

Janusz GIRCZYŚ, Jan SKOWRONEK,  
Boleśław ŹRÓDŁOWSKI  
Zakłady Badawcze i Projektowe Miedzi  
"CUPRUM" - Oddział w Bytomiu

#### BADANIA SPEKTROMETRYCZNE GAMMA RUD CYNKOWO-OŁOWIOWYCH I PRODUKTÓW ICH PRZERÓBKI

**Streszczenie.** Rudę cynkowo-ołowiową oraz jej produkty wzbogacania poddano badaniom metodą gamma spektrometrii na zawartość uranu, toru oraz izotopu potasu 40K. Stwierdzono, że średnia zawartość tych pierwiastków w złożu nie odbiega od ich średnich stężeń w skorupie ziemskiej. Towarzyszą one również skałom otaczającym. W wyniku mechanicznej przeróbki tej rudy radionuklidy przechodzą do odpadów, w których również nie tworzą stężeń niebezpiecznych dla życia. Zdaniem autorów w obszarze eksploatacji i w otoczeniu nie istnieje stan zagrożenia ekologicznego.

#### 1. WSTĘP

Uran i tor są szeroko rozpowszechnione w skorupie ziemskiej. Średnie koncentracje nie są jednak zbyt wysokie i stanowią dla uranu - ok.  $4 \cdot 10^{-6}$  g/g (1,3 pCi/g), dla toru ok.  $12 \cdot 10^{-6}$  g/g (1,3 pCi/g) [1]. Ich zawartości w rudach cynku i ołowiu nie były dotychczas przedmiotem badań, mimo iż niektóre dane wskazują, że zawartości te w złożu są różne od przeciętnych i zmienne dla samego złoża [2].

Wzrastające wydobycie kopalin stałych, a następnie ich przeróbka powoduje, że wzrasta również ilość odpadów usuwanych do środowiska wraz z towarzyszącymi im substancjami promieniotwórczymi. Równocześnie odpady te są w coraz szerszym zakresie wykorzystywane w gospodarce [3].

Wykazywano, że przemysł ma duży udział w skażeniu naturalnymi radionuklidami bezpośredniego sąsiedztwa zakładów przemysłowych [4], jak również całego regionu przemysłowego. Coraz szerszy zakres wykorzystywania nie tylko produktów, ale i odpadów przemysłowych może spowodować dalsze rozprzestrzenienie się substancji promieniotwórczych w środowisku [5, 6, 7].

Wymienione czynniki powodują, że problem sztucznych źródeł naturalnej promieniotwórczości, tj. naturalnych radionuklidów usuwanych do środowiska wskutek działalności ludzkiej nabiera coraz większego znaczenia [7].

Celowe wydaje się więc prześledzenie zachowania się naturalnych pierwiastków promieniotwórczych podczas procesów przetwórstwa kopalin. Badania takie są już częściowo prowadzone [8, 9]. Obejmują one jednakże tylko niektóre gałęzie przemysłu, gdy tymczasem potrzebna jest pełna znajomość źródeł emisji naturalnych radionuklidów do otoczenia, jak również ich zachowania się w środowisku.

Przedstawione badania naturalnej radioaktywności rud cynku i ołowiu obejmują początkowy etap ich przetwórstwa, tj. eksploatację oraz przeróbkę mechaniczną rud siarczkowych, z pominięciem przetwórstwa hutniczego.

## 2. METODYKA POMIARU

Badania wykonano metodą spektrometrii promieniowania gamma próbek stałych. Pomiaru wykonano za pomocą detektora koaksjalnego Ge/Li o objętości czynnej 26 cm<sup>3</sup>. Detektor ten współpracował w torze wzmacniającym z aparaturą systemu CAMAC: przedwzmacniaczem 1002 i wzmacniaczem z filtrami aktywnymi 1101. Sygnał po wzmocnieniu przechodził do analizatora wielokanałowego NOKIA-POLON. Wyniki uzyskiwano w postaci cyfrowego wydruku zawartości poszczególnych kanałów oraz w postaci spektrogramu. Istniała również możliwość przechowywania widma na taśmie magnetycznej. Obróbkę danych liczbowych wykonano przy użyciu mikrokomputera serii COMPUCORP 324G.

Próbki mineralne kruszono do granulacji poniżej 5 mm i uśredniano. Próbki z produktów przeróbki mechanicznej nie wymagały uśredniania. Mierzono je w pojemniku z pleksi w stałej objętości 0,835 dm<sup>3</sup>. Pojemnik z próbką nakładano na detektor umieszczony za ekranem osłonowym z ołowiu. Czas pomiaru jednej próbki wynosił 24 godziny.

Ze względu na brak wzorców promieniowania naturalnego uranu i toru zaistniała konieczność wykonania bezwzględnych pomiarów aktywności właściwej promieniowania gamma w próbkach. Wyznaczono dla detektora Ge/Li jego wydajność dla różnych energii kwantów gamma. Pomiaru przeprowadzono przy użyciu wzorcowych źródeł spektrometrycznych 133 mBa, 137 Cs, 60 Co, 54Mn, 65 Zn.

Wyniki pomiarów źródeł wzorcowych przedstawiono w tabl. 1.

Na wykresie (rys. 1) przedstawiono zależność wydajności detekcji od energii kwantów gamma. Zależność ta da się opisać wzorem:

$$w(E) = e^{1,779 \cdot E - 1,175} \quad (1)$$

Ponieważ wydajność detekcji była liczona od źródeł punktowych, zaś do pomiarów stosuje się próbki o objętości do 1 dm<sup>3</sup>, należy w tym przypadku wprowadzić dodatkową poprawkę, która by uwzględniała tę zmianę warunków pomiaru. Poprawkę tę wyznaczono z pomiaru kilku różnych soli potasowych. Wyniki pomiarów soli przedstawiono w tabl. 2.

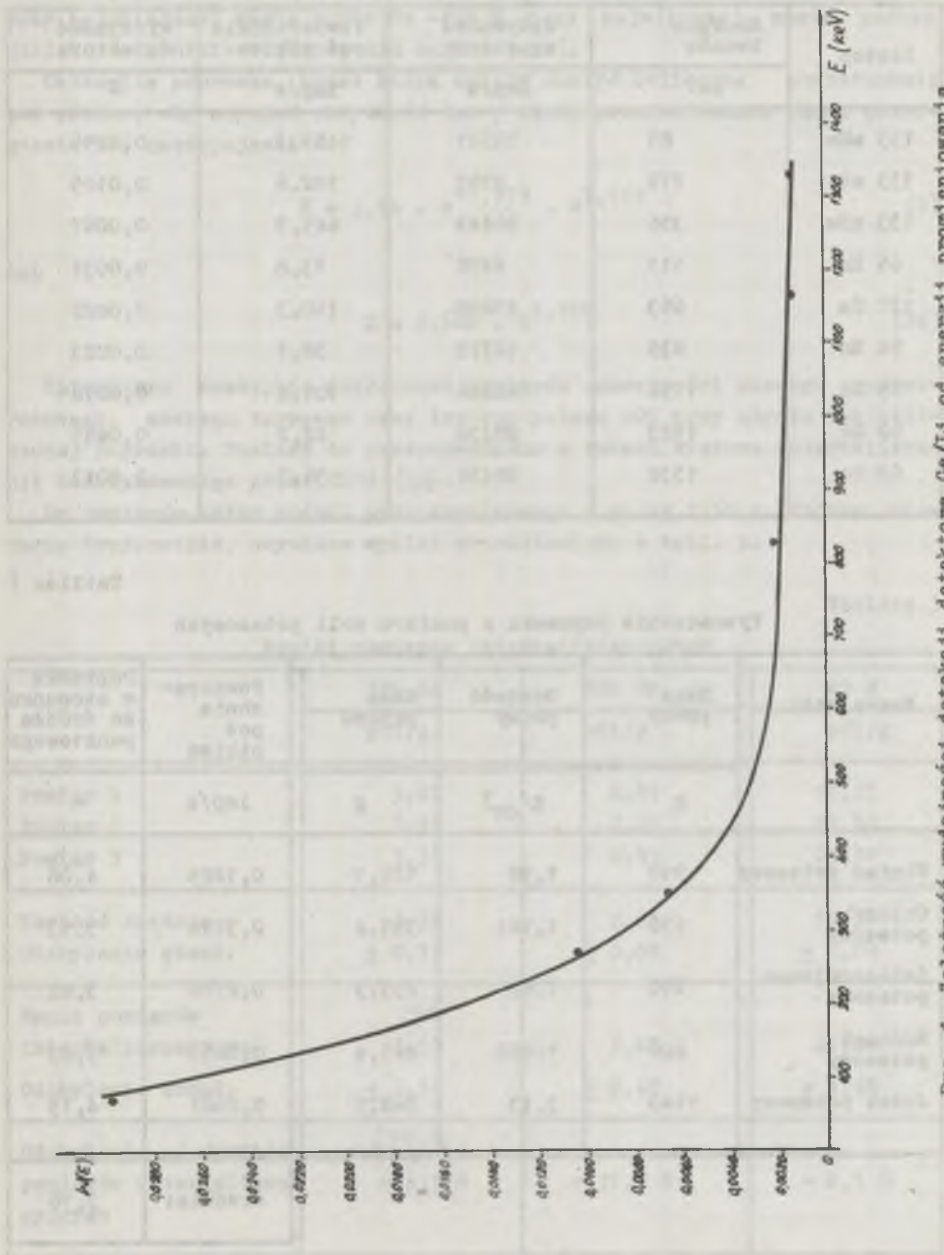


Fig. 1. Zależność wydajności detekcji detektora Ge/Li od energii promieniowania

Tablica 1

Występowanie naturalnej promieniotwórczości w rudach  
cyjankowo-żelazowych i produktach ich przeróbki

Izotop	Energia kwantu	Aktywność wg atestu	Powierzchnia pod pikiem	Wydajność detektora
	keV	imp/s	imp/s	-
133 mBa	81	50321	1489,3	0,0296
133 mBa	276	9785	102,6	0,0105
133 mBa	356	96449	645,9	0,0067
65 Zn	511	4458	13,8	0,0031
137 Cs	663	49698	110,3	0,0022
54 Mn	835	16775	38,4	0,0023
65 Zn	1116	62246	101,2	0,0016
60 Co	1173	28438	42,2	0,0015
60 Co	1332	28438	36,7	0,0013

Tablica 2

Wyznaczenie poprawki z pomiaru soli potasowych

Nazwa soli	Masa próby	Gęstość próby	Masa potasu	Powierzchnia pod pikiem	Poprawka w stosunku do źródła punktowego
	g	g/cm <sup>3</sup>	g	imp/s	-
Winian potasowy	910	1,98	126,1	0,1285	4,08
Chlorek potasowy	670	1,984	351,4	0,3716	3,93
Żelazocyjanek potasowy	690	1,87	255,5	0,2776	3,82
Rodanek potasowy	600	1,886	241,4	0,2615	3,83
Jodek potasowy	1140	3,13	268,5	0,2687	4,15
				średnia:	3,96

Obliczone wartości poprawki nie wskazują, aby zależała ona w istotny sposób od masy lub gęstości próbki (przy zachowaniu geometrii pomiaru). Wartość poprawki zmienia się w stosunku do obliczonej średniej od  $-3,5\%$  przy najmniejszej masie próby do  $+4,8\%$  przy największej masie próbki (blisko dwukrotnie większej niż najmniejsza).

Całkowita poprawka, przez którą należy mnożyć obliczoną powierzchnię pod pikem, aby uzyskać aktywność danej linii promieniowania gamma przedstawia się następująco:

$$K = 3,96 \cdot e^{-1,779} \cdot E^{1,175} \quad (2)$$

lub

$$K = 0,668 \cdot E^{1,175} \quad (2a)$$

Sprawdzono następnie dokładność pomiarów zawartości szeregu uranoworadowego, szeregu torowego oraz izotopu potasu  $^{40}\text{K}$  przy użyciu tak obliczonej poprawki. Pomiaru te przeprowadzono w ramach systemu interkalibracji koordynowanego przez CLOR [10].

Do pomiarów użyto próbki pyłu dymnicowego o wadze 1150 g. Próbkę mierzono trzykrotnie, uzyskane wyniki przedstawiono w tabl. 3.

Tablica 3

Wyniki pomiarów interkalibracyjnych

	226 Ra	232 Th	40 K
	pCi/g	pCi/g	pCi/g
Pomiar 1	3,47	2,81	17,25
Pomiar 2	3,18	2,97	19,53
Pomiar 3	3,31	2,95	21,31
Wartość średnia	3,32	2,91	19,36
Odchylenie stand.	$\pm 0,15$	$\pm 0,09$	$\pm 2,04$
Wynik pomiarów interkalibracyjnych	3,53	2,47	21,06
Odchylenie stand.	$\pm 0,52$	$\pm 0,40$	$\pm 1,18$
Odchylenie od wyników pomiarów interkalibracyjnych	- 5,9 %	+ 17,8 %	- 8,1 %

Odchylenie standardowe wyników pomiarów interkalibracyjnych, stanowiących punkt odniesienia, wynosiło do 16 %. Można więc uznać, że przyjęte poprawki są właściwe i wykorzystywać je do obliczeń zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w próbkach.

### 3. WYSTĘPOWANIE NATURALNEJ PROMIENIOTWÓRCZOŚCI W RUDACH CYNKOWO-OŁOWIOWYCH

W celu rozpoznania występowania naturalnej promieniotwórczości w rudach cynkowo-ołowiowych pobrano próbki rud z różnych rejonów jednej z kopalń. Próbki pobrano z jedenastu różnych miejsc kopalni, przy czym w każdym z tych miejsc pobierano również próbki ze skał otaczających (dolomity, wapień, iły) oraz minerałów rudnych. W sumie zbadano 25 próbek. Oznaczono w nich zawartość szeregu uranowo-radowego, szeregu torowego oraz izotopu potasu 40 K.

Próbki podzielono na sześć grup:

- rudę bogatą (o dużej koncentracji minerałów rudnych),
- iły + substancje węgliste,
- dolomit okruszczony śladowy,
- dolomit nieokruszczony,
- wapień okruszczony śladowy,
- wapień nieokruszczony.

Dodatkowo obliczono zawartości badanych radionuklidów w całości dolomitu i w całości wapienia.

Wyniki pomiarów przedstawiono w tabl. 4.

Tablica 4

Zawartość pierwiastków promieniotwórczych w wydzielonych odmianach rudy

Nazwa próby	Zawartość w pCi/g		
	226 Ra	232 Th	40 K
Ruda bogata	0,21	0,10	0,67
Iły + subst. węgl.	0,85	0,46	4,00
Dolomit okruszczony śladowy	0,46	0,22	2,42
Dolomit nieokruszczony	0,99	0,31	1,42
Dolomit całość	0,88	0,23	2,58
Wapień okruszczony śladowy	0,34	0,23	2,67
Wapień nieokruszczony	1,07	0,29	5,25
Wapień całość	1,07	0,28	2,67

Najniższe zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych występują w rudzie bogatej, natomiast najwyższe - w wapieniach i dolomitach nieokruszczonych. Wynika stąd wniosek, że naturalna radioaktywność jest związana z minerałami nierudnymi, które w czasie procesów przetwórczych będą przechodzić do odpadów. Dodatkowo wskazuje na to fakt, że w przypadku okruszczenia tych skał jednocześnie maleje w nich zawartość naturalnych radionuklidów.

Nie można jednak na podstawie dotychczasowych badań stwierdzić, czy istnieje zależność zawartości radioizotopów naturalnych od lokalizacji miejsca, z którego pobrano próbkę.

Prowadzone są przez nas dalsze badania nad występowaniem naturalnej promieniotwórczości w złożu rud cynkowo-ołowiowych.

#### 4. ZACHOWANIE SIĘ NATURALNYCH RADIONUKLIDÓW PODCZAS PRZERÓBKI MECHANICZNEJ RUD SIARCZKOWYCH CYNKU I OŁOWIU

Badania te przeprowadzono na próbkach pochodzących z instalacji przemysłowej jednego z zakładów przeróbki.

Do pomiarów wytypowano rudę surową w postaci nadawy oraz produkty wzbogacania, tzn. koncentrat i odpady. Dążono przy tym, aby opróbowaniem objąć możliwie wszystkie wejścia i wyjścia procesu technologicznego.

Pobrano więc próbki:

- nadawy: ruda cynkowo-ołowiowa,
- produktu: blenda produkcyjna (koncentrat),
- odpadów: odpady ze wzbogacania w cieczy ciężkiej zawieszinowej (tzw. odpady popłuczkowe), odpady końcowe flotacji.

Zrezygnowano z pobierania próbek galeny flotacyjnej, ponieważ przeprowadzone wcześniej badania galeny osadowej nie wykazały w niej obecności naturalnych radionuklidów [1]. Dodatkowo pobierano próby nadawy na flotację kolektywną.

Próbki pobierano w taki sposób, aby uzyskać średnią za okres ok. 15 dni. Pobrano siedem takich próbek. Miało to na celu uniknięcie przypadkowych fluktuacji wyników pomiarów, spowodowanych przerabianiem różnego typu rudy o różnej przypadkowej zawartości naturalnych radionuklidów.

Wyniki badań przedstawiono w tabl. 5. Podano w niej ostateczne rezultaty pomiarów zawartości szeregu uranowo-radowego ( $^{226}\text{Ra}$ ), szeregu torowego ( $^{232}\text{Th}$ ) oraz izotopu potasu  $^{40}\text{K}$  w poszczególnych rodzajach próbek.

Podczas procesów przeróbki rudy następuje przechodzenie naturalnych substancji promieniotwórczych do odpadów. Zjawisko to stwierdzono dla szeregu uranowo-radowego i dla potasu. Nie zaobserwowano tego jedynie dla szeregu torowego. W przypadku szeregu uranowo-radowego odpady wzbogaciły się w związku z tym o 19 % w stosunku do nadawy, dla potasu wzbogacenie

wynosiło 24 %. Niższe zawartości naturalnych radionuklidów w produkcie przeróbki mechanicznej - koncentracie blendowym - potwierdzają wysunięta wcześniej tezę, iż towarzyszą one przede wszystkim skałom otaczającym pło-  
nym (dolomity, wapienie, iły).

Tablica 5

Zawartość pierwiastków promieniotwórczych w rudzie  
i w produktach wzbogacania

Nazwa próby	Z a w a r t o ś ć w pCi/g		
	226 Ra	232 Th	40 K
Ruda cynkowo-ołowiowa	0,58 ± 0,04	0,45 ± 0,21	1,75 ± 0,17
Odpady popłuczkowe	0,55 ± 0,07	0,43 ± 0,15	2,08 ± 0,42
Nadawa na flotację kolektywną	0,63 ± 0,08	0,30 ± 0,11	2,75 ± 0,50
Odpady końcowe flotacji	0,69 ± 0,18	0,41 ± 0,12	2,17 ± 0,41
Koncentrat blendowy	0,18 ± 0,05	0,17 ± 0,06	1,00 ± 0,42

W koncentracie blendowym ich zawartości są około trzykrotnie niższe niż w rudzie cynkowo-ołowiowej podawanej do przerobu.

Koncentrat blendowy uzyskany w wyniku flotacji poddawany jest następnie procesom pirometalurgicznym, w wyniku których otrzymuje się cynk metaliczny. Odpady po wzbogaceniu w cieczy ciężkiej zawieszinowej i odpady poflotacyjne są w części składowane na zwałach, w części wykorzystywane jako kruszywo dla budownictwa i drogownictwa (odpady popłuczkowe) lub nawóz dla rolnictwa (odpady poflotacyjne [3]).

Stwierdzone ilości naturalnych radionuklidów są na takim samym poziomie, jak w środowisku, do którego są kierowane odpady; nie stanowią więc czynnika skażającego to środowisko. Konieczna jest jednak stała kontrola ze względu na możliwość wystąpienia fluktuacji, jakich dotychczas nie obserwowano.

## 5. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania krajowych rud cynku i ołowiu potwierdziły występowanie w nich naturalnej promieniotwórczości. Zbadano ilościowo zawartości szeregów promieniotwórczych: uranowo-radowego i torowego oraz izotopu potasu 40K. Stwierdzono, że w rudzie surowej szeregi promieniotwórcze występują w ilościach rzędu 1 pCi/g.



W procesie przeróbki tych rud następuje nieznaczne podwyższenie zawartości naturalnych radionuklidów w niektórych produktach wzbogacania. Przede wszystkim są to różnego typu materiały odpadowe usuwane do otoczenia. Odpady te nie stanowią jednak źródła stwierdzonego wzrostu radioaktywności w rejonach przemysłowych [12], ponieważ zawartość w nich naturalnych radionuklidów mieści się w granicach średnich ich zawartości w otoczeniu. Wagi sprawie badań radioaktywności nadaje fakt, iż materiały te są w coraz większym stopniu wykorzystywane wtórnie w różnych dziedzinach gospodarki. Zawartość w nich naturalnych radionuklidów, aczkolwiek nie przekraczająca średnich stężeń dla tego typu kopalin może stanowić problem zarówno dla budownictwa [13], jak i dla rolnictwa [14], bowiem radionuklidy te są włączane do obiegu ekologicznego.

Niezbędna jest więc pełna znajomość zarówno źródeł emisji naturalnych radionuklidów do otoczenia, jak również ich zachowania się i wpływu na środowisko. Dotychczasowe badania nie wskazują, aby odpady górnictwa rud Zn-Pb powodowały skażenie środowiska naturalnymi radionuklidami. Konieczne jest jednak dalsze prowadzenie prac w tym zakresie, trudno bowiem zapobiegać niebezpieczeństwu, którego nie zna się dokładnie.

#### LITERATURA

- [1] Gorbacev U.M. i in.: Osnovnye charakteristiki izotopov tiazelych elementov. Atomizdat, Moskva 1975.
- [2] Harańczyk Cz.: Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1965.
- [3] Praca zbiorowa: Program kompleksowego zagospodarowania mineralnych surowców odpadowych w przemyśle metali nieżelaznych. Opr. wewn. ZBiPM CUPRUM, Wrocław 1975.
- [4] Włodek S., Grzybowska D., Bysiek M.: Wpływ działalności człowieka na migrację  $^{226}\text{Ra}$  w środowisku. Nukleonika 1970, vol. 15, nr 19-10.
- [5] Grossman A., Kwapuliński J., Łukasik K.: Zawartość  $^{226}\text{Ra}$  na terenie województwa katowickiego. Nukleonika 1973, vol. 18, nr 10.
- [6] Kwapuliński J.: Skażenie promieniotwórcze na wybranych terenach południowej Polski. Wyd. "Śląsk", Katowice 1975.
- [7] Jaworowski Z., Bilkiewicz J., Kownacka L., Włodek S.: Artificial Sources of Natural Radionuclides in Environment. Procc. of the Second Symp. on the Natural Radiation in Environment, Houston, Texas, 7-11 Aug. 1972, Adams J.A.S., Lowder W.M. Editors. U.S.
- [8] Peńsko J., Stpiczyńska Z.: Metoda i wstępne wyniki pomiarów naturalnej radioaktywności w elektrownianych popiołach lotnych i żużlach. Nukleonika 1977, vol. 22, nr 6.
- [9] Jaworowski Z., Grzybowska D.: Natural Radionuclides in Industrial and Rural Soils. The Science of the Total Environment, 7/1977. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.

- [10] Pietruszewska A., Gwiazdowski B., Jagielak J., Oktaba J., Walkowicz A., Mamont-Cieśla K.: Pomiary interkalibracyjne aparatury do pomiarów stężeń pierwiastków promieniotwórczych w odpadach elektrownianych. Opr. wewn. CLOR nr 23/77/2-II, Warszawa 1977.
- [11] Girczys J., Skowronek J., Źródłowski B.: Występowanie naturalnych izotopów promieniotwórczych w rudach i produktach przeróbki rud Zn -Pb. Sprawozdanie ZBiPM CUPRUM, Bytom 1978.
- [12] Jaworewski Z. et al.: Influence of Nuclides from Industrial Operations. BIOLOGICAL IMPLICATIONS OF METALS IN THE ENVIRONMENT. Procc. 15th Annual Hanford Life Science Symp. Richland, Wash. Sept.- Oct. 1975.
- [13] Zastawny A.: Teoretyczne oszacowanie mocy dawki promieniowania gamma w budownictwie. Nukleonika 1978, wol. 23, nr 3.
- [14] Śmierczalska K.: Niektóre aspekty badań nad skażeniem środowiska radionuklidami oraz pierwiastkami metali ciężkich. Podst. Nauk Roln. 1973. t. 20, nr 3.

Wpłynęło do Redakcji 29.04.1982 r. Recenzent: Dr inż. Janusz Sużkowski

СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ГАММА ЦИНКОВО-СВИНЦОВОЙ  
РУДЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Р е з ю м е

Цинково-свинцевая руда и продукты ее обогащения были подвержены исследованиям методом гамма-спектрометрии на содержание урана, тория и изотопа калия 40 К. Было обнаружено, что среднее содержание этих элементов в месторождении не отличается от их средних концентраций в земной коре. Выступают они тоже в окружающих скалах. В результате механических переработок этой руды радионуклиды переходят в отходы, в которых тоже не создаст опасных для жизни концентраций. По мнению авторов, в районе эксплуатации и в окружающей среде не существует состояния экологической угрозы.

SPECTROMETRIC GAMMA INVESTIGATIONS CONCERNING ZINC-LEAD ORES AND THE  
PRODUCTS OF THEIR PROCESSING

S u m m a r y

Zinc-lead ore and its products of enrichment was subjected to investigations using the method of gamma spectrometry for the content of uranium, thorium and the isotope of potassium 40K. It was ascertained that the mean content of these elements in a deposit does not diverge from their mean concentration in the lithosphere. They also accompany the surrounding rocks.

As a result of mechanical processing of this ore radionuclides pass into discards in which they do not form concentrations dangerous for life, either. According to the authors, in the exploitation areas and in the surroundings there is no state of ecological hazard.