

# WYKORZYSTANIE WYNIKÓW BADAŃ WYMYWANIA IZOTOPÓW RADU Z OSADNIKÓW KOPALNIANYCH DO PROJEKTOWANIA PROCESÓW REKULTYWACJI

Stanisław Chałupnik  
Główny Instytut Górnictwa, Katowice



PL0201687

## Abstract

### LEACHING OF RADIUM FROM MINE DEPOSITS – APPLICATION FOR PLANNING OF GROUND RECLAMATION

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

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

## 1. WSTĘP

Słone wody występujące w kopalniach węgla kamiennego na Górnym Śląsku często zawierają naturalne izotopy promieniotwórcze, a przede wszystkim izotopy radu –  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  [1, 2]. Stężenia  $^{226}\text{Ra}$  w wodach dopływających do wyrobisk podziemnych mogą sięgać nawet 390 kBq/m<sup>3</sup>, podczas gdy stężenia tego izotopu w wodach powierzchniowych zazwyczaj nie przekraczają 0,1 kBq/m<sup>3</sup> [3]. Tak wysokie stężenia radu jakie występują w polskich kopalniach są rzadko spotykane w przyrodzie, a ich

odprowadzanie na powierzchnię powoduje skażenia środowiska naturalnego [3, 4].

Badania przeprowadzone przez Tomzę i Lebecką [1] wykazały, że stężenie radu w wodzie jest powiązane z ich zasoleniem. Jako że zasolenie wód kopalnianych rośnie zazwyczaj z głębokością eksploatacji, wody o wyższych stężeniach radu są spotykane na większych głębokościach. Wyróżniono dwa typy wód radowych, występujących w kopalniach węgla [2]. Wody jednego typu (zwane wodami typu A) zawierają rad i bar, a nie zawierają jonów siarczanowych, podczas gdy wody drugiego typu (typ B) zawierają rad i jony siarczanowe, ale nie zawierają baru. Z wód typu A rad łatwo współstrąca się z barem w postaci siarczanów po zmieszaniu z innymi wodami, które zawierają jony siarczanowe. W przypadku wód radowych typu B, nie występuje w nich nośnik dla radu (bar), dlatego wytrącanie radu nie zachodzi. Dalsze badania [3, 4] wykazały, że czasami zrzucanie wód radowych z kopalń węgla powoduje rozległe skażenia małych cieków wodnych i większych rzek w rejonie zrzutu wód słonych [5]. Skażenia te są wywoływane zarówno przez izotopy radu występujące w wodach w formie jonowej jak i w postaci zawiesiny oraz jako 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. Proces ten powoduje obniżenie całkowitej aktywności radu zrzuconego do rzek, gdyż wytrącanie zachodzi częściowo w wyrobiskach podziemnych. Wytrącanie siarczanów radu i baru w wyrobiskach zachodzi czasami jako proces spontaniczny, a niekiedy jako rezultat zastosowania technologii, mających na celu oczyszczenie wód kopalnianych z radu do poziomu poniżej wartości dopuszczalnej przez polskie przepisy [6].

Należy pamiętać, że znaczna ilość radu została w latach ubiegłych zdeponowana w środowisku naturalnym i może stanowić pewne zagrożenie dla ludności Śląska. Obecnie przemysł węglowy zmniejsza swoje wydobycie i zamykane są kolejne kopalnie. Pozostają po nich osadniki powierzchniowe, w których nagromadzone są nieraz bardzo duże ilości osadów o podwyższonej promieniotwórczości. Problem wtórnego wymywania radu z osadów kopalnianych jest problemem bardzo słabo rozpoznanym. Najnowsze publikacje sugerują [7], że może mieć on duży wpływ na narażenie radiacyjne osób, zamieszkujących w sąsiedztwie likwidowanych osadników. Ze względu na okres połowicznego zaniku  $^{226}\text{Ra}$ , wynoszący 1620 lat, efekt ten może występować w bardzo długim okresie. Problem ten jest tym bardziej palący, że niektóre kopalnie w niedługiej przyszłości mają zamiar zlikwidować swoje osadniki.

## 2. METODYKA POMIAROWA

Do badań użyto kilku różnych próbek osadów dennych i kopalnianych, pochodzących z osadnika Bojszowy, gdzie odprowadzane są wody typu B, oraz z osadnika KWK Silesia, zbiornika Rontok, gdzie zrzucają się wody typu A. Dane o zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w tych osadach zawarte są w tabeli 1. Widać wyraźnie, że zawartość izotopów radu w badanych próbkach zmieniała się w bardzo szerokim zakresie.

Tabela 1. Steżenia naturalnych izotopów promieniotwórczych w próbkach osadów [Bq/kg].

Lp.	Miejsce poboru	$^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}$	Ra-224	K-40
1.	Osadnik Bojszowy, w pobliżu wypływu do Gostynki	344±18	413±18	408±30	530±67
2.	Osadnik Bojszowy, w pobliżu wlotu z KWK Cieczott	1844±110	4391±177	735±53	653±89
3.	Osadnik Bojszowy, w pobliżu wlotu z KWK Cieczott	1214±25	2512±66	824±82	591±76
4.	KWK Silesia, Zbiornik Rontok, osad mieszany	8289±288	3177±55	2716±108	472±132

Do badań używano 50 gramów osadu w postaci wysuszonej do stanu powietrzno-suchego próbki, dla której przed badaniami wykonywano pomiar metodą spektrometrii promieniowania gamma [8]. Odważoną ilość osadu zalewano 0,5 l wody destylowanej. W niektórych przypadkach do próbek dodawano chlorku sodu NaCl (5 g na próbkę) oraz dodatkowo siarczan potasu  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (2 g/l) lub chlorek baru  $\text{BaCl}_2$  (1 g/l). W ten sposób symulowano wymywanie 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 godziny do 6 dni. Po tym czasie woda z osadu była filtrowana i z przesączu wykonywano w standardowy sposób oznaczanie izotopów radu w wodzie. Oznaczane były izotopy  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Ra}$  z wykorzystaniem techniki ciekłych scyntylatorów [8].

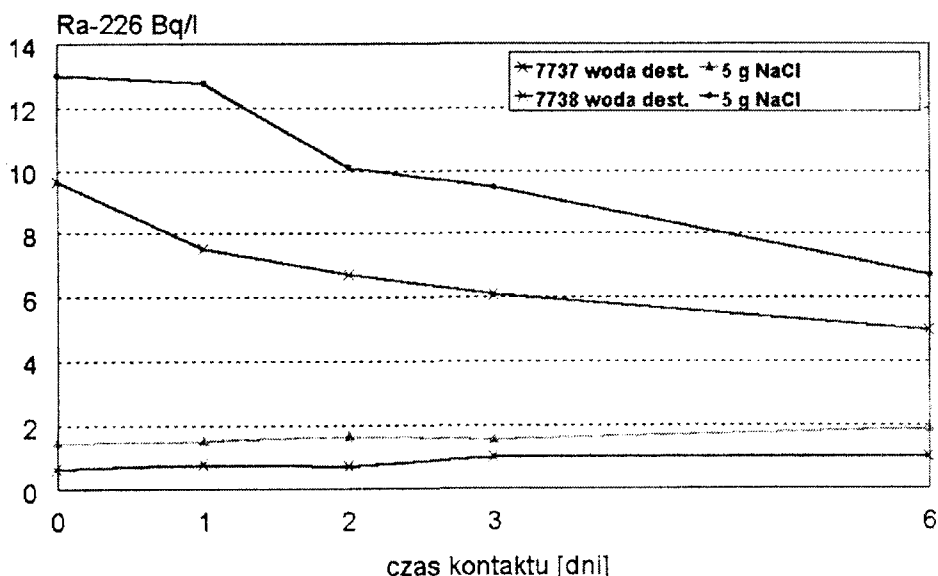
## 3. WYNIKI BADAŃ LABORATORYJNYCH

W trakcie badań laboratoryjnych wykonano kilkanaście różnego typu eksperymentów nad wymywanie radu z osadów dennych. W badaniach

tych wykorzystano osady, w których zmierzono uprzednio aktywności izotopów radu (tabela 1). W badaniach stosowano różnego typu roztwory wodne, zawierające m.in. chlorek sodu, jony siarczanowe czy też jony baru.

### 3.1. Wymywanie radu z osadów powstających z wód typu B

Zbiorcze wyniki badań nad wymywaniem radu z osadów, na których rad został zaadsorbowany z wód typu B przedstawiono na rys. 1. Próbkę jednego z osadów zawierały około 18 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i w przybliżeniu 20 Bq  $^{228}\text{Ra}$ . W wodzie po próbach wymywania znalazło się około 1 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i 0,8 Bq  $^{228}\text{Ra}$  w przypadku wody destylowanej i prawie 2 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i 1,6 Bq  $^{228}\text{Ra}$  w roztworze o podwyższonym zasoleniu. Wynika z tego, że do wody destylowanej przeszło w przybliżeniu 2,8%  $^{226}\text{Ra}$  i 5,5%  $^{228}\text{Ra}$  a do roztworu o podwyższonym zasoleniu prawie dwukrotnie więcej radu.



Rys. 1. Wymywanie radu z osadów dennych zbiornika Bojszowy.

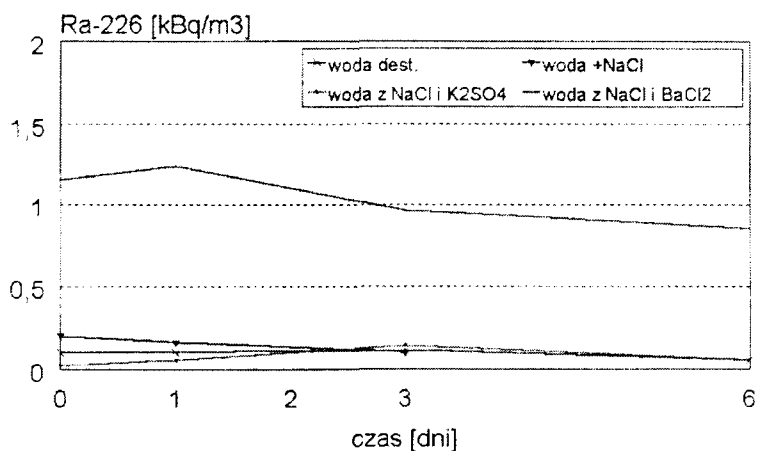
Drugi z osadów zawierał wyższe stężenia radu – około 92 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i prawie 220 Bq  $^{228}\text{Ra}$ . W wodzie destylowanej znalazło się maksymalnie 9,6 Bq  $^{226}\text{Ra}$  i 16,9 Bq  $^{228}\text{Ra}$ . Daje to współczynniki wymywania rzędu 5,5% dla  $^{226}\text{Ra}$  i 4,8% dla  $^{228}\text{Ra}$ . Dla wody o podwyższonym zasoleniu współczynniki wymywania wynoszą odpowiednio 7% i 5,5%. Są więc nieco wyższe niż dla osadu nr 1, ale nie różnią się znacząco. Badania wykazały więc, że dla osadów o podwyższonej zawartości radu, powstałych poprzez sorpcję radu z wód typu B, efekt wtórnego wymywania radu z osadów może mieć duże znaczenie. Pewnym zaskoczeniem jest fakt, że

najwyższe współczynniki przechodzenia radu z fazy stałej do ciekłej obserwujemy dla najkrótszego czasu kontaktu po mieszaniu. Im ten czas jest dłuższy, tym bardziej spada stężenie radu w roztworze. Jest to prawdopodobnie efektem wtórnej sorpcji radu na powierzchni osadu po zakończeniu mieszania.

### **3.2. Wpływ obecności jonów siarczanowych i jonów baru w roztworze na wymywanie radu**

W niektórych wodach kopalnianych występuje obok radu także bar. Należy on do tej samej grupy pierwiastków co rad, więc jego właściwości chemiczne są bardzo zbliżone. W wodach, gdzie występuje bar, stężenia radu są znacznie wyższe niż w wodach siarczanowych [2, 3]. Obecność tego pierwiastka w roztworze powoduje obniżenie sorpcji radu na ziarnach osadów czy skał [9, 10], w większym stopniu niż ma to miejsce w przypadku jonów sodu. Wobec tego dodanie jonów baru do roztworu, za pomocą którego wmywany był rad z osadów dennych powinno powodować wzrost współczynnika wymywania – bar blokować powinien wtórną sorpcję radu. Z tego względu wykonano całą serię eksperymentów z wykorzystaniem roztworu, do którego obok chlorku sodu dodano także 0,5 g chlorku baru na litr roztworu (około 0,4 g  $Ba^{2+}/l$ ). Do badań wzięto osad z osadnika Bojszowy oraz osad ze zbiornika Rontok. Po mieszaniu za pomocą mieszadła przez 1 godzinę próbki pozostawiono na 6 dni w kontakcie z roztworem, potem zlewano wodę z nad osadu i wykonywano preparatykę próbek w celu oznaczenia izotopów radu. Wyniki tych pomiarów przedstawia rys. 2.

Wyniki badań wykazały, że dla osadów dennych ze zbiornika Bojszowy (wody typu B) obecność baru nie wpływa praktycznie na wymywanie z nich radu. Podwyższone zasolenie roztworu (jony sodu) jest wystarczającym czynnikiem, aby rad stał się bardziej mobilny i łatwiej wmywany z osadu. Zatem ewentualny wpływ jonów barowych na tego typu osady nie różni się od wpływu wód o podobnym zasoleniu, a nie zawierających 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 dla osadów, powstałych z wytrącania radu z barem z wód typu A (osady denne ze zbiornika Rontok). W tym przypadku obecność baru w roztworze zwiększa efektywność wymywania radu z fazy stałej prawie dwukrotnie. Ponieważ jednak współczynnik wymywania radu dla tego typu osadów jest bardzo niski, wobec tego stężenie radu w roztworze po przeprowadzeniu mieszania i tak nie przekraczało 1 kBq/m<sup>3</sup> w przypadku <sup>226</sup>Ra, jak i <sup>228</sup>Ra.

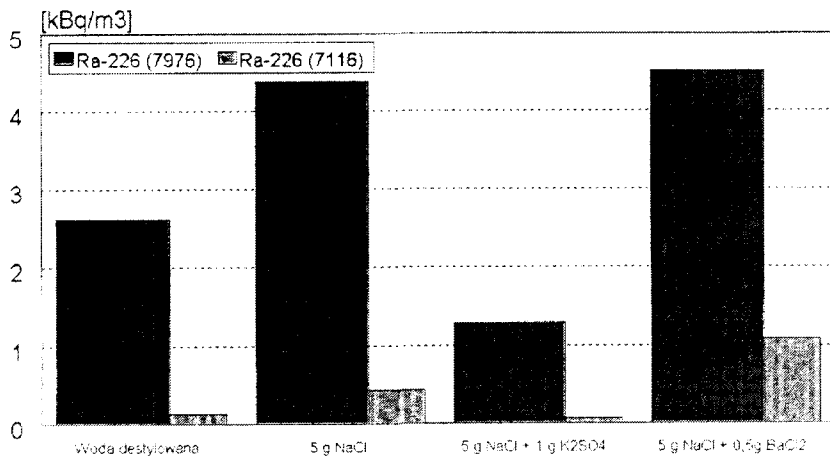


Rys. 2. Wymywanie radu z osadów ze zbiornika Rontok.

Z kolei obecność jonów siarczanowych blokuje przechodzenie radu do roztworu. Można wobec tego powiedzieć, że przy zrzucie wód zawierających bar do tego zbiornika efekt wymywania radu z osadu nie może być zauważalny, gdyż w wodach dopływających jest go znacznie więcej. Z kolei po likwidacji zbiornika nie będą już w nim występować wody barowe, a jedynie siarczanowe, co w praktyce zapobiegnie rozprzestrzenianiu się radu z wodami gruntowymi w rejonie zbiornika.

### 3.3. Wymywanie radu z osadów, powstałych wskutek wytrącania radu z barem

W tych badaniach użyto osadów dennych ze zbiornika Rontok, a wymywanie radu prowadzono za pomocą wody destylowanej, wody z chlorkiem



Rys. 3. Wpływ typu roztworu na wymywanie radu.

sodu jak i wody z jonami siarczanowymi. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 3. Z wyników przedstawionych na rysunku widać wyraźnie, że współczynnik wymywania radu z osadów, zawierających siarczan radowo-barowy we wszystkich przypadkach bardzo niski i nie przekracza on wartości 0,03% w przypadku  $^{226}\text{Ra}$  i 0,05% dla  $^{228}\text{Ra}$ . Tak więc można powiedzieć, że po zaprzestaniu zrzutu wód kopalnianych do zbiornika i jego rekultywacji, proces wyflukiwania radu z osadów dennych przez wody gruntowe nie będzie praktycznie zachodził.

Zwraca uwagę fakt, że maksymalne stężenie radu w wodzie po mieszanii i sedymentacji nie przekraczało  $1,3 \text{ kBq/m}^3$  – było więc znacznie niższe niż średnie stężenie radu w wodach w zbiorniku Rontok [6]. Tym samym wcześniejsze doniesienia o znaczącym wymywaniu radu z osadów dennych przez wody kopalniane należy uznać za błędne [11].

#### 4. WNIOSKI

Badania wykazały (tabela 2), że wtórne wymywanie radu z osadów powstałych z wód typu B, może być istotnym czynnikiem skażeń środowiska, i będzie to miało znaczący wpływ na koszty rekultywacji. Potrzebne będzie prawdopodobnie opracowanie specjalnych technologii rekultywacji w celu ograniczenia przepływu wód gruntowych oraz monitoringu środowiska po jej zakończeniu. Dla osadów powstałych z wód typu A efekty wymywania radu są niewielkie i osady takie (nawet o stosunkowo wysokich zawartościach radu) można by pozostawić w osadnikach, izolując je od wód opadowych i uniemożliwiając migrację radonu z osadów. Może to spowodować znaczące obniżenie kosztów prac przy zachowaniu odpowiednich warunków bezpieczeństwa dla ludności zamieszkującej tereny przylegające do osadników kopalnianych.

Tabela 2. Współczynniki wymywania radu z osadów [%].

Typ osadu	Woda destylowana	Woda z NaCl	Woda z NaCl i $\text{K}_2\text{SO}_4$	Woda z NaCl i $\text{BaCl}_2$
Osady ze zbiornika Bojszowy	2,8-5,0	5,5-7,2	1,0-1,3	6,5-10,0
Osady ze zbiornika Rontok	0,004	0,01	0,0002	0,04

Trzeba wszakże podkreślić, że wyniki tych badań to jedynie rezultaty wstępne. Dają one podstawę do sformułowania pewnych wniosków, dotyczących wtórnego przechodzenia radu z fazy stałej do ciekłej (tabela 3), jednakże z drugiej strony stawiają nowe problemy dotyczące metodyki

przewodzenia badań, szczególnie polowych, jak i ich zakresu. Konieczne wydaje się zatem ich dalsze prowadzenie.

Tabela 3. Maksymalne stężenia  $^{226}\text{Ra}$  w roztworach po wymywaniu radu.

Typ osadu	Woda destylowana	Woda z NaCl	Woda z NaCl i $\text{K}_2\text{SO}_4$	Woda z NaCl i $\text{BaCl}_2$
Osady ze zbiornika Bojszowy	9,63	13,00	1,29	4,52
Osady ze zbiornika Rontok	0,14	0,45	0,07	1,26

## LITERATURA

- [1]. Tomza I., Lebecka J.: Radium Bearing Waters in Coal Mines. Proceedings of International Conference on Radiation Hazard in Mining. Golden, Colorado, USA, 1981.
- [2]. Lebecka J. i in.: Influence of Mining Activity on Distribution of Radium in the Natural Environment. Proceedings of 4th Working Meeting Isotopes in Nature, Leipzig, 1987.
- [3]. Skubacz K., Lebecka J., Chałupnik S., Wysocka M.: Possible changes in radiation background of the natural environment caused by coal mines activity. International Symposium on Nuclear Techniques in Exploration of Mineral Resources, IAEA-SM-308, Vienna, czerwiec 1990.
- [4]. Lebecka J. i in.: Skażenia promieniotwórcze na Górnym Śląsku spowodowane przez wody kopalniane i wytrącające się z nich osady. Wiadomości Górnicze, 6 (1991).
- [5]. Wardaszko T., Pietrzak-Flis Z., Radwan I.: Occurrence of radium  $^{226}\text{Ra}$  in Polish rivers and in bottom sediments in connection with mining activity in Upper Silesia. International Conference "Technologically Enhanced Natural Radioactivity", TENR'96, Szczyrk, 1996.
- [6]. Wysocka M., Lebecka J., Chałupnik S.: Ocena oddziaływania na środowisko naturalne wód radowych w sąsiedztwie zbiornika Bojszowy. Raport dla Komitetu Badań Naukowych. GIG, Katowice, 1997.
- [7]. Rajaretnam G., Spitz H.B.: Effect of Leachability on Environmental Risk Assessment for Naturally Occurring Radioactivity Materials in Petroleum Oil Fields. Health Physics, 78, 2 (2000).
- [8]. Lebecka J., Skubacz K., Chałupnik S., Michalik B.: Methods of Monitoring of Radiation Exposure Used in Polish Coal Mines. Nukleonika, 38, 4, 137-154 (1993).
- [9]. The environmental behaviour of radium. IAEA, Vienna 1990, Technical Report STI/DOC/10/310.



- [10]. Wiegand J.: Leaching of radium recoil atoms from rock body. II International Symposium on Technologically Enhanced Natural Radiation, Rio de Janeiro, wrzesień 1999 (w druku).
- [11]. Michałek-Piernik B., Pluta I., Arimoto R.: Wtórne skażenie barem wód odprowadzanych z KWK Silesia do środowiska. Materiały Konferencji „Współczesne problemy ochrony środowiska w górnictwie”, Krynica, 1994.