>Ra i 8% dla <sup>228</sup>Ra. W badaniach statycznych współczynniki te wynosiły odpowiednio 4% dla <sup>226</sup>Ra i 3% dla <sup>228</sup>Ra i były ponad dwa razy mniejsze dla porównywalnych czasów kontaktu. Wynika stąd, że stężenie radu w wodzie w przypadku metody statycznej wzrasta w funkcji czasu kontaktu. Jest zatem możliwe, że przy czasie kontaktu kilkanaście czy kilkadziesiąt dni współczynniki wymywalności statycznej mogą osiągać wartości uzyskane w badaniach dynamicznych. Badań takich nie udało się wykonać, gdyż w próbkach pozostawionych przez

dłuższy czas dochodziło do pojawiania się glonów (tzw. „zakwitów”) i nie można było określić zawartości radu w roztworze. Z tego powodu zdecydowano, że dalsze badania będą prowadzone metodą dynamiczną, w której uzyskiwane były wyższe współczynniki przechodzenia radu z fazy stałej do ciekłej.

**Rys. 56.** Porównanie efektów wymywania radu przy kontakcie statycznym i dynamicznym (mieszanie): t – czas, 1 – kontakt statyczny, 2 – kontakt dynamiczny (mieszanie)

**Fig. 56.** Comparison of radium leaching from sediments as a result of static or dynamic contact: t – time, days, 1 – static contact, 2 – dynamic contact (mixing)

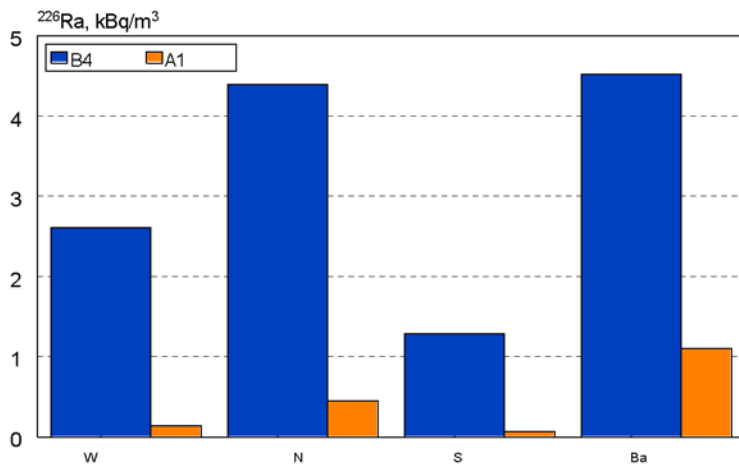
### 6.5. Wpływ obecności jonów baru w roztworze na wymywanie radu

W niektórych wodach kopalnianych oprócz radu, występuje także bar. Należy on do tej samej grupy pierwiastków co rad, więc jego właściwości chemiczne są bardzo zbliżone. W wodach, w których występuje bar, stężenia radu są znacznie większe niż w wodach siarczanowych (Lebecka i inni 1994). Obecność tego pierwiastka w wodach podziemnych powoduje zmniejszenie adsorpcji radu na ziarnach osadów czy skał, w większym stopniu niż przypadku jonów sodu (Wiegand, Feige 2002). Wobec tego dodanie jonów baru do roztworu, za pomocą którego jest wymywany rad, powodować może wzrost współczynnika wymywalności jako że bar powinien blokować wtórną adsorpcję radu. Z tego względu wykonano kilka badań z wykorzystaniem roztworu, do którego oprócz chlorku sodu dodano także 1 g chlorku baru na 1 l roztworu (około 0,8 g/l jonów  $\text{Ba}^{2+}$ ). Do badań użyto osadu B4 z osadnika Bojszowy oraz osadu A1 ze zbiornika Rontok. Po mieszanii przez 1 godzinę próbki pozostawiono na 6 dni w roztworze, po czym zlewano roztwór znad osadu i wykonywano preparatykę chemiczną próbek w celu oznaczenia izotopów radu metodą ciekłoscintylacyjną.

Porównano współczynniki przechodzenia radu obu osadów do różnych roztworów (woda destylowana, roztwór z NaCl, roztwór z jonami siarczanowymi oraz zawierający jony baru). Wyniki tych badań podano w tablicy 32 oraz przedstawiono na rysunku 57.

**Tablica 32.** Wyniki badań nad wpływem obecności jonów baru w roztworze na wymywanie radu z osadów

| Roztwór                                                                    | Osad B4                                 |                                         | Osad A1                                 |                                         |
|----------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                                                            | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| Woda 500 ml                                                                | 2,61±0,21                               | 5,02±1,02                               | 0,14±0,02                               | 0,02±0,06                               |
| Woda destylowana 500 ml<br>+ 5 g NaCl                                      | 4,39±0,36                               | 7,87±1,59                               | 0,45±0,04                               | 0,23±0,08                               |
| Woda destylowana 500 ml<br>+ 5 g NaCl + 1 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,29±0,11                               | 2,25±0,47                               | 0,07±0,02                               | 0,03±0,06                               |
| Woda destylowana 500 ml<br>+ 5 g NaCl + 0,5 g BaCl <sub>2</sub>            | 4,52±0,36                               | 8,99±1,81                               | 0,75±0,06                               | 0,72±0,17                               |



**Rys. 57.** Wpływ typu roztworu na efekty wymywania radu z osadów dennych typu A i B: W – woda destylowana, N – woda z chlorkiem sodu, S – woda z chlorkiem sodu i siarczanem potasu, Ba – woda z chlorkiem sodu i chlorkiem baru

**Fig. 57.** The influence of the solution type on radium leaching from sediments A and B type: W – deionised water, N – water with sodium chloride, S – water with sodium chloride and potassium sulphate, Ba – water with sodium chloride and barium chloride

Stwierdzono, że w przypadku osadów dennych typu B obecność baru w roztworze ma niewielki wpływ na wymywanie z nich radu. Zwiększone zasolenie roztworu (obecność jonów sodu) jest wystarczającym czynnikiem, aby rad stał się bardziej mobilny i łatwiej wymywany z osadu. Zatem ewentualny wpływ wód barowych na osady tego typu nie różniłby się od wpływu wód o podobnym zasoleniu, a niezawierających

baru. Występowanie baru w wodach gruntowych jest raczej mało prawdopodobne, zatem czynnik ten dla osadów, powstających z wód typu B można pominąć.

Nieco inaczej wygląda sytuacja, gdy osady powstały z wytrącania radu z barem z wód typu A. W tym przypadku obecność baru w roztworze zwiększa efektywność wymywania radu z fazy stałej prawie dwukrotnie. Współczynnik wymywania radu dla tego typu osadów i tak jest bardzo mały, więc stężenie radu w roztworze po wymieszaniu nie przekraczało  $1 \text{ kBq/m}^3$  zarówno w przypadku  $^{226}\text{Ra}$ , jak i  $^{228}\text{Ra}$ . Bar mógłby ewentualnie pojawić się w wodach gruntowych w osadniku na skutek bakteryjnego rozkładu siarczanu baru w środowisku redukcyjnym (Benes 1990). Rekultywacja zbiorników, w których nagromadzone są osady typu A, musi więc być prowadzona w taki sposób, aby utrzymać w osadach i ich otoczeniu środowisko utleniające.

Z kolei obecność jonów siarczanowych blokuje przechodzenie radu do roztworu z osadów typu A (podobnie zresztą jak z osadów typu B). Można wobec tego powiedzieć, że przy rzucie do zbiornika Rontok wód zawierających bar, efekt wtórnego wymywania radu z osadu był pomijalnie mały. Po pierwsze dlatego, że w wodach dopływających było znacznie więcej radu, a ponadto dopływy wód gruntowych zawierały jony siarczanowe, które powodowały współstrącanie radu z barem, a nie jego uwalnianie. Po likwidacji zbiornika nie powinny już w nim występować wody barowe, a jedynie siarczanowe, powinno to zapobiec rozprzestrzenianiu się radu w rejonie otaczającym zbiornik.

W celu lepszego przeanalizowania procesów uwalniania radu z osadów dennych wykonano poszerzone badania wymywania radu za pomocą wód zawierających jony baru. W badaniach tych wykorzystano ponownie osady denne ze zbiornika Bojszowy, osady denne z osadnika Rontok oraz dodatkowo osady dołowe z kopalni „Chwałowice”, powstające z wytrącania radu z barem podczas mieszania wód radowych typu A i B. Wykonano serię badań, w których mieszano osady z wodą, zawierającą oprócz chlorku sodu ( $\text{NaCl}$ ) także chlorek baru ( $\text{BaCl}_2$ ) w stężeniu  $1 \text{ g/l}$ . Po mieszanii przez  $1 \text{ godz.}$  próbki pozostawiano w kontakcie z roztworem – okres kontaktu zmieniano od  $1 \text{ godz.}$  do  $6 \text{ dni}$ . Wynik badań przedstawiono w tablicy 33 oraz na rysunku 58.

**Tablica 33.** Efekt wymywania radu z osadów za pomocą wody, zawierającej jony baru (woda destylowana +  $5 \text{ g NaCl} + 0,5 \text{ g BaCl}_2$ )

| Czas kontaktu dni | Osad A1                               |                                       | Osad B4                               |                                       | Osad A2                               |                                       |
|-------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
|                   | $^{226}\text{Ra}$<br>$\text{kBq/m}^3$ | $^{228}\text{Ra}$<br>$\text{kBq/m}^3$ | $^{226}\text{Ra}$<br>$\text{kBq/m}^3$ | $^{228}\text{Ra}$<br>$\text{kBq/m}^3$ | $^{226}\text{Ra}$<br>$\text{kBq/m}^3$ | $^{228}\text{Ra}$<br>$\text{kBq/m}^3$ |
| 0                 | $0,75 \pm 0,06$                       | $0,72 \pm 0,17$                       | $4,52 \pm 0,36$                       | $8,99 \pm 1,81$                       | $1,15 \pm 0,09$                       | $0,51 \pm 0,14$                       |
| 1                 | $0,87 \pm 0,07$                       | $0,67 \pm 0,16$                       | $4,45 \pm 0,36$                       | $8,69 \pm 1,75$                       | $1,24 \pm 0,10$                       | $0,55 \pm 0,14$                       |
| 2                 | $1,06 \pm 0,09$                       | $0,68 \pm 0,16$                       | $4,83 \pm 0,39$                       | $10,11 \pm 2,04$                      | $1,24 \pm 0,10$                       | $0,55 \pm 0,14$                       |
| 3                 | $1,26 \pm 0,10$                       | $0,63 \pm 0,16$                       | $4,39 \pm 0,36$                       | $9,05 \pm 1,82$                       | $0,96 \pm 0,08$                       | $0,39 \pm 0,11$                       |
| 6                 | $1,08 \pm 0,09$                       | $0,66 \pm 0,16$                       | $4,85 \pm 0,39$                       | $10,41 \pm 2,10$                      | $0,85 \pm 0,07$                       | $0,39 \pm 0,11$                       |

**Rys. 58.** Wpływ obecności jonów baru na wymywanie radu z osadów typu A i typu B: t – czas kontaktu, A1 – wymywanie radu z osadu A1, B4 – wymywanie radu z osadu B4, A2 – wymywanie radu z osadu A2

**Fig. 58.** The influence of the presence of barium ions on radium leaching from sediments A and B types: t – contact time, days, A1 – radium leaching from A1 sediment, B4 – radium leaching from B4 sediment, A2 – radium leaching from A2 sediment

Wyniki badań nie wykazały zmienności stężenia izotopów radu w czasie w roztworze po mieszanii i sedimentacji w przypadku większości badanych osadów dennych. Jedynie w osadzie ze zbiornika Rontok obserwowano niewielką tendencję spadkową stężenia ze wzrostem czasu kontaktu po mieszanii. Jednak efekt ten był niewielki, nie przekraczał bowiem 20–30% wartości początkowej stężenia. Co więcej, dla  $^{228}\text{Ra}$  spadek ten mieścił się w granicach błędu pomiarowego.

Współczynniki wymywania radu z osadów wynosiły dla osadu z kopalni „Chwałowice” 0,04% dla  $^{226}\text{Ra}$  i 0,05% w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ . Dla osadów dennych z osadnika Rontok wartości tych współczynników wynosiły odpowiednio 0,15% w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  i 0,14% dla  $^{228}\text{Ra}$ . Znacznie większe były obliczone współczynniki przechodzenia radu do roztworu dla osadu z osadnika Bojszowy – wynosiły one bowiem około 4% dla  $^{226}\text{Ra}$  i nieco ponad 4% w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ . Dla tego osadu podobne wyniki uzyskano także podczas badań wymywania radu roztworem z zawartością chlorku sodu.

## 6.6. Wymywanie radu z osadów dennych typu A

Drugim z dużych osadników kopalnianych, jakie mają być w niedługim czasie likwidowane, jest zbiornik Rontok przy kopalni „Silesia”. W czasie badań rozkładu radu w tym zbiorniku (Michalik i inni 2000b) zostały pobrane próbki osadów z jego dna. Po zakończeniu pomiarów spektrometrycznych osady te zmieszano, tworząc jedną uśrednioną próbkę, która została użyta do badań nad wymywaniem radu z osadów typu A.

Osady w osadniku Rontok zawierają rad w postaci siarczanu radowo-barowego – siarczan taki, zgodnie z danymi literaturowymi (Niesmiejano 1975) jest bardzo słabo rozpuszczalny. Iloczyn rozpuszczalności  $\text{BaSO}_4$  wynosi jedynie  $1 \cdot 10^{-10}$ , więc teoretycznie proces wtórnego wymywania radu nie powinien zachodzić. Jednak wcześniejsze doniesienia o zbiorniku Rontok (Michałek–Piernik i inni 1994) wskazywały, że proces wymywania radu zachodzi w nim na dużą skalę. Stąd dodatkowym celem autora przy podejmowaniu tych badań była próba potwierdzenia, czy proces taki może rzeczywiście w tym zbiorniku zachodzić.

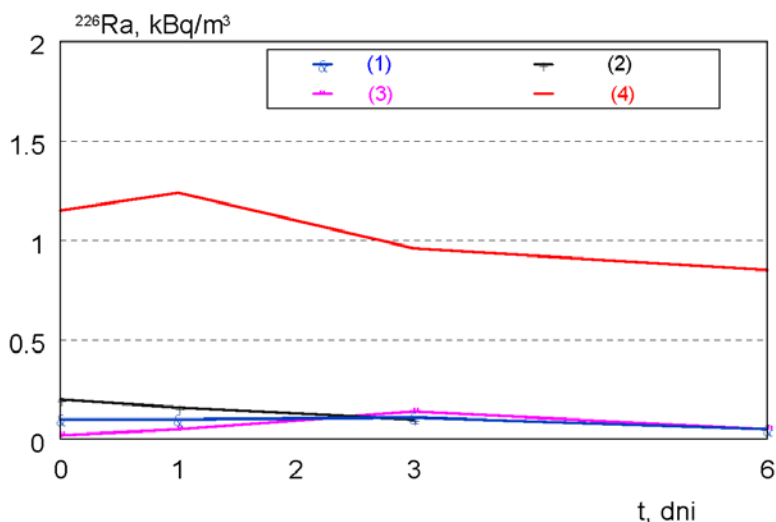
W badaniach nad wymywaniem radu z osadów dennych ze zbiornika Rontok wykorzystano wodę destylowaną, roztwór chlorku sodu, roztwór zawierający jony siarczanowe lub roztwór z jonami baru. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicach 34a i 34b oraz na rysunku 59.

**Tablica 34a.** Wyniki badań wymywalności radu z próbki osadu A2 z osadnika Rontok

| Czas sedimentacji<br>dni | Woda destylowana                        |                                         | Woda + 5 g NaCl                         |                                         |
|--------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                          | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| 0                        | 0,10±0,02                               | 0,06±0,06                               | 0,20±0,02                               | 0,02±0,06                               |
| 1                        | 0,10±0,02                               | 0,11±0,07                               | 0,16±0,02                               | 0,05±0,06                               |
| 2                        | 0,12±0,02                               | 0,11±0,07                               | 0,17±0,02                               | 0,07±0,06                               |
| 3                        | 0,18±0,04                               | 0,16±0,08                               | 0,10±0,02                               | 0,23±0,08                               |
| 6                        | 0,05±0,01                               | 0,10±0,07                               | 0,09±0,02                               | 0,07±0,07                               |

**Tablica 34b.** Wyniki badań wymywalności radu z próbki osadu A2 z osadnika Rontok

| Czas sedimentacji<br>dni | Woda + 5 g NaCl + 1 g $\text{K}_2\text{SO}_4$ |                                         | Woda + 5 g NaCl + 0,5 g $\text{BaCl}_2$ |                                         |
|--------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                          | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup>       | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| 0                        | 0,02±0,01                                     | 0,03±0,06                               | 1,15±0,09                               | 0,51±0,14                               |
| 1                        | 0,05±0,01                                     | 0,02±0,06                               | 1,24±0,10                               | 0,55±0,14                               |
| 2                        | 0,04±0,01                                     | 0,11±0,07                               | 0,97±0,08                               | 0,39±0,11                               |
| 3                        | 0,14±0,02                                     | 0,18±0,08                               | 0,96±0,08                               | 0,42±0,11                               |
| 6                        | 0,05±0,01                                     | 0,11±0,07                               | 0,85±0,07                               | 0,39±0,11                               |



**Rys. 59.** Efekty wymywania radu z osadów dennych typu A: t – czas kontaktu, 1 – oddziaływanie wody destylowanej na osad B1, 2 – oddziaływanie wody z NaCl na osad typu A, 3 – oddziaływanie wody z NaCl i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na osad typu A, 4 – oddziaływanie wody z NaCl i BaCl<sub>2</sub> na osad typu A

**Fig. 59.** Effects of radium leaching from A type bottom sediments: t – contact time, 1 – results of deionised water mixing with A type sediment, 2 – results of saline water mixing with A type sediment, 3 – results of saline water (with sulphate ions) mixing with A type sediment, 4 – results of saline water (with barium ions) mixing with A type sediment

Z wyników przedstawionych na rysunku 59 można wywnioskować, że współczynnik wymywania radu z osadów, zawierających siarczany radowo-barowy był minimalny, szczególnie w przypadkach, gdy roztwór nie zawierał jonów baru. Jednak nawet wtedy nie przekraczał on wartości 0,14% dla <sup>226</sup>Ra i 0,17% w przypadku <sup>228</sup>Ra. Współczynniki wymywania pozostałych roztworów nie przekraczały wartości 0,03% w przypadku <sup>226</sup>Ra i 0,05% dla <sup>228</sup>Ra. Zwraca uwagę fakt, że maksymalne stężenie radu w wodzie po mieszanii i sedimentacji nie przekraczało 1,3 kBq/m<sup>3</sup> – było więc znacznie mniejsze niż średnie stężenie radu w wodach w zbiorniku Rontok (Michalik i inni 2000b). Tym samym wcześniejsze doniesienia o znaczącym wymywaniu radu z osadów dennych przez wody kopalniane nie zostały potwierdzone.

## 6.7. Wymywanie radu ze skał płonnych

Skały płonne, wydobywane podczas robót udostępniających lub eksploatacji węgla, są najczęściej składowane na składowiskach powierzchniowych. Stężenia izotopów radu w skałach płonnych są zazwyczaj znacznie mniejsze, niż w osadach dennych z osadników kopalnianych, jednak niektóre z tych skał ulegają wietrzeniu na powierzchni i zawarty w nich rad może być w ten sposób uwalniany do tzw. wód odciekowych. W przeszłości na składowiska powierzchniowe trafiały też osady dołowe, najczęściej pochodzące z czyszczenia chodników wodnych. Osady takie zawierały czasem znacznie większe stężenia radu niż skały płonne i powodowały lokalne pod-

wyższenia mocy dawki promieniowania gamma. Po przykryciu kolejną warstwą skały płonnej, osady te stawały się częścią składową hałd. Wody opadowe, działające na takie składowiska, mogą powodować również wymywanie radu z osadów.

Jednym z nietypowych rozwiązań problemu zwałowania skał płonnych na powierzchni są „Paciorkowce” przy kopalni „Piast”. Ze skały płonnej usypane zostały kopce, które po zazielenieniu stanowią elementy parku rekreacyjnego. Na terenie tym był badany wpływ zwałowania odpadów kopalnianych na tło promieniowania gamma (Michalik 2002). Dodatkowym elementem skażenia środowiska naturalnego w tym rejonie jest Potok Goławiecki, którym są odprowadzane do Wisły słone wody radowe z kopalni „Ziemowit” (Chałupnik i inni 2000b; 2002).

Autor włączył do zakresu badań wymywanie radu ze skał płonnych, zgromadzonych na tym składowisku. Wyniki badań miały dać odpowiedź na pytanie, w jakim stopniu składowiska powierzchniowe odpadów kopalnianych mogą wpływać na stężenie izotopów radu w wodach gruntowych na danym terenie.

Badania wykonywano w taki sam sposób jak osadów dennych. Użyto w nich wody destylowanej, wody z chlorkiem sodu oraz wody z chlorkiem sodu i siarczanem potasu (jony siarczanowe). Nie stosowano roztworu zawierającego jony baru, gdyż takie wody rzadko występują w środowisku naturalnym. W związku z tym, że w przypadku składowisk nadpoziomowych głównym źródłem wody są deszcze, za najbardziej zbliżone do rzeczywistych należałoby traktować wyniki wymywania za pomocą wody destylowanej.

Wyniki pomiarów wymywania radu ze skał ze składowiska „Paciorkowce” zamieszczono w tablicach 35a i 35b oraz na rysunku 60.

**Tablica 35a.** Wymywanie radu ze skały płonnej kopalni „Piast” (pobranej ze składowiska „Paciorkowce”)

| Czas sedimentacji<br>dni | Woda destylowana                        |                                         | Woda + 5 g NaCl                         |                                         |
|--------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                          | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| 0                        | 0,010±0,008                             | 0,00±0,06                               | 0,208±0,012                             | 0,13±0,07                               |
| 1                        | 0,033±0,018                             | 0,14±0,13                               | 0,223±0,022                             | 0,14±0,07                               |
| 2                        | 0,013±0,008                             | 0,00±0,05                               | 0,178±0,019                             | 0,20±0,07                               |
| 3                        | 0,000±0,008                             | 0,00±0,06                               | 0,223±0,022                             | 0,10±0,06                               |
| 6                        | 0,022±0,009                             | 0,00±0,06                               | 0,201±0,020                             | 0,16±0,06                               |

**Tablica 35b.** Wymywanie radu ze skały płonnej kopalni „Piast” (pobranej ze składowiska „Paciorkowce”)

| Czas sedimentacji<br>dni | Woda + 5 g NaCl + 1 g K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |                                         |
|--------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                          | $^{226}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup>              | $^{228}\text{Ra}$<br>kBq/m <sup>3</sup> |
| 0                        | 0,214±0,012                                          | 0,18±0,07                               |
| 1                        | 0,128±0,012                                          | 0,15±0,07                               |
| 2                        | 0,139±0,016                                          | 0,09±0,06                               |
| 3                        | 0,118±0,014                                          | 0,10±0,06                               |
| 6                        | 0,127±0,015                                          | 0,11±0,06                               |

**Rys. 60.** Porównanie wyników wymywania radu ze skały płonnej i osadów dennych: t – czas, 1 – oddziaływanie wody destylowanej na osad B1, 2 – oddziaływanie wody destylowanej na skałę płonną S1, 3 – oddziaływanie wody z NaCl na skałę płonną S1, 4 – oddziaływanie wody z NaCl i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na skałę płonną S1

**Fig. 60.** Comparison of radium leaching results from waste rocks and bottom sediments: t – contact time, days, 1 – results of deionised water mixing with B1 sediment, 2 – results of deionised water mixing with waste rock (S1), 3 – results of saline water mixing with waste rock (S1), 4 – results of saline water (with sulphate ions) mixing with waste rock

Z wyników zamieszczonych w tablicach i na wykresach (rys. 60) wynika, że przechodzenie radu z fazy stałej do wody destylowanej (deszczówki) jest bardzo ograniczone. Współczynniki wymywania radu wynosiły w tym przypadku 0,4% dla <sup>226</sup>Ra i 0,8% dla <sup>228</sup>Ra. Podkreślić wszakże należy, że są to wartości maksymalne, a w przypadku <sup>228</sup>Ra błędy wyznaczenia tego współczynnika są porównywalne z jego wartością. Dodatkowo stężenia radu w wodach po zakończeniu badań było bardzo małe, nieprzekraczające wartości 0,1 kBq/m<sup>3</sup>, która jest typowa dla wód gruntowych.

Nieco inaczej przedstawia się sytuacja w przypadku wód o podwyższonym zasoleniu – i to zarówno tych zawierających, jak i niezawierających jonów siarczanowych. W tym przypadku maksymalne współczynniki wymywalności radu ze skały płonnej osiągają 2,5% zarówno dla <sup>226</sup>Ra, jak i <sup>228</sup>Ra. Przez to stężenie izotopów radu w wodzie po wymieszaniu osiągało maksymalnie około 0.2 kBq/m<sup>3</sup>. Świadczy to o tym, że w przypadku zwałowisk podziemnych skały płonnej część radu może przechodzić do wód gruntowych, zwłaszcza tych o większym zasoleniu. Nie tłumaczy to jednak występowania w rejonie niektórych składowisk odpadów kopalnianych wód odciekowych o stężeniach radu, zbliżonych do wartości 1 kBq/m<sup>3</sup> (Wysocka i inni 1995). Można sądzić, że występowanie takich wód jest efektem wymywania radu z osadów kopalnianych o podwyższonych stężeniach izotopów radu.

## 6.8. Analiza wyników badań nad wtórnym wymywaniem radu z osadów

W tablicy 36 przedstawiono zbiorcze zestawienie współczynników przechodzenia radu z fazy stałej do ciekłej dla różnego typu osadów, jak również dla różnego typu roztworów. W przypadku osadów typu B z osadnika Bojszowy, które powstały na skutek adsorpcji radu z wód bezbarowych, maksymalne współczynniki wymywania radu zmieniały się w dość szerokim zakresie dla każdego ze stosowanych roztworów. Powody tego mogły być dwojakie. Prawdopodobnie tylko część radu została zaadsorbowana w osadzie dennym, a część była związana z pierwotną naturalną promieniotwórczością zawiesiny. Udział aktywności zaadsorbowanego radu zwiększał się wraz ze wzrostem stężenia radu w osadach, a tylko zaadsorbowana frakcja radu mogła być wymyta z osadów. Z kolei badania prowadzone nad wymywaniem radu z osadów po przeróbce rudy uranowej wykazały (Benes 1990), że ilość radu, jaka może być wymyta z takich osadów, maleje wraz z ich wiekiem. Nie jest wykluczone, że obserwuje się oba te efekty.

Zestawione w tablicy 36 zbiorcze wyniki badań wskazują, że w przypadku, gdy rad był jedynie zaadsorbowany na powierzchni ziaren osadów dennych, tak jak w przypadku osadów typu B, był on stosunkowo łatwo wymywany i mógł przechodzić do wód gruntowych. Mogło to zachodzić na przykład przy zmianie charakteru przepływu, co na pewno wystąpiło po likwidacji i rekultywacji osadnika. Nawet woda destylowana o bardzo małej mineralizacji, zbliżona chemicznie do wody deszczowej, powodowała niekiedy wymywanie, co najmniej kilku procent radu zawartego w takich osadach. Tak więc pozostawienie osadów w osadnikach, w fazie ich rekultywacji, musi być powiązane z zapewnieniem izolacji tych osadników przed infiltracją wód opadowych czy gruntowych. Mogłoby to bowiem prowadzić do pojawienia się zwiększonych stężeń radu w wodach gruntowych w rejonach takich osadników i prowadzić do powiększenia obszaru skażeń. W przypadku osadów typu A natomiast, przewidywane stężenia radu w wodach w rejonie osadników z tymi osadami są znacznie mniejsze. Głównym źródłem zagrożenia, powodowanego przez takie osady, będzie promieniowanie gamma i ewentualna ekshalacja radonu z osadów.

**Tablica 36.** Współczynniki wymywania radu z osadów, %

| Typ osadu                            | Woda destylowana | Woda z NaCl | Woda z NaCl i K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Woda z NaCl i BaCl <sub>2</sub> |
|--------------------------------------|------------------|-------------|----------------------------------------------|---------------------------------|
| Osady typu B (zbiornik Bojszowy)     | 2,8–5,0          | 5,5–7,2     | 1,0–1,3                                      | 6,5–10,0                        |
| Osady typu A (kopalnia „Chwałowice”) | 0,004            | 0,01        | 0,0002                                       | 0,04                            |
| Osady typu A (zbiornik Rontok)       | 0,03             | 0,05        | 0,03                                         | 0,14                            |
| Skała płonna (stawy „Paciorkowce”)   | 0,4              | 2,5         | 2,5                                          | –                               |

Nie jest jednak pewne, jak będą zachowywać się osady obu typów w długim czasie. Na oddziaływanie wód gruntowych czy opadowych nałożyć się może na przykład działanie bakterii, rozkładających siarczany, co prowadzić będzie do uwalniania radu z osadów. Co prawda  $^{228}\text{Ra}$  ma okres połowicznego zaniku jedynie 6 lat i stosunkowo szybko jego stężenie będzie maleć, to jednak okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$  to około 1600 lat i jego aktywność w osadach będzie zanikać bardzo wolno. Tym samym wpływ osadów kopalnianych na środowisko może być widoczny nawet setki lat po likwidacji górnictwa na Górnym Śląsku.

W przypadku skał płonnych na składowiskach nadpoziomowych wody deszczowe nie będą wymywać znaczących ilości radu. Jednakże zastosowanie ich do innych celów, na przykład do wypełniania zagłębień terenu, powstałych na skutek osiadania powierzchni, może prowadzić do niewielkiego wzrostu stężeń radu w wodach gruntowych.

## 6.9. Wnioski dotyczące wymywania radu z osadów

Badania nad wtórnym wymywaniem radu z osadów kopalnianych wykazały, że efekt ten dla osadów, powstałych z wód niezawierających baru (typ B), może być istotnym czynnikiem skażeń środowiska. Uwzględnienie tego efektu może mieć znaczący wpływ na koszty rekultywacji. W związku z tym prawdopodobnie będzie potrzebne opracowanie specjalnych technologii rekultywacji w celu ograniczenia przepływu wód gruntowych oraz prowadzenie monitoringu środowiska po jej zakończeniu.

Dla osadów powstałych z wód barowych (typu A) efekty wymywania radu są niewielkie. Dlatego osady takie, nawet o stosunkowo dużych zawartościach radu, można by pozostawiać w osadnikach, izolując je od wód opadowych oraz uniemożliwiając migrację radonu z osadów. Może to spowodować znaczące obniżenie kosztów prac, a narażenie radiacyjne ludności, zamieszkującej tereny przylegające do osadników kopalnianych, nie zwiększy się. Konieczne jest w takim przypadku utrzymanie środowiska redukcyjnego w otoczeniu osadów, pozostawionych w zrehabilitowanym osadniku. W przeciwnym razie może dojść do rozwoju bakterii, powodujących rozkład barytu z uwolnieniem baru (i radu) do środowiska wodnego. Taki efekt mógłby prowadzić do rozprzestrzeniania skażeń z wodami gruntowymi w sąsiedztwie osadników.

Dotychczasowe wyniki badań wykazują, że problem wtórnego wymywania radu wymaga dalszych badań, w tym także badań *in situ*, w celu lepszego rozpoznania ewentualnej skali zagrożenia radiacyjnego w rejonie likwidowanych osadników. W związku z tym powinno się także prowadzić pomiary ekshalacji radonu z osadów dennych i mocy dawki promieniowania gamma.

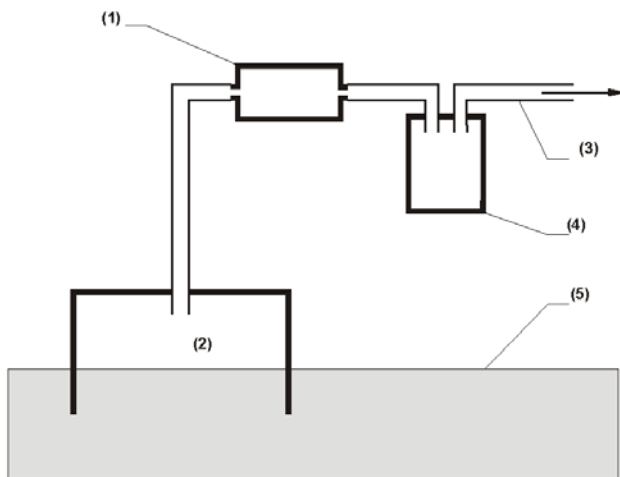
Ważnym wnioskiem, wynikającym z badań prowadzonych przez autora, jest konieczność szczególnie dobrego zaplanowania technologii rekultywacji terenów pogórnicznych, zwłaszcza osadników kopalnianych. Jednym z podstawowych elementów technologii rekultywacji czy zagospodarowania terenu, powinien być aspekt zapobiegania rozprzestrzenianiu się skażeń promieniotwórczych.

Ważne jest zapewnienie izolacji wód gruntowych od wpływu odpadów górniczych, z których naturalne izotopy promieniotwórcze, a szczególnie rad, mogą być wtórnie uwalniane.

#### 6.10. Ekshalacja radonu z osadów dennych likwidowanych osadników

Jednym z problemów, jakie mogą pojawić się podczas rekultywacji osadników, jest wzmożona ekshalacja radonu z pozostawionych w osadnikach osadów dennych. Jeżeli osady charakteryzują się zwiększonymi stężeniami radu, wówczas ekshalacja radonu może mieć znaczący wpływ na sposób i możliwości wykorzystania takiego terenu. Opracowując, na przykład plany zagospodarowania terenów pogórnich trzeba będzie uwzględnić zjawisko zwiększonej ekshalacji.

Znajomość współczynnika ekshalacji radonu z gleby jest pomocna w szacowaniu ryzyka radonowego badanych obszarów. Teoretyczne obliczanie współczynnika ekshalacji radonu z podłoża wymaga znajomości wielu czynników charakteryzujących badany obszar. Szczególnie na terenach górniczych, gdzie struktura warstw powierzchniowych jest często zaburzona, obliczenia teoretyczne prowadzą do grubych błędów. Jest to spowodowane przede wszystkim faktem, że dla zwałów odpadowych mas skalnych lub odpadów pohutniczych o niejednorodnej strukturze, wyznaczenie porowatości (i przepuszczalności) jest niezwykle trudne. Stąd została podjęta przez autora próba opracowania metodyki pomiarów współczynnika ekshalacji w warunkach polowych (Chałupnik, Wysocka 2003a). W celu wykonania pomiarów terenowych skonstruowano komorę kumulacyjną, której schemat przedstawiono na rysunku 61.



**Rys. 61.** Sposób wykonywania pomiaru ekshalacji radonu z gleby: 1 – suszka z silikażelem, 2 – komora akumulacyjna, 3 – pompa, 4 – komora Lucasa, 5 – grunt

**Fig. 61.** The method of measuring the radon exhalation from the ground: 1 – the container with the desiccant, 2 – the accumulation chamber, 3 – a pump, 4 – Lucas cell, 5 – the ground

Jest to cylinder aluminiowy otwarty z jednej strony, z zamontowanymi dwoma zaworami gazowymi typu Swagelock. Podczas pomiarów komorę taką wbija się na głębokość kilku centymetrów w glebę, co zapewnia uszczelnienie i umożliwia gromadzenie się w niej radonu, wydzielającego się z gruntu (fot. 5). Po określonym czasie (od 2,5 do 4 godz.) powietrze z komory przepompowuje się w obieg zamkniętym przez komorę Lucasa, a następnie wykonuje pomiar stężenia radonu.

Podstawę wykonywania pomiarów współczynnika ekshalacji za pomocą omówionego urządzenia stanowi założenie, że czas pomiaru  $t$  jest krótki w porównaniu z czasem półrozpadu  $T_{1/2Rn}$  i dlatego można pominąć poprawkę na rozpad promieniotwórczy:  $t \ll T_{1/2Rn}$ .



**Fot. 5.** Przyrząd do pomiaru radonu PYLON (z komorą Lucasa) oraz pomiar ekshalacji radonu z gleby wewnątrz komory radonowej

**Photo. 5.** PYLON – the instrument for radon measurements and its application for radon exhalation investigations

Pomiar współczynnika ekshalacji wykonuje się w kilku kolejnych etapach:

- naczynie pomiarowe instaluje się w wybranym miejscu na około 3 godz.,
- za pomocą komór Lucasa, wykonuje się pomiar stężenia radonu w powietrzu wewnątrz komory kumulacyjnej i oblicza aktywność radonu w całej jej objętości,
- znając czas trwania ekshalacji i pole powierzchni naczynia pomiarowego oblicza się współczynnik ekshalacji

$$\phi_{Rn} = A_{Rn}/(St)$$

gdzie:

$A_{Rn}$  – aktywność radonu w komorze kumulacyjnej, Bq;

$S$  – powierzchnia ekshalacji (pole przekroju komory kumulacyjnej),  $m^2$ ;

$t$  – czas kumulacji, s.

Do określania stężenia  $^{222}Rn$  w powietrzu jest stosowanych kilka metod. Jedną z nich, stosunkowo prostą, jest metoda komór scyntylacyjnych. Tę metodę zastosowano początkowo do określania współczynników ekshalacji radonu z gleby (Wysocka 2002). Próg wykrywalności radonu w powietrzu dla tej metody wynosi około  $50\text{--}100\text{ Bq/m}^3$ . Limit detekcji dla współczynnika ekshalacji wynosi w tej metodzie około  $1,5\text{ mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ , przy kumulacji radonu w komorze przez 3 godz. W celu poprawy tego limitu, podjęto opracowanie innej metodyki badań ekshalacji radonu, polegającej na wykorzystaniu detektorów z węglem aktywnym (Chałupnik, Wysocka 2003a).

Detektory z węglem aktywnym są powszechnie stosowane w pomiarach przesiewowych (screeningowych), przy badaniu stężeń radonu w mieszkaniach (Wysocka 2002). Niektórzy z badaczy stosują technikę węgla aktywnego także do badań ekshalacji (Cosma i inni 2003; Van Deynse i inni 1999). Odczyt detektorów z węgla aktywnego wykonuje się bądź to za pomocą spektrometrii promieniowania gamma (Kozak i inni 2002), bądź też z wykorzystaniem spektrometrii ciekłoscyntylicyjnej. W pracach własnych zostało zastosowane drugie z wymienionych rozwiązań. Metoda ta zapewnia próg detekcji oznaczania współczynnika ekshalacji radonu z gleby wynoszący  $0,1\text{ mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Metoda określania współczynnika ekshalacji została zastosowana w badaniach dna osadnika kopalnianego (zbiornik Bojszowy), przeznaczonego do rekultywacji (fot. 6). W omawianym osadniku, którego eksploatację zakończono na początku 2002 roku, osady o podwyższonym stężeniu izotopów radu zalegały grubą warstwą na dnie. Maksymalne stężenie  $^{226}Ra$  w tych osadach wynosiło  $2,0\text{ kBq/kg}$ , a  $^{228}Ra$  prawie  $4,0\text{ kBq/kg}$ . Mimo upływu około pół roku od spuszczenia wody z osadnika (pomiaru wykonywano latem 2002 r.), osady denne były nadal nasiąknięte wodą i próby pomiaru stężeń radonu w osadach nie powiodły się. W niektórych partiach osadnika wierzchnia powierzchnia osadów wyschła na tyle, że blisko brzegu możliwy był pomiar ekshalacji radonu.

Współczynnik ekshalacji radonu z gleby w warunkach normalnych według Wilkeninga wynosi  $17\text{ mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (Wilkening i inni 1982). Porstendorfer natomiast (1992) podał, że średni współczynnik ekshalacji z gleby wynosi  $26\text{ mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ . Wyliczając współczynnik ekshalacji, cytowany autor dokonał kilku założeń – współczynnik emanacji  $\varepsilon = 0,1$ , zawartość radu w glebie wynosi  $40\text{ Bq/kg}$ , gęstość gleby  $\rho = 2\cdot 10^3\text{ kg/m}^3$ , a długość dyfuzji  $1,5\text{ m}$ . Z kolei według Colle'a (Colle i inni 1981) współczynnik ekshalacji zmienia się od 2 do  $50\text{ mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .

W przypadku Górnego Śląska większość uzyskanych wyników zawiera się w zakresie od 2 do  $50\text{ mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (Chałupnik, Wysocka 2003a), czyli jest zgodna z zakresem podawanym w doniesieniach literaturowych jako wartości charakterystyczne dla różnych typów gleb w warunkach normalnych. Ekstremalne wartości współczynnika

ekshalacji radonu z gruntu zmierzono w Jaworznie w obszarze występowania wychodni utworów triasowych: odpowiednio 0,4 i 79,4  $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pomiary, wykonane na terenie osadnika Bojszowy, wykazały największe ze zmierzonych na terenie Śląska wartości współczynnika ekshalacji – nawet ponad 200  $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (Chałupnik, Wysocka 2003a). Pomiary prowadzono przy częściowo tylko osuszonym osadniku, co silnie zmniejszało ekshalację radonu. Doprowadziło to do wniosku, że ekshalacja radonu z osadów dennych w osadniku znacząco przekracza maksymalne wartości, zmierzone na obszarach krasowych.

Można także przyjąć, że całkowite wysuszenie osadów spowoduje, że dyfuzja a następnie ekshalacja radonu do atmosfery będą zachodzić ze znacznie grubszej warstwy niż w chwili wykonywania pomiarów. Oznacza to, że współczynniki ekshalacji radonu z wysuszonego osadu mogą być kilkukrotnie większe od aktualnie mierzonych. Nowsze dane, pochodzące z czerwca 2003 roku (Wysocka 2003), potwierdziły te przypuszczenia. W tym czasie osady dennie w zbiorniku Bojszowy wyschły już w stopniu znacznie większym niż w 2002 roku. Powtórne badania wykazały, że w niektórych miejscach osadnika, współczynnik ekshalacji przekraczał nawet 400  $\text{mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Fot. 6.** Dno opróżnionego osadnika kopalnianego – badania ekshalacji radonu

**Photo. 6.** The measurement of radon exhalation from the bottom of sediments in the abandoned settling pond

Należy podkreślić, że czynnik zagrożenia radiacyjnego trzeba brać pod uwagę podczas prac nad ograniczeniami skażeń powierzchni i zapobieganiem przed narażeniem radiacyjnym ludności terenów przyległych. Bardzo ważne jest uwzględnienie tego czynnika w projektowaniu prac rekultywacyjnych osadników kopalnianych. Gdyby w przyszłości teren osadnika Bojszowy był wykorzystywany pod zabudowę, to wzmożona ekshalacja radonu może stanowić zagrożenie radiacyjne dla potencjalnych mieszkańców czy użytkowników budynków, posadowionych na tym terenie.

## WNIOSKI I PODSUMOWANIE

1. W opracowaniu przedstawiono wyniki badań promieniotwórczości naturalnej wód kopalnianych śląskich kopalń węgla, genezy występowania w nich izotopów radu, wpływu tych wód na środowisko oraz metod zapobiegania skażeniom. Wyniki te stanowią efekt badań, prowadzonych przez autora w Laboratorium Radiometrii Głównego Instytutu Górnictwa. Autor pracuje w Laboratorium od ponad 25 lat, a opisane w opracowaniu wyniki monitoringu skażeń środowiska naturalnego, jak i metody ograniczania skażeń, to w dużym stopniu własny wkład autora w badania tych zjawisk.
2. Badania naturalnej promieniotwórczości w kopalniach węgla GZW są prowadzone od ponad 30 lat. W tym czasie opracowano metody monitoringu i kontroli narażenia radiacyjnego górników. Podjęto też kontrolę skażeń środowiska naturalnego, co więcej, opracowano metody ograniczania tych skażeń. Skażenia, spowodowane powstawaniem naturalnych substancji promieniotwórczych (NORM) w przemyśle, niezwiązanym z energetyką jądrową, są w ostatnich latach coraz powszechniej badane na całym świecie – stąd dodatkowy impuls do zebrania i przedstawienia osiągnięć polskiego górnictwa węglowego w tym zakresie.
3. Wody radowe, występujące w kopalniach węgla kamiennego na Śląsku należy traktować jako jedno z zagrożeń naturalnych, powodujących zwiększone narażenie radiacyjne górników. Jednak ich wkład w narażenie radiacyjne załóg górniczych jest dużo mniejszy od dominującego czynnika zagrożenia radiacyjnego, jakim są pochodne radonu. Skażenia wewnętrzne, powodowane przez wody radowe, mogą być tylko przypadkowe ze względu na mineralizację tych wód, która czyni je nieprzydatnymi do picia. Ponadto, wody radowe występują tylko w niektórych wyrobiskach górniczych. Stąd ich znaczenie dla systemu monitoringu narażenia radiacyjnego górników jest związane z możliwością wytrącania się z tych wód osadów o podwyższonej promieniotwórczości, będących źródłem wzmożonego promieniowania gamma.
4. Zachowanie się izotopów radu zarówno w wyrobiskach podziemnych, jak i w środowisku zależy od typu wód dołowych, w jakich one występują. Taką zależność stwierdzono na przykładzie różnic między wodami radowymi typu A (barowo-radowe) i typu B (radowo-siarczanowe). Inny jest stopień wytrącania radu z wód w wyrobiskach podziemnych w zależności od tego, czy towarzyszy mu bar czy też nie. Powoduje to wyraźne różnice stężeń radu w osadach, co wynika ze współstrącania radu z barem z wód typu A. W związku z tym rad z wód typu A pozostaje prawie w całości w wyrobiskach podziemnych śląskich kopalń węgla, natomiast rad występujący w wodach typu B jest odprowadzany do osadników powierzchniowych, a stamtąd do rzek.

5. Pomiary izotopów radu w wodach są prowadzone przez pracowników Laboratorium Radiometrii Głównego Instytutu Górnictwa w kopalniach GZW od początku lat siedemdziesiątych XX w. Pozwoliły one na ustalenie, że maksymalne stężenie  $^{226}\text{Ra}$  w wodach dołowych wynosiło około  $390 \text{ kBq/m}^3$ , a stężenie  $^{228}\text{Ra}$  około  $90 \text{ kBq/m}^3$ . W ostatnich latach stężenie izotopów radu w wodach dopływających do wyrobisk górniczych w różnych kopalniach węgla zmieniało się w bardzo szerokim zakresie – od 0 do  $110 \text{ kBq/m}^3$  dla  $^{226}\text{Ra}$  oraz od 0 do  $70 \text{ kBq/m}^3$  w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ . Obecnie w ponad połowie śląskich kopalń stwierdzono wody, w których stężenie izotopów radu przekraczało  $1,0 \text{ kBq/m}^3$ , czyli wartość, powyżej której wody należy traktować jako wody o podwyższonej promieniotwórczości naturalnej. Największe stężenia zostały zmierzone w wysoko zmineralizowanych wodach typu A, pochodzących z głęboko zalegających warstw wodonośnych (poziomów wydobywczych). Stosunek aktywności  $^{226}\text{Ra}$  do  $^{228}\text{Ra}$  w wodach radowych typu A wynosi średnio około 2:1. Przeciwnie w przypadku wód typu B, w których występowało więcej  $^{228}\text{Ra}$  niż  $^{226}\text{Ra}$ , a średni stosunek aktywności  $^{226}\text{Ra}$ :  $^{228}\text{Ra}$  waha się między 1:2 aż do 1:3. Zmierzone wartości stężeń izotopów radu pozwoliły na stwierdzenie, że wody radowe GZW należą do wód o największych znanych stężeniach radu na świecie.
6. Podstawą badań i monitoringu radu w wodach kopalnianych jest zastosowanie czułych i wiarygodnych metod oznaczania jego izotopów. Wody podziemne to najczęściej solanki, o dużych stężeniach różnych jonów, które czasami utrudniają analizy radu. Autor wniósł swój wkład do rozwoju metod oznaczania radu w wodach kopalnianych jako główny autor metody pomiaru stężenia izotopów radu w wodzie za pomocą techniki ciekłych scyntylatorów. Metoda ta, poprzedzona chemicznym wydzielaniem radu z wód z nośnikiem barowym, pozwala na oznaczanie stężeń radu w wodach, niezależnie od ich mineralizacji. Umożliwia ono jednoczesne oznaczanie  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  i  $^{224}\text{Ra}$  oraz dodatkowo  $^{210}\text{Pb}$ . Metoda uzyskała certyfikat jakości Polskiego Centrum Akredytacji już w 1993 roku, a jej zalety potwierdziły wielokrotnie wykonywane badania porównawcze zarówno krajowe, jak i międzynarodowe. Autor pracy jest także współautorem szybkiej metody oznaczania radu z wykorzystaniem spektrometrii promieniowania alfa.
7. Pierwszym etapem migracji radu z wodami podziemnymi jest proces przechodzenia jego izotopów z fazy stałej do ciekłej, co zachodzi w warstwie wodonośnej. Autor podjął próbę analizy, dlaczego w kopalniach GZW występują dwa typy wód słonych o różnym stosunku stężeń izotopów radu ( $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$ ). Stwierdził, że jest wynikiem przede wszystkim obecności czy też braku jonów baru w wodach podziemnych, dopływających do kopalń. Symulacja zmian stężenia izotopów radu w wodach słonych pozwoliła na wyciągnięcie wniosków, dotyczących dynamicznej równowagi radu między fazą stałą i ciekłą, jak też efektywnego współczynnika adsorpcji dla tego układu. Niektóre z wyników symulacji okazały się nieco zaskakujące, szczególnie czas osiągnięcia równowagi w takim układzie, znacznie przekraczający okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ . Prowadzi to do kon-

kluzji, że procesy radiochemiczne, zachodzące w warstwach wodonośnych, są wyjątkowo powolne. Izotopy radu nie pozostają z fazy ciekłej na stałe, lecz są usuwane z niej na skutek rozpadu promieniotwórczego. Takiego zjawiska nie obserwuje się w przypadku innych, stabilnych pierwiastków, występujących w wodach słonych. Badania procesów adsorpcji i desorpcji radu z wód kopalnianych mogą dostarczyć wartościowych informacji na temat procesów oddziaływania wód na fazę stałą. Wyniki takich badań są wykorzystywane czasami w przypadku wód gruntowych, i wydaje się, że można je wykorzystać także w hydrogeologii kopalnianej.

8. Odmienne niż w wyrobiskach górniczych, przedstawia się sytuacja w przypadku promieniotwórczych skażeń środowiska wokół kopalń. Podstawowe źródło skażeń stanowią wody słone o podwyższonej zawartości radu, zrzucane do cieków powierzchniowych. Dodatkowym źródłem skażeń jest niekiedy lokowanie na powierzchni stałych odpadów z podwyższoną zawartością naturalnych izotopów promieniotwórczych. Prowadzony jest periodycznie bilans radu, odprowadzanego z wodami kopalnianymi do środowiska. W 2002 roku bilans radu w rzekach Górnego Śląska wykazał, że całkowita aktywność izotopów radu w wodach zrzutowych z kopalń to prawie 380 MBq/dobę, w tym około 120 MBq/dobę to  $^{226}\text{Ra}$  oraz 260 MBq/dobę to  $^{228}\text{Ra}$ . Bilans wykazał też, że skażenia rzek w dorzeczu Odry są bardzo niewielkie, w zasadzie pomijalnie małe. Inaczej przedstawia się sytuacja w dorzeczu Wisły. Skażenia promieniotwórcze obserwuje się przede wszystkim w tej rzece i w niektórych jej małych dopływach. Główną przyczyną tego stanu jest odprowadzanie wód radowych z kopalń „Piast” i „Ziemowit”.
9. Oszacowana została także całkowita aktywność izotopów radu, jaka pozostaje w wyrobiskach podziemnych w efekcie wytrącania się osadów o podwyższonej promieniotwórczości. Powstają one w następstwie przypadkowego mieszania się wód radowych z innymi wodami dołowymi o różnym składzie chemicznym lub też w wyniku oczyszczania wód z radu w wyrobiskach podziemnych. W ostatnim okresie prawie 80%  $^{226}\text{Ra}$  i 60%  $^{228}\text{Ra}$  pozostawało pod ziemią z ponad 700 MBq każdego z tych izotopów, dopływających dziennie do wyrobisk podziemnych kopalń węgla. Duże znaczenie miało rozpoczęcie oczyszczania wód z radu w kopalni „Piast”, które doprowadziło do zmniejszenia ładunku radu, odprowadzanego z kopalni węgla do środowiska. Tylko to przedsięwzięcie spowodowało, że sumaryczny bilans radu w wodach zrzutowych zmalał o około 150 MBq/dobę, w tym o prawie 60 MBq/dobę w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  i około 90 MBq/dobę w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ . Oczyszczanie wód kopalnianych z radu okazało się efektywnym sposobem ograniczania skażeń środowiska naturalnego.

10. Badania skażeń naturalnymi izotopami promieniotwórczymi środowiska wokół kopalń wykazały, że znaczne ilości radu zostały w latach ubiegłych zdeponowane w środowisku naturalnym, co może stanowić w przyszłości zagrożenie dla ludności Śląska. Obecnie przemysł węglowy zmniejsza wydobywanie i są zamykane kolejne kopalnie. Pozostają po nich osadniki powierzchniowe, w których są nagromadzone nieraz bardzo duże ilości osadów o podwyższonej promieniotwórczości. Problem wtórnego wymywania radu z takich osadów jest zjawiskiem słabo rozpoznanym, a może mieć ono duży wpływ na skażenia wód gruntowych w sąsiedztwie likwidowanych osadników. Ze względu na długi okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ , efekt ten może występować w bardzo długim czasie. Z tego powodu wydaje się bardzo istotne, dla osadów o podwyższonej zawartości izotopów radu, określenie znaczenia i natężenia tego procesu w niedalekiej przyszłości.
11. Zachowanie się radu w środowisku naturalnym zależy przede wszystkim od obecności lub braku w wodach dołowych baru. Różnice te pokazano na przykładzie dwóch największych osadników wód dołowych na Śląsku. Są to osadnik Bojszowy, do którego były odprowadzane wody typu B z kopalni „Piaśń” i „Czechczt” oraz osadnik Rontok Duży, do którego trafiają wody radowe typu A z kopalni „Silesia”. Wyniki bilansu radu w tych dwóch osadnikach powierzchniowych wykazały różne tendencje zachowania, jakim podlega rad w takich przypadkach. Wody z obu osadników trafiały do Wisły, jednak stopień osadzania się radu w osadniku Rontok był znacznie większy ( $\cong 40\%$ ) niż w osadniku Bojszowy – tylko około 7%. Osady denne z obu osadników różnią się nie tylko stężeniem izotopów radu (do 50 kBq/kg w osadniku Rontok; 2 kBq/kg w osadniku Bojszowy), ale także postacią chemiczną i stopniem związania radu.
12. Badania nad wtórnym wymywaniem radu z osadów kopalnianych wykazały, że wymywanie dla osadów, powstałych z wód niezawierających baru (typu B), może być istotnym czynnikiem skażeń środowiska. Zjawisko takie może wystąpić na przykład w sąsiedztwie osadnika Bojszowy, którego likwidację właśnie rozpoczęto i w otoczeniu którego może wystąpić zanieczyszczenie wód gruntowych radem. Dla osadów powstałych z wód barowych (typu A) efekty wtórnego wymywania radu są niewielkie. Dotyczy to na przykład osadnika Rontok, w którym na dnie zalegają duże ilości osadów o dużym stężeniu izotopów radu. Pomimo to możliwość skażenia wód gruntowych radem w rejonie tego osadnika jest minimalna, właśnie ze względu na postać chemiczną, w jakiej rad w osadniku tym występuje. Jest to bowiem nierozpuszczalny siarczan baru wraz z siarczanem radu. Badania nad wymywaniem radu z osadów dennych prowadzą do konkluzji, że w technologiach rekultywacji terenów pogórnich, zwłaszcza osadników kopalnianych, musi być uwzględniany ten problem. Jedną z podstawowych zasad prowadzenia rekultywacji czy zagospodarowania terenu, powinno być dążenie do zapobiegania rozprzestrzenianiu się skażeń promieniotwórczych. Szczególnie ważne jest zapewnienie izolacji wód gruntowych od wpływu odpadów górniczych, z których naturalne izotopy promieniotwórcze, a szczególnie rad, mogą być wtórnie uwalniane.

13. Stwierdzono, że wody kopalniane, odprowadzane na powierzchnię, są często znaczącym źródłem skażeń środowiska wokół kopalń, szczególnie wówczas, gdy na skutek wytrącania radu lub jego adsorpcji powstają w środowisku osady o zwiększonej zawartości izotopów radu. Jedną z metod zapobiegania skażeniom promieniotwórczym środowiska jest oczyszczanie wód kopalnianych z radu bezpośrednio w wyrobiskach podziemnych. Prace nad metodami oczyszczania wód kopalnianych z radu są prowadzone w Laboratorium Radiometrii od końca lat osiemdziesiątych XX w. Wdrożenie w skali przemysłowej metod oczyszczania wód typu A i B pozwoliło na znaczące ograniczenie całkowitej aktywności izotopów radu, odprowadzanych z wodami kopalnianymi na powierzchnię.
14. Badania nad opracowaniem technologii ograniczania skażeń powierzchni, głównie przez oczyszczanie wód dołowych z radu, podjęte w Laboratorium Radiometrii GIG, początkowo koncentrowały się na oczyszczaniu wód radowo-barowych (typu A). Znaczące efekty przyniosło oczyszczanie tych wód z zastosowaniem gipsów odpadowych, a także wykorzystaniem warunków naturalnych. Metoda oczyszczania wód radowych typu A została wdrożona w dwóch kopalniach węgla. Uzyskano znaczące zmniejszenie stężenia radu w wodach odprowadzanych na powierzchnię, poniżej  $0,7 \text{ kBq/m}^3$ . W wyniku tego całkowita ilość radu odprowadzanego z kopalń z wodami radowymi typu A uległa znacznemu zmniejszeniu. Trzeba jednak podkreślić, że nastąpiło to zarówno w wyniku oczyszczania wód radowych, jak i wyniku zmniejszenia ogólnych dopływów wód do kopalń.
15. Prowadzono również prace nad oczyszczaniem wód kopalnianych typu B z radu. Autor, który brał udział w tych pracach, jest współautorem patentu na technologię oczyszczania wód z radu, a od połowy lat dziewięćdziesiątych XX w. są one prowadzone pod jego kierunkiem. Nadzorował w tym okresie wdrożenie metody oczyszczania na poziomie 650 m w kopalni „Piast”, a obecnie nadzoruje wdrożenie metody w kopalni „Ziemowit”. Oczyszczanie wód w kopalni „Piast” spowodowało znaczące zmiany w stężeniach i ładunku izotopów radu w wodach, odprowadzanych do osadnika Bojszowy, a stamtąd przez Gostynkę do Wisły. Na wylocie ze zbiornika można było zaobserwować, już po miesiącu od rozpoczęcia oczyszczania, około 50% zmniejszenie się stężeń izotopów radu w wodach zrzucanych do Gostynki. Tendencja ta okazała się trwała, mimo pewnych problemów ze stabilnością funkcjonowania stacji oczyszczania. Po ustabilizowaniu się pracy stacji ładunek izotopów radu, odprowadzanych przez kopalnię „Piast” do zbiornika Bojszowy zmniejszył się o około 65%. Jest to bardzo wyraźny efekt ekologiczny wdrożenia metody. Ładunek radu odprowadzanego do środowiska naturalnego z kopalni „Piast” zmniejszył się o około  $60 \text{ MBq/dobę}$  w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  oraz o około  $90 \text{ MBq/dobę}$  w przypadku  $^{228}\text{Ra}$ . Łącznie zmniejszenie ładunku obu izotopów odprowadzanych do osadnika Bojszowy wyniosło w przybliżeniu  $150 \text{ MBq}$  dziennie.

Rozwiązanie problemu oczyszczania wód z radu i opracowanie technologii usuwania radu zostało wysoko ocenione, Autorzy uzyskali między innymi nagrodę Ministra Środowiska w 2000 roku.

16. Jednym z powodów wdrożenia metody oczyszczania wód kopalnianych z radu w kopalni „Piaś”, jak i rozpoczęcia prac nad oczyszczaniem wód w kopalni „Ziemowit”, były plany budowy zakładu odsalania wód z tych kopalń. Autor podjął próbę analizy stopnia skażenia radem, jaki może występować w produktach tego procesu. Analiza taka została wykonana na podstawie wyników badań w instalacji odsalania przy kopalni „Dębieńsko”. W pewnych punktach tej instalacji gromadziły się osady o znacznie podwyższonej promieniotwórczości, co prowadziło do zwiększenia mocy dawki promieniowania gamma. W efekcie mogłoby to spowodować przekroczenie dopuszczalnego limit równoważnej dawki rocznej dla pracowników takiego zakładu. Analiza wykazała, jaka mogłaby być zawartość radu w produktach i odpadach procesu odsalania wód dołowych kopalń „Ziemowit” i „Piaś”. Została ona wykonana dla wariantów bez oczyszczania i z oczyszczaniem wód z radu. Przy prowadzonym oczyszczaniu wód z radu, jego stężenie w produktach procesu odsalania umożliwiałoby ich gospodarcze wykorzystanie. Bez oczyszczania wód, zawartość jego izotopów w niektórych produktach procesu odsalania byłaby znacząco zwiększona. Analiza ta stanowi dodatkowy argument, wskazujący na potrzebę oczyszczania wód kopalnianych z radu.

\*\*\*

W opracowaniu opisano zachowanie się radu, obecnego w wodach słonych kopalń węgla na Górnym Śląsku. Osiągnięcie założonych celów i zgromadzone wyniki badań pozwalają na stwierdzenie, że:

- Na Górnym Śląsku występują dwa główne źródła promieniotwórczych skażeń środowiska naturalnego związane z górnictwem: radonośne wody odprowadzane na powierzchnię z kopalń węgla kamiennego oraz odpady stałe o podwyższonej promieniotwórczości, lokowane na składowiskach powierzchniowych.
- Górnictwo węgla kamiennego powoduje znaczący wzrost naturalnego tła promieniowania w środowisku naturalnym. Przyczyną skażeń jest przede wszystkim odprowadzanie do cieków powierzchniowych wód kopalnianych o podwyższonej promieniotwórczości. Zjawisko takie występuje nie tylko na terenie GZW, ale także w innych krajach, na przykład w Niemczech w Zagłębiu Ruhry.
- Na terenie GZW rocznie około 40 GBq radu  $^{226}\text{Ra}$  i około 80 GBq radu  $^{228}\text{Ra}$  jest odprowadzane wraz z wodami kopalnianymi do środowiska naturalnego.
- W wyniku działań prewencyjnych, prowadzonych w niektórych śląskich kopalniach sytuacja uległa znacznej poprawie. Na większości terenów przyległych do kopalń stężenia naturalnych substancji promieniotwórczych nie różnią się od wartości przeciętnie spotykanych w środowisku naturalnym. Oczyszczanie wód dołowych z radu, a podjęte szczególnie w kopalniach „Ziemowit” i „Piaś”, pozwoli w niedalekiej przyszłości na prawie całkowite rozwiązanie tego problemu.

- Na podstawie danych uzyskiwanych z monitoringu skażeń promieniotwórczych środowiska można wskazać optymalne sposoby prowadzenia metod rekultywacji terenów skażonych. Dotyczy to w szczególności małych cieków powierzchniowych, osadników kopalnianych i ich bezpośredniego sąsiedztwa. Ma to bardzo duże znaczenie w związku z likwidacją niektórych kopalń.
- Dopracowania wymagają nie zawsze spójne i jednoznaczne uregulowania prawne, dotyczące problemów związanych z promieniotwórczymi skażeniami środowiska naturalnego.

## LITERATURA

1. Asikainen M., 1981: *Radium content and the Ra-226/Ra-228 activity ratio in groundwater from bedrock*. Geochemica and Cosmochemica Acta vol. 45.
2. Averill D.W., 1984: *Removal of Radium-226 from Uranium Mining Effluents*. Rep. EPS-3/HA/3, Environmental Protection Service, Environment Canada, Ottawa.
3. Baza Danych, 2002: *Baza danych radiometrycznych Laboratorium Radiometrii*. Katowice, Główny Instytut Górnictwa (niepublikowane).
4. Benes P., 1990: *Radium in continental surface water*. Technical Report "The environmental behaviour of radium", STI/DOC/10/310. Vienna, IAEA.
5. Blackburn R., Al-Masri M.S., 1993: *Determination of  $^{222}\text{Rn}$  and  $^{226}\text{Ra}$  in water samples by Cerenkov counting*. Analyst vol. 118.
6. Bogoiavlenski L.N., 1928: *Uchta radium deposit*. Doklady of Academy of Sciences USSR, Series A vol. 14/15 (po rosyjsku).
7. Borycz J. i inni, 1998: *Usuwanie radu z wód typu B w KWK „Piast”, wdrażanie systemu oczyszczania dołowego*. Materiały konferencji „Górnictwo a promieniowanie ‘98”. Prace Naukowe GIG, Seria Konferencje nr 22.
8. Brajnik D. i inni, 1985: *Technologically enhanced levels of natural radioactivity studied by gamma-ray spectrometry*. Proc. of International Conference Low Radioactivities '85. Bratislava, Veda.
9. BSiPG, 1995: *Dokumentacja nr 35081 pt. Projekt techniczny. System oczyszczania wód dołowych z radu na poz. 650. Części: mechaniczna, górnicza, elektryczna*. Kraków, Biuro Studiów i Projektów Górniczych (niepublikowana).
10. Burnett W.C., Tai W.C., 1992: *Determination of radium in natural waters by alpha liquid scintillation*. Analytical Chemistry vol. 64.
11. Centeno L. i inni, 2001: *Radium-226 in coal-mine effluent, Perry County, Ohio*. Proc. of Annual Meeting of Geological Society of America, Boston.
12. Chałupnik S., 1996: *Liquid scintillation counting as a calibration method for PAEC monitors*. International Conference: Technologically enhanced natural radiation caused by non-uranium mining, Szczyrk
13. Chałupnik S. i inni, 1994: *Determining radium in water: comparison of methods*. Advances in Liquid Scintillation Conference, Glasgow, Radiocarbon, Tucson.
14. Chałupnik S., 2000: *Re-entry of radium into the water from deposits with enhanced radium concentration*. 2<sup>nd</sup> Dresden Symposium on Radiation Protection: New Aspect of Radiation Measurements, Dosimetry and Spectroscopy. Dresden.
15. Chałupnik S., 2002a: *Bilans radu w rzekach Górnego Śląska*. Praca statutowa. Katowice, GIG (niepublikowana).
16. Chałupnik S., 2002b: *Purification of mine water of radium*. IAEA-Tecdoc-1271, Vienna.
17. Chałupnik S., 2004a: *Transfer izotopów radu z wodami kopalnianymi*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 2.
18. Chałupnik S., 2004b: *Wyniki badań wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 3.
19. Chałupnik S., 2004c: *Radium behaviour in desalination processes of mine water*. NORM IV Conference. Katowice, GIG.
20. Chałupnik S., 2005a: *Zachowanie się radu w procesach odsalania wód kopalnianych*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 2.
21. Chałupnik S., 2005b: *Impact of radium-bearing mine waters on the natural environment*. 7<sup>th</sup> International Symposium on the Natural Radiation Environment. Special issue of Journal of the Environmental Radioactivity, Elsevier.

22. Chałupnik S., Cichy T., 2003: *Koncepcja oczyszczania wód typu B z radu przy użyciu sorbentu RA2 w postaci ciekłej*. Zgłoszenie patentowe GIG.
23. Chałupnik S. i inni, 1987: *Short-living radioisotopes from uranium series in coal mine atmosphere*. 4<sup>th</sup> Working Meeting Isotopes in Nature, Proceedings, Part II. Leipzig.
24. Chałupnik S. et al., 1996a: *Results of intercomparison measurements in radiometric laboratory with implemented quality assurance system*. Nukleonika vol. 40, No 4.
25. Chałupnik S. i inni, 1996b: *Technologia oczyszczania wód radowych typu B w KWK Piast*. Dokumentacja pracy dla KWK Piast. Katowice, GIG (niepublikowane).
26. Chałupnik S. i inni, 1997: *Skażenia środowiska naturalnego w rejonie osadnika Bojszowy*. Dokumentacja pracy dla KWK Piast. Katowice, GIG (niepublikowane).
27. Chałupnik S. i inni, 1998a: *Oczyszczanie wód kopalnianych z radu*. Materiały konferencji „Górnictwo a promieniowanie ‘98”. Prace Naukowe GIG, Seria Konferencje nr 22.
28. Chałupnik S. i inni, 1998b: *Proces powstawania promieniotwórczych osadów w polskich kopalniach węgla i w środowisku naturalnym*. Materiały konferencji „Górnictwo a promieniowanie ‘98”. Prace Naukowe GIG, Seria Konferencje nr 22.
29. Chałupnik S. i inni, 1998c: *Wyniki badań skażeń promieniotwórczych potoku Goławieckiego*. Dokumentacja pracy dla KWK Piast. Katowice, GIG (niepublikowane).
30. Chałupnik S. i inni, 2000a: *Contamination of settling ponds and rivers as a result of discharge of radium-bearing waters from Polish coal mines*. Journal of Environmental Radioactivity 2000.
31. Chałupnik S. i inni, 2000b: *Radiation protection in Polish coal mines – system of monitoring and control of the hazard*. SARPA 2000 – South African Radiation Protection Association Congress.
32. Chałupnik S. i inni, 2002: *Sposób oczyszczania wód radowych w KWK Ziemowit*. Dokumentacja pracy dla KWK Ziemowit. Katowice, GIG (niepublikowane).
33. Chałupnik S., Kies A., 2005: *Application of a portable LS counter for measurements of radon progeny in air*. 7<sup>th</sup> International Symposium on the Natural Radiation Environment. Special issue of Journal of the Environmental Radioactivity, Elsevier.
34. Chałupnik S., Lebecka J., 1990a: *A Method of Determination of Pb-210 by Liquid Scintillation Technique*. 14<sup>th</sup> Europhysics Conference on Nuclear Physics, Bratislava.
35. Chałupnik S., Lebecka J., 1990b: *Determination of radium isotopes in liquids by means of quantulus liquid scintillation spectrometer*. 14<sup>th</sup> Europhysics Conference on Nuclear Physics, Bratislava.
36. Chałupnik S., Lebecka J., 1991: *Behaviour of Radium in Utilization of Brines from Coal Mines*. 5<sup>th</sup> Meeting on Nuclear Analytical Methods, Dresden.
37. Chałupnik S., Lebecka J., 1993: *Determination of <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra and <sup>224</sup>Ra in water and aqueous solutions by liquid scintillation counting*. Liquid Scintillation Conference, Radiocarbon.
38. Chałupnik S., Mielnikow A., 2001: *Quality assurance in radium measurements: long term experience with the liquid scintillation spectrometry*. LSC 2001 Conference, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Radiocarbon, Tucson, Arizona, USA.
39. Chałupnik S., Mielnikow A., Skubacz K., 2001: *Fast method of <sup>226</sup>Ra measurement by means of alpha spectrometry and its comparison with liquid scintillation spectrometry*. LSC 2001 Conference, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Radiocarbon, Tucson, Arizona, USA.
40. Chałupnik S., Molenda E., 2002: *Oczyszczanie wód kopalnianych z radu – podziemna instalacja oczyszczania wód w KWK Piast*. Aura, Marzec.
41. Chałupnik S., Wysocka M., 1996: *Wyniki badań nad oczyszczaniem wód dołowych KWK Czeczott z radu*. Dokumentacja wewnętrzna GIG, Katowice.

42. Chałupnik S., Wysocka M., 1999: *Wstępne wyniki oczyszczania wód dołowych z radu w KWK Piast, efekty I etapu wdrożenia*. Dokumentacja GIG, Katowice (niepublikowane).
43. Chałupnik S., Wysocka M., 2000a: *Purification of radium-bearing waters in underground coal mine – a year of the experience*. 2<sup>nd</sup> Dresden Symposium on Radiation Protection: New Aspect of Radiation Measurements. Dosimetry and Spectrometry, Dresden.
44. Chałupnik S., Wysocka M., 2000b: *Removal of radium from mine waters – the experience from the coal mine*. 7<sup>th</sup> International Mine Water Association Congress: Mine Water and the Environment.
45. Chałupnik S., Wysocka M., 2003a: *Opracowanie metody pomiaru ekshalacji radonu z gruntu i wstępne wyniki badań*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 3.
46. Chałupnik S., Wysocka M., 2003b: *Wpływ odprowadzania wód radowych z kopalń na środowisko naturalne*. Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko nr 2.
47. Chałupnik S., Wysocka M., Molenda E., 2000: *Oczyszczanie wód kopalnianych z radu – podziemna stacja oczyszczania w KWK Piast*. VII Konferencja nt. Problemy geologii w ekologii i górnictwie podziemnym. Prace Naukowe GIG, Seria Konferencje nr 35.
48. CLOR 1990: Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej. Pismo nr CLOR-Z-V/A-3194/292/640/90 do Wydziału Ochrony Zdrowia UW w Katowicach.
49. Colle R., Rubin R.J., Knab L.I., Hutchins T.M.R., 1981: *Radon transport through and exhalation from building materials*. National Bureau of Standards Technical Note 1139 (National Technical Information Service, Springfield, Virginia).
50. Cosma C. et al., 2003: *Simultaneous measurement of radon and toron exhalation rate from soil and building materials*. ENOR III Conference, Dresden, Sarad GmbH.
51. Cowart J.B., 1981: *Uranium isotopes and Ra-226 content in the deep groundwater of the tri-state region, USA*. Journal of Hydrology vol. 54.
52. Currie L.A., 1968: *Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry*. Analytical Chemistry vol. 40(3).
53. Davidson M.R., Dickson B.L., 1986: *A porous flow model for steady-state transport of radium in groundwater*. Water Research Journal vol. 22.
54. de Jezus A.S.M., 1984: *Behaviour of Radium In Waterways and Aquifers*. IAEA Tecdoc 310, Vienna.
55. Dickson B.L., 1966: *Evaluation of the Radioactive Anomalies Using Radium Isotopes in Groundwaters*. J. of Geochemical Exploration vol. 19.
56. Dickson B.L., 1985: *Radium isotopes in saline seepages, South-Western Yilgarn, Western Australia*. Geochimica and Cosmochemica Acta vol. 49.
57. Dickson B.L., 1990: *Radium in groundwater*. Technical Report "The environmental behaviour of radium", STI/DOC/10/310. Vienna, IAEA.
58. PN/EN-45000:1993 Ogólne kryteria działalności laboratoriów badawczych.
59. PN/EN ISO-IEC 17025:2005 Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących.
60. Ericsson B., Hallmans B., 1994: *Treatment and disposal of saline wastewater from coal mines in Poland*. Desalination vol. 98.
61. Fernandes H.M., Franklin M.R., 2002: *Amid mine drainage as an important mechanism of natural radiation enhancement in mining areas*. IAEA-Tecdoc-1271, Vienna.
62. Frissel M.J., Koster H.W., 1990: *Radium in soil*. Technical Report "The environmental behaviour of radium", STI/DOC/10/310. Vienna, IAEA.
63. Frissel M.J., Reiniger P., 1974: *Simulation of accumulation and leaching in soils*. PUDOC, Wageningen, Netherlands.
64. Gafvert T., Sidhu R., 2003: *Radium in formation waters from oil fields in Norway*. Int. Conference ENOR III, Dresden 2003.

65. Gans I. et al., 1981: *Radium in waste water from coal mines and other sources in FRG*. Second Symposium on Natural Radiation Environment, Bombay, India.
66. Gascoyne M., 1989: *High levels of uranium and radium in ground waters at Canada's Underground Research Laboratory, Lac du Bonnet, Manitoba, Canada*. Applied Geochemistry vol. 4.
67. Ghose S., 2002: *The release of radium from scales produced in the North Sea oil fields*. 7<sup>th</sup> Int. Symposium "Natural Radiation Environment" NRE-VII, Rodos 2002.
68. Goldin A.S., 1961: *Preparation of thin radium samples for alpha spectrometry*. Analytical Chemistry vol. 33.
69. Gott G.B., Hill J.W., 1953: *Radioactivity in some oil fields of southeastern Kansas*. U.S. Geological Survey Bulletin, 988E.
70. Gucalo L.K., 1964: *O niektórych zakonomiarnostiach raspredielenija radia w podziemnych wodach sredniej czasti Dnieprowsko-Donieckoj Wpadliny*. Geochemija vol. 12.
71. Hajduga E. i inni, 1995: *Metoda postępowania z osadami radowymi z osadnika powierzchniowego KWK Wesola*. Raport SITG Katowice (niepublikowany).
72. Hammond D.E. i inni, 1988: *The kinetics of radioisotope exchange between brine and rock in a geothermal system*. J. of Geophysical Research vol. 93.
73. Herczeg A.L. et al., 1988: *Uranium and radium mobility in ground waters and brines within the Delaware Basin, southeastern New Mexico*. J. of Chemical Geology vol. 72.
74. Holub R.F., Lebecka J., Skubacz K., Chałupnik S., 1995: *Dust samplers as means of measuring long and short lived radon progeny in mines*. International Symposium on the Natural Radiation Environment, Canada.
75. Huck P.M., Anderson W.B., Andrews R.C., 1984: *A new process for radium-226 removal from uranium mining effluents*. Proc. 5<sup>th</sup> Annual Conf. International Nuclear Canadian Society, Saskatoon, Saskatchewan.
76. Huikuri P., Salonen L., Raff O., 1998: *Removal of natural radionuclides from drinking water by point of entry reverse osmosis*. Desalination vol. 119.
77. Humphreys C.L., 1987: *Factors controlling uranium and radium isotopic distributions in groundwaters of the west-central Florida phosphate district*. W: Radon, Radium and other Radioactivity in Groundwaters, ed. Graves B., Lewis Publishers.
78. Hynes T.P. et al., 1985: *Effluent treatment at a high grade uranium ore*. Annual Conference of the Canadian Society for Civil Engineering, Saskatoon, Canada.
79. International Atomic Energy Agency, 1976: *Management of Wastes from the Mining and Milling of Uranium and Thorium Ores – A Code of Practice and Guide to the Code*. Safety Series No. 44. Vienna, IAEA.
80. Iordanidis A., 2002: *Geochemical aspects of Amynteon lignites, Northern Greece*. Fuel vol. 81.
81. ITB 234, 1995: *Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych*. Instrukcja nr 234/95 Instytutu Techniki Budowlanej, Warszawa.
82. Itzhokovitch I.J., Ritcey G.M., 1977: *Removal of Radionuclides from Process Streams – A Survey*, Rep. CANMET-79-21. Canada Centre for Mineral and Energy Technology, Ottawa.
83. Jerez Vegueria S.F. et al., 2002: *Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from "Bacia de Campos" oil-field offshore platforms, Brazil*. Journal of Environmental Radioactivity vol. 62.
84. Jureczko J. i inni, 1974: *Radiochemiczne badania wód dołowych i osadu z przekopu Markłowieckiego na poz. 600 m KWK Marcel w Radlinie*. Dokumentacja nr DNU 26/74. Katowice, GIG (niepublikowana).

85. Khademi A., Alemi A.A., Nasserli A., 1980: *Transfer of radium of soil to plants in an area of high natural radioactivity in Ramsar, Iran*. Proc. of Conf. on Natural Radiation Environment III, USDOE Report CONF-780422, Bethesda, Maryland.
86. Kipko E.Y. et al., 1994: *Environmental Projection during mining of diamond deposits of Yakutiya*. Proc. of 5<sup>th</sup> Int. Mine Water Congress, Quorn Repro Ltd., Loughgorough, England.
87. Klessa D., 2001: *Availabilities of radionuclides and non-radiological contaminants in sediments*. Mine Water and the Environment. Katowice, Uniwersytet Śląski.
88. Kolb W.A., Wojcik M., 1984: *Enhanced radioactivity due to natural oil and gas production*. Proc. of 6<sup>th</sup> International IEPA Congress.
89. Koschinsky A. et al., 2002: *Geochemistry of diffuse low-temperature hydrothermal fluids in the North Fiji Basin*. *Geochemica et Cosmochemica Acta* vol. 66, no. 8.
90. Koster H.W. et al., 1992: <sup>210</sup>Po, <sup>210</sup>Pb, <sup>226</sup>Ra in Aquatic Ecosystems and Polders, *Anthropogenic Sources, Distribution and Enhanced Radiation Doses in the Netherlands*. The Natural Radiation Environment, Nuclear Technology Publishing vol. 45, no. 1-4.
91. Kotas A., 1982: *Zarys budowy geologicznej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. Materiały LVI Konferencji Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Sosnowiec.
92. Kozak K. i inni: *Zastosowanie węgla aktywnych do pomiaru stężenia radonu w powietrzu glebowym*. Raport Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie (niepublikowane).
93. 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.
94. Krishnaswami S. et al., 1982a: *Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwater*. *Water Resources Research* vol. 18.
95. Krishnaswami S., Turekian K.K., 1982b: *U-238, Ra-226 and Pb-210 in some vent waters of the Galapagos spreading center*. *Geophysical Research Letters* vol. 9.
96. Księga Jakości, 1992: *Księga Jakości Laboratorium Radiometrii*. Pierwsze wydanie z późniejszymi zmianami. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
97. Księga Procedur, 1992: *Księga Procedur Laboratorium Radiometrii*. Pierwsze wydanie z późniejszymi zmianami. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
98. Langmuir D., Riese A.C., 1985: *The thermodynamic properties of radium*. *Geochemical and Cosmochemical Acta* vol. 49.
99. Lebecka J. i inni, 1983: *Wyniki badań skażeń wokół osadników kopalnianych na terenie GZW*. Dokumentacja wewnętrzna. Katowice, GIG (niepublikowana).
100. Lebecka J. i inni, 1985a: *Badania skażeń powierzchni przez wody radowe w rejonie Rowu Chwałowickiego*. Dokumentacja wewnętrzna. Katowice, GIG (niepublikowana).
101. Lebecka J. i inni, 1985b: *Wyniki badań skażeń wokół osadnika wód dołowych KWK Jan-kowice*. Dokumentacja wewnętrzna. Katowice, GIG (niepublikowana).
102. Lebecka J. i inni, 1989: *Wyniki badań osadów radowych w kolektorze wód słonych Olza*. Dokumentacja wewnętrzna. Katowice, GIG (niepublikowana).
103. Lebecka J. i inni, 1990: *Metoda i technologia oczyszczania z radu wód typu A w KWK Krupiński*. Dokumentacja wewnętrzna. Katowice, GIG (niepublikowana).
104. Lebecka J. i inni, 1991: *Skażenia promieniotwórcze na Górnym Śląsku powodowane przez wody kopalniane i wytrącające się z nich osady*. *Wiadomości Górnicze* nr 6.
105. Lebecka J. i inni, 1992: *Metoda i technologia oczyszczania z radu wód typu A w KWK 1-Maja*. Dokumentacja wewnętrzna. Katowice, GIG (niepublikowana).
106. Lebecka J. i inni, 1994: *Metoda i technologia oczyszczania z radu wód typu B*. Dokumentacja grantu celowego KBN nr 238/C.S6-9/92. Katowice, GIG.
107. Lebecka J., Chałupnik S., 1988: *Wyniki bilansu radu w obiegu pierwotnym instalacji Dębieńsko*. Dokumentacja wewnętrzna. Katowice, GIG (niepublikowana).

108. Lebecka J., Chałupnik S., 1990: *Wyniki bilansu radu w procesach odsalania na przykładzie procesu Dębieńsko i procesu Ziemowit*. Dokumentacja wewnętrzna. Katowice, GIG (niepublikowana).
109. Lebecka J., Chałupnik S., 1995: *Oczyszczanie słonych wód kopalnianych z radu*. Przegląd Górniczy nr 4.
110. Lebecka J., Chałupnik S., Łukasik B., Wysocka M., 1993a: *Monitoring i ograniczanie promieniotwórczych skażeń środowiska, powodowanych przez górnictwo węglowe*. Int. Conference Ecological Aspects of Underground Mining. Katowice, GIG.
111. Lebecka J., Chałupnik S., Mielnikow A., 1993b: *Measurement of Po-210 Deposited on Glass and other Materials by Liquid Scintillation Counting for Retrospective Evaluation of Radon Concentrations in Homes*. Second International Colloquim on Rare Gas Geochemistry, Besancon.
112. Lebecka J., Chałupnik S., Śliwka M., 1992: *Wyniki badań zachowania się radu podczas transportu słonych wód rurociągami (na przykładzie kolektora wód słonych OLZA)*. Wiadomości Górnicze nr 5.
113. Lebecka J., Chałupnik S., Wysocka M., 1994: *Radioactivity of Mine Waters in Upper Silesian Coal Basin, and its Influence on Natural Environment*. Proc. of 5<sup>th</sup> Int. Mine Water Congress, Quorn Repro Ltd., Loughborough, England.
114. Lebecka J., Chałupnik S., 1991: *Behaviour of radium in desalination processes of mine waters*. Proc. of International Conference "Isotopes in Nature", Dresden.
115. Lebecka J. et al., 1985c: *Monitoring of Radiation Exposure from Different Natural Sources in Polish Coal Mines*. Int. Conference on Occupational Safety in Mining, Vol. 2. Toronto.
116. Lebecka J. et al., 1987: *Influence of Mining Activity on Distribution of Radium in the Natural Environment*. Proc. of 4<sup>th</sup> Working Meeting Isotopes in Nature, Leipzig.
117. Lebecka J. et al., 1993c: *Methods of Monitoring of Radiation Exposure in Polish Coal Mines*. Nukleonika vol. 38.
118. Lebecka J. et al., 1996: *Utilisation of industrial waste products for purification of mine waters of radium*. Proc. of International Conference „Technologically Enhanced Natural Radioactivity, TENR '96", Szczyrk. Katowice, GIG.
119. Lebecka J. i inni, 1997a: *Rad w wodach kopalnianych w Polsce: występowanie i wpływ na wody rzeczne*. Proc. of Second World Mining and Environment Congress. Katowice, GIG.
120. Lebecka J. i inni, 1997b: *Radium in mine waters in Poland: occurrence and impact on river waters*. Proc. of 6<sup>th</sup> International Mine Water Congress, Bled.
121. Lebecka J., Łukasik B., Chałupnik S., 1994a: *Purification of saline water from coal mines of radium and barium*. Polish Technical Review No 5-6.
122. Lebecka J., Łukasik B., Chałupnik S., 1994b: *Purification of Saline Waters from Coal Mines from Radium and Barium*. Proc. of 5<sup>th</sup> Int. Mine Water Congress, Quorn Repro Ltd., Loughborough, England.
123. Lemire A.E., Gascoyne M., 1987: *Natural radioactivity in some groundwaters of the Canadian shield*. W: Radon, Radium and other Radioactivity in Groundwater, Graves B. ed., Lewis Publishers.
124. Lim T.P., Dave N.K., 1981: *A rapid method of Radium-226 analysis in water samples using an alpha spectroscopic technique*. CIM Bulletin vol. 74.
125. Lipowczan A. i inni, 1996: *Radiation hazard in non-uranium mines and their vicinity on example of the Upper Silesian Coal Basin*. Proc. of International Conference „Technologically Enhanced Natural Radioactivity, TENR '96", Szczyrk. Katowice, GIG.

126. Lucas H.I., Markun F., 1992: *The determination of  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{228}\text{Ra}$  in water and solids by the least squares gamma spectrometric method*. J. of Environmental Radioactivity vol. 15.
127. Łukasik B. i inni, 1996: *Metoda oczyszczania wód z radu i baru z wykorzystaniem popiołów lotnych*. Patent RP.
128. Lyaudet G., 1980: *Purification of mine and mill waste effluents*. Proc. of Conf. on Radiation Protection during Exploration and Treatment of Uranium Ores, Vassivière, France.
129. Magdziorz A., 1995: *Odsalanie wód kopalnianych w instalacji Dębieńsko*. Przegląd Górniczy nr 4.
130. Magdziorz A. i inni, 1978: *Koncepcja przebiegu trasy kolektora wód słonych systemu OLZA*. Dokumentacja wewnętrzna GIG, Katowice.
131. Martel A.T. et al., 2001: *Brines in the Carboniferous Sydney Coalfield, Northern Canada*. Applied Geochemistry vol. 16.
132. Martin R., Akber R.A., 1999: *Radium isotopes as indicator of adsorption-desorption interactions and barite formation in groundwater*. J. of Environmental Radioactivity vol. 46.
133. Masarczyk J. et al., 1989: *Desalination plant at KWK Dębieńsko, Poland: Advanced mine drainage water treatment engineering for zero discharge*. Desalination vol. 75.
134. Melis A., 1985: *Radium removal from Canadian uranium mining effluents by a radium-selective ion exchange complexer*. CIM Bulletin vol. 78, no. 883.
135. MGİE, 1986: *Wytyczne kontroli skażeń promieniotwórczych środowiska naturalnego powodowanych przez kopalnie węgla kamiennego*. Katowice, Ministerstwo Górnictwa i Energetyki.
136. Michałek-Piernik B., Pluta I., Arimoto R., 1994: *Wtórne skażenie barem wód odprowadzanych z KWK Silesia do środowiska*. Materiały Konferencji „Współczesne problemy ochrony środowiska w górnictwie”, Krynica.
137. Michalik B., 2001: *Wyniki badań osadów filtracyjnych z SUW Bielszowice*. Raport z badań spektrometrycznych. Katowice, GIG.
138. 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.
139. Michalik B., Chałupnik S., Skowronek J., Lebecka J., 1995: *Guidelines for treatment of solid wastes with enhanced natural radioactivity in Polish coal industry*. Symposium on Radiation Protection Neighboring Countries in Central Europe, Slovenia, Portorož.
140. Michalik B., Chałupnik S., Skubacz K., 2002: *Contamination of settling ponds of coal mines, caused by natural radionuclides*. II International Symposium on Technologically Enhanced Natural Radiation, Rio de Janeiro, IAEA-Tecd-1271, Vienna.
141. Michalik B., 2002: *Wpływ składowania odpadów górniczych na tło promieniowania gamma*. Praca doktorska. Katowice, GIG.
142. Michalik B., Chałupnik S., Wysocka M., Skubacz K., 2000a: *Contamination of the natural environment as a result of radium discharged with the mine waters into the surface settling pond*. SARPA 2000 – South African Radiation Protection Association Congress.
143. Michalik B. i inni, 1997: *Radioactive deposits in Polish coal mines and their influence on the natural environment*. Proc. of 6<sup>th</sup> International Mine Water Congress, Bled.
144. Michalik B. et al., 2000b: *Radium behaviour in the settling pond of the coal mine*. 7<sup>th</sup> International Mine Water Congress, Ustroń.

145. Mielnikow A. et al., 1996: *Quality assurance in natural radiation measurements*. Proc. of Int. Conference "Technologically enhanced natural radiation caused by non-uranium mining", Szczyrk.
146. Mobius S., Kamolchote P., Ramamonjisoa T.-L., Yang M., 1993: *Rapid determination of Ra, Rn, Pb and Po in water using extractive liquid scintillation*. Proc. of Liquid Scintillation Conference, Vienna, Radiocarbon.
147. Moebius S. et al., 2001: *Results of intercomparison of radium in water measurements*. International Conference "Advances in LSC", Radiocarbon 2003.
148. Moise T. et al., 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.
149. Moore W.S., Reid D., 1973: *Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers*. J. of Deep Sea Research vol. 23.
150. Motyka I., Magdziej A., 1994: *Wykorzystanie nanofiltracji do odsalania wód kopalnianych*. Przegląd Górniczy nr 9.
151. Motyka L. i inni, 1975: *Bezodpadowa utylizacja solanek kopalnianych na przykładzie instalacji Dębieńsko*. Przegląd Górniczy nr 4.
152. NARAWA 1998: *Report of EU Joint research project "Radium and uranium removal from drinking water"*, Brussels.
153. Nathwani J.S., Phillips C.R., 1979: *Adsorption of Ra-226 by soils in the presence of Ca<sup>2+</sup> ions*. Chemosphere vol. 5.
154. Niesmiejano A.N., 1975: *Radiochemia*. Warszawa, WNT.
155. NORM III, 2001: International Conference NORM III, Brussels.
156. NORM IV, 2004: International Conference NORM IV. Katowice, GIG.
157. Okubo T., Sakanoue M., 1975: *Radioactive disequilibrium of thorium series nuclides in hot spring deposits*. Geochemistry Journal vol. 9.
158. PAA, 1989: Rozporządzenie Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki w sprawie zaliczania odpadów do odpadów promieniotwórczych. M.P. nr 18, poz. 125.
159. PAA, 2002: Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 3 grudnia 2002 r. w sprawie odpadów promieniotwórczych i wypalonego paliwa jądowego. Dz. U. nr 230, poz. 1925.
160. Paridaens J., Vanmarcke H., 2002: *Radium contamination of the Laak rivers bank as a consequence of phosphate industry in Belgium*. IEA-Tecd-1271, Vienna.
161. Paschoa A.S., Nobrega A.W., 1991: *Non-nuclear mining with radiological implications in Araxa*. Int. Conf. on Radiation Hazards in Mining, Golden, Colorado.
162. Patent, 1996: Patent nr 169869 Sposób oczyszczania wód z radu (autorzy: zespół pod kierownictwem dr J. Lebeckiej).
163. Pates J.M., Cook G.T., MacKenzie A.B., 1996: *Alpha/Beta Separation in Liquid Scintillation Spectrometry: Current Trends*. Proceedings of Liquid Scintillation Spectrometry Conference, G.T. Cook et al. eds, Radiocarbon.
164. Patrzalek A., Skubacz K., 1997: *Badania skażeń roślinności wokół osadnika KWK Janów-Kowice*. Zabrze, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN.
165. PCA 2002 – Polskie Centrum Akredytacji – Certyfikat Jakości dla Laboratorium Radiometrii GIG.
166. PCBC 1993 – Polskie Centrum Badań i Certyfikacji – Certyfikat Jakości dla Laboratorium Radiometrii GIG nr 5/1993.
167. Peic T. et al. 1996: *Formation waters from oil and natural gas production: potential polluting source by Radium-226*. 6<sup>th</sup> Int. Symposium on the Natural Radiation Environment (NRE-VI), Montreal.

168. Pluta I., 1988: *Promieniotwórczość wód karbońskich GZW a ich pochodzenie określone z badań izotopowych i hydrochemicznych*. Praca doktorska. Kraków, AGH.
169. Pluta I., 1988: *Uran w wodach utworów karbońskich południowego obszaru GZW*. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Górnictwo z. 172.
170. Pluta I. i inni, 1993: *Pochodzenie solanek w południowej części GZW na przykładzie kopalni Morcinek*. W: Współczesne Problemy Hydrogeologii. Wrocław, „Sudety”.
171. Pluta I., Ślaski R., 1993: *Wykorzystanie studiów nad pochodzeniem wód i przeciwpożarowych tam gipsowych do oczyszczania wód radowych w KWK Morcinek*. Int. Conference Ecological Aspects of Underground Mining. Katowice, GIG.
172. Pluta I., Zuber A., 1989: *Uran i rad-226 a geneza solanek GZW*. Prace Naukowe Instytutu Geotechniki Politechniki Wrocławskiej nr 58.
173. Pluta I., Zuber A., 1994: *Sposób oczyszczania solanek KWK Silesia z radu z wykorzystaniem zrobów zawałowych*. Dokumentacja. Katowice, GIG (niepublikowana).
174. PN-Z/9091:1988 Ochrona radiologiczna w podziemnych zakładach górniczych. Sposoby zapobiegania i metody kontroli.
175. Poradnik fizykochemiczny, 1974: Warszawa, WNT.
176. Porstendörfer J., 1992: *Radon and thoron and their decay products*. Proc of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. on Natural Radiation Environment. Salzburg, Austria. Vienna, IAEA.
177. 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).
178. Rogoż M., Posyłek E., 1991: *Górnictwo i geologiczne metody ograniczania zrzutów słonych wód z kopalń węgla kamiennego*. Konferencja „Kierunki zagospodarowania zasolonych wód z kopalń węgla kamiennego”. Katowice.
179. Rózkowski A., 1984: *Charakterystyka hydrogeologiczna GZW*. Przegląd Geologiczny nr 2.
180. Rózkowski A., 1991: *Region krakowsko-śląski. Region górnośląski. Region kędzierzyński*. W: Budowa geologiczna Polski, T. VI: Hydrogeologia. Warszawa, Wydaw. Geologiczne.
181. Rózkowski A., 2000: *Coal mine water chemistry (Upper Silesian Coal Basin, Poland)*. 7<sup>th</sup> International Mine Water Congress: Mine water and the environment. Katowice. Wydaw. Uniwersytetu Śląskiego.
182. Rózkowski A., 2002: *Solanek Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego No. 404.
183. Rózkowski A., Wilk Z., 1982: *Hydrologiczne problemy GZW i jego północnej części*. Materiały LVI Konferencji Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Sosnowiec.
184. Saldan M., 1965: *Metalogeneza uranu w utworach karbońskich GZW*. Biuletyn Instytutu Geologicznego vol. 5.
185. Salonen L., 1993: *A rapid method for monitoring of uranium and radium in drinking water*. The Science of the Total Environment vol. 130/131.
186. Scheibel H.G., Porstendörfer I., Wicke A., 1979: *A device for the determination of low natural <sup>222</sup>Rn and <sup>226</sup>Ra concentrations*. Nuclear Instruments and Methods vol. 165.
187. Scheiber P. et al., 2001: *In-situ treatment of radioactive mine water using reactive materials, results of laboratory and field experiments in uranium ore mines in Germany*. Acta Hydrochemica et Hydrobiologica vol. 29, no. 2-3.
188. Schönhofer F., 1993: *Simplified method of Ra-226 measurements with application of organic scintillator*. Proc. of Liquid Scintillation Conference, Vienna, Radiocarbon.
189. Schönhofer F., 1999: *NORM and TENORM from drinking water purification*. Conf. NORM III. Brussels, Federal Agency for Nuclear Control.

190. Schönhofer F., Henrich F., 1987: *Recent progress and application of low level liquid scintillation counting*. J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry vol. 115.
191. Shangde L. et al., 2000: *In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flow at Idaho*. Geochemica and Cosmochemica Acta vol. 65.
192. Sidebotham S.J., Chałupnik S., Talbot D.K., 1994: *An investigation into chemical carrier effects on radon concentrations in some spring waters from the Derbyshire Peak District*. Environmental Geochemistry and Health vol. 39.
193. Skowronek J., 1991: *Charakterystyka zagrożenia krótkożyciowymi produktami rozpadu radonu w kopalniach węgla*. Praca doktorska. Katowice, GIG.
194. Skowronek J., 1992: *Charakterystyka zagrożenia krótkożyciowymi produktami rozpadu radonu w kopalniach węgla kamiennego*. Prace Głównego Instytutu Górnicztwa, Komunikat nr 771.
195. Skowronek J., 1998: *Stan zagrożenia radiacyjnego w podziemnych zakładach górniczych*. Przegląd Górniczy nr 6.
196. Skowronek J., 2007: *Naturalne źródła promieniowania jonizującego w kopalniach*. W: *Zagrożenia naturalnymi źródłami promieniowania jonizującego w przemyśle wydobywczym*. Praca zbiorowa pod red. J. Skowronka. Katowice, GIG.
197. Skowronek J., Michalik B., 2001: *Opracowanie koncepcji sposobu lokowania osadów o podwyższonej zawartości radu w wyrobiskach podziemnych KWK Krupiński*. Dokumentacja GIG, Katowice.
198. Skubacz K. i inni, 1995: *Określenie strefy szkodliwego oddziaływania osadników KWK Jankowice w Rybniku*. Praca Instytutu Podstaw Inżynierii Środowiska PAN.
199. Skubacz K. i inni, 1992: *Wyniki pomiarów aktywności właściwej osadów dennych z wybranych rzek na terenie GZW*. Praca statutowa. Katowice, GIG (niepublikowana).
200. Skubacz K., Lebecka J., Chałupnik 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.
201. Skubacz K., 2007: *Promieniowanie jonizujące*. W: *Zagrożenia naturalnymi źródłami promieniowania jonizującego w przemyśle wydobywczym*. Praca zbiorowa pod red. J. Skowronka. Katowice, GIG.
202. Śmieszek A., Chałupnik S., Mielnikow A., 1998: *Szybka metoda oznaczania Ra-226 w wodach kopalnianych*. Materiały Konferencji Radiochemicznej, Kazimierz '98. Warszawa, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej.
203. Smithson G., 1990: *Sampling and selection of analytical methods for radium*. IAEA Tecdoc 310, Vienna.
204. Sohrabi M., 1993: *High level natural radiation areas with special regard to Ramsar*. W: *Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental and Earth Science*. Singapore, World Scientific.
205. Somogyi G., 1990: *Methods for measuring radium isotopes: track detection*. IAEA Tecdoc 310, Vienna.
206. Starik I.E., 1964: *Principles of Radiochemistry*. U.S. Atomic Energy Commission Report, AEC-tr-6314.
207. Staszewski B. i inni, 1986: *Koncepcja usunięcia osadów z osadnika KWK Jankowice do wyrobiska popiaskowego*. Dokumentacja wewnętrzna. Katowice, GIG (niepublikowana).
208. Stehlik A.J., Friedmann H., 1989: *Ein Verfahren zur selectiven Entfernung von Radium aus Wasser*. Ernährung, Nutrition Vol. 13, Nr 3.
209. Sturchio N.C. et al., 2001: *Radium geochemistry of ground waters in Paleozoic carbonate aquifers, mid-continent, USA*. Applied Geochemistry vol. 16.

210. Tanner A.B., 1964: *Radium migration in the ground: a review*. Natural Radiation Environment Conference. Chicago, University of Chicago Press.
211. Taskayev A.I. et al., 1978: *Forms of radium-226 in soil horizons containing it's high concentrations*. Pochvovedenie vol. 2.
212. Tomza I., 1975: *Oznaczanie niskich stężeń radu w zmineralizowanych wodach*. W: Proceedings of Low Radioactivity Measurements and Application Conference, Bratislava, Slovenskie Pedagogické Nakladateľstvo (po rosyjsku).
213. 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, Colorado.
214. Tomza I., Lebecka J., 1985: *Naturalne źródła promieniowania jonizującego w polskich kopalniach węgla kamiennego*. Przegląd Górniczy nr 41.
215. Tomza I., Lebecka J., Pluta I., 1986: *Naturalne izotopy promieniotwórcze w wodach zrzutowych kopalń kopalń*. Postępy Fizyki Medycznej vol. 21.
216. Tomza I., Lebecka J., Pluta I., 1986: *Promieniotwórczość wód występujących w karbońskich utworach GZW*. Prace GIG, Seria dodatkowa.
217. Tosheva Z., Chałupnik S., Kies A., 2002: *Results of comparison of radium analysis in mineral waters*. Proc. of NuRaHyd-1 Workshop, Luxembourg.
218. Turek M. et al., 1995: *Utilization of coal mine brines in the chlorine production process*. Desalination vol. 101.
219. UNSCEAR 1982: *Report on Effects of Ionising Radiation*. New York, United Nations.
220. UNSCEAR 2000: *Report on Effects of Ionising Radiation*. New York, United Nations.
221. Van Deynse A. et al., 1999: *A passive radon dosimeter based on the combination of a track etch detector and activated charcoal*. Radiation Measurements vol. 31.
222. Wardaszko T., Pietrzak-Flis Z., Radwan I., 1996: *Występowanie <sup>226</sup>Ra w wodach rzecznych i osadach dennych i jego związek z działalnością przemysłową na Górnym Śląsku*. Proc. of International Conference „Technologically Enhanced Natural Radioactivity, TENR '96”, Szczyrk. Katowice, GIG.
223. Wątor L. i inni, 1994: *Wykorzystanie zrobów kopalnianych dla oczyszczenia wód kopalnianych z radu, baru i zawiesin*. Projekt wynalazczy nr 5/94, KWK Silesia (niepublikowany).
224. Wiegand J.W., Feige S., 2002: *Origin of radium in highly mineralized waters*. IAEA-Tecd-1271, Vienna.
225. Wilkening M., Clements W.E., Stanley D., 1972: *Radon-222 flux measurements in widely separated regions, The Natural Radiation Environment II*, J.A.S. Adams, W.M. Lowder, T.F. Gasell (eds). USAEC Report Conf-720805-P2 (National Technical Information Service) Springfield, Virginia.
226. WIOŚ, 1995: *Decyzja Wojewódzkiego Inspektora Ochrony Środowiska o możliwości gospodarczego wykorzystania odpadów górniczych*, Katowice.
227. Wysocka M. i inni, 1995: *Bilans ładunków substancji promieniotwórczych w dopływach wody do kopalń węgla kamiennego i kopalń zagłębia miedziowego*. Dokumentacja w ramach projektu celowego KBN Strategia i działania ograniczające zasolenie wód. Katowice, GIG.
228. Wysocka M., 2002: *Geologiczne i górnicze uwarunkowania stężeń radonu w domach na terenie GZW*. Praca doktorska. Katowice, GIG.
229. Wysocka M., 2003: *Investigations of abandoned surface settling pond*. IAEA-Tecd-1472, Vienna.

230. Wysocka M., Chałupnik S., 2000: *Promieniotwórczość naturalna w wodach kopalnianych na Górnym Śląsku – wpływ na wody rzeczne*. VII Konferencja nt.: Problemy geologii w ekologii i górnictwie podziemnym. Prace Naukowe GIG, Seria Konferencje nr 35.
231. Wysocka M. i inni, 1998: *Skażenia środowiska powodowane przez wody odprowadzane przez kopalnie*. Materiały konferencyjne „Górnictwo a promieniowanie ‘98”. Prace Naukowe GIG, Seria Konferencje nr 22.
232. Wysocka M., Lebecka J., Chałupnik S., 1996: *Environmental impact of radium-bearing waters from Polish coal mines*. Proc. of Int. Conference “Technologically enhanced natural radiation caused by non-uranium mining”, Szczyrk.
233. 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. IAEA-SM-308, Vienna.
234. Younger P.L. et al., 1994: *Application of geochemical mineral exploitation techniques to the cataloguing of discharges from abandoned mines in north east England*. Proc. of 5<sup>th</sup> Int. Mine Water Congress, Quorn Repro Ltd., Loughborough, England.
235. *Zagrożenia naturalnymi źródłami promieniowania jonizującego w przemyśle wydobywczym*, 2007: Praca zbiorowa pod red. J. Skowronka. Katowice, GIG.
236. Zelensky A.V., Buzinny M.G., Los, I.P., 1993: *Measurements of <sup>226</sup>Ra, <sup>222</sup>Rn and uranium in Ukrainian groundwaters using ultra-low-level liquid scintillation counting*. Proc. of Liquid Scintillation Conference, Radiocarbon.
237. Zgadzaj J., Skubacz K., Chałupnik S., 1996: *The influence of radon and it's progeny emitted from the exhaust shafts of coal mines on the contamination of the outdoor air* Proc. of Int. Conference “Technologically enhanced natural radiation caused by non-uranium mining”, Szczyrk. Katowice, GIG.
238. Zimmerman J.B., Armstrong V.C., 1975: *The determination of Radium-226 in uranium ores and mill products by alpha spectrometry*. CANMET Report, nr 76-11, Ottawa.

