

# Bar, stront i rad w osadach podziemnych i powierzchniowych osadników wód dołowych

## Barium, strontium and radium in sediments from underground and surface sedimentation tanks



Mgr inż. Hubert Makula<sup>\*)</sup>



Dr hab. Bogusław Michalik<sup>\*)</sup>



Dr Zbigniew Bzowski<sup>\*)</sup>

**Treść:** W pracy zaprezentowano wyniki badań osadów pochodzących z wód dołowych, które w związku z zagrożeniem wodnym kopalń węgla kamiennego są usuwane. Przed ich zrzutem do wód powierzchniowych wody te są odprowadzane do podziemnych lub powierzchniowych osadników. Proces ten prowadzi do powstawania osadów, których skład odpowiada fazom mineralnym skał płonnych otaczających pokłady węgla, wymieszanych z fazami powstającymi z wód dołowych w osadnikach. Przeprowadzone badania mineralogiczne i chemiczne pozwoliły na stwierdzenie w osadach wód dołowych baru, strontu, ołowiu oraz kilku innych metali związanych z siarczanami, siarczkami, węglanami oraz minerałami ilastymi. Korelacje pomiędzy ilościami baru, strontu i radu pozwoliły na udokumentowanie diadochii Sr i Ra w barycie. Badania osadów wód dołowych są podstawą do określenia możliwości ich gospodarczego wykorzystania.

**Abstract:** The article presents the results of research of sediments from underground waters which are removed due to the water hazard in hard coal mines. Before their drop into surface waters, they are discharged to underground or surface sedimentation tanks. This process leads to the formation of sediments, the composition of the sediments is the blend of the mineral phases mainly corresponding to gangue rocks surrounding coal deposits and the phases precipitated from underground waters in the sedimentation tanks. The conducted mineralogical and chemical researches enabled to find barium, strontium, lead and some other metals associated with sulfates, sulfides, carbonates and clay minerals. The values of correlation amounts of barium, strontium and radium enabled to documenting the diadochy in barite. The research of underground water sediments are the basis for determining the possibilities of their economic use.

### Słowa kluczowe:

bar, stront, rad, osady z wód dołowych

### Key words:

barium, strontium, radium, sediments in underground waters

## 1. Wstęp

Wody podziemne zawierające izotopy radu związane z węglem kamiennym i kruszcami rud metali występują w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (GZW) oraz towarzyszą sudeckim złożom rud żelaza. Związane jest to z procesami pomagmowymi oraz epigenetycznymi sedymentacji osadów karbońskich. Eksploatacja węgla kamiennego, ze względu na zagrożenie wodne, wymaga usuwania wód podziemnych na powierzchnię, a następnie odprowadzenia do cieków powierzchniowych. Ograniczenie negatywnego wpływu odprowadzanych wód podziemnych na wody powierzchniowe wymaga gromadzenia tych wód w osadnikach dla ich oczyszczenia z zawiesiny. Osadniki mogą mieć charakter zbiorników pod-

ziemnych (prewencyjnych) zlokalizowanych w nieczynnych wyrobiskach lub zbiorników powierzchniowych. Często praktyką jest adaptowanie sztucznych stawów lub antropopresyjnie przekształconych zbiorników wodnych na cele osadników powierzchniowych. Sedymentacja w osadnikach zarówno podziemnych, jak i powierzchniowych pozwala na sedymentację osadów zawierających podwyższone stężenia różnych składników, w tym siarczanu baru (Lebecka 1991, Michalik 2011, Bzowski, Michalik 2015, Jirásek i in. 2020). W zależności od pochodzenia wód podziemnych, powstające osady z tych wód różnią się składem mineralnym i co za tym idzie, składem chemicznym. Skład mineralny i chemiczny osadów w osadnikach wód dołowych z kopalń węgla kamiennego GZW Węglowego nawiązuje do składu karbońskich skał płonnych, głównie piaskowców, występujących w utworach górnego karbonu. Ponadto skład mineralny osadów uzupełniają fazy zwią-

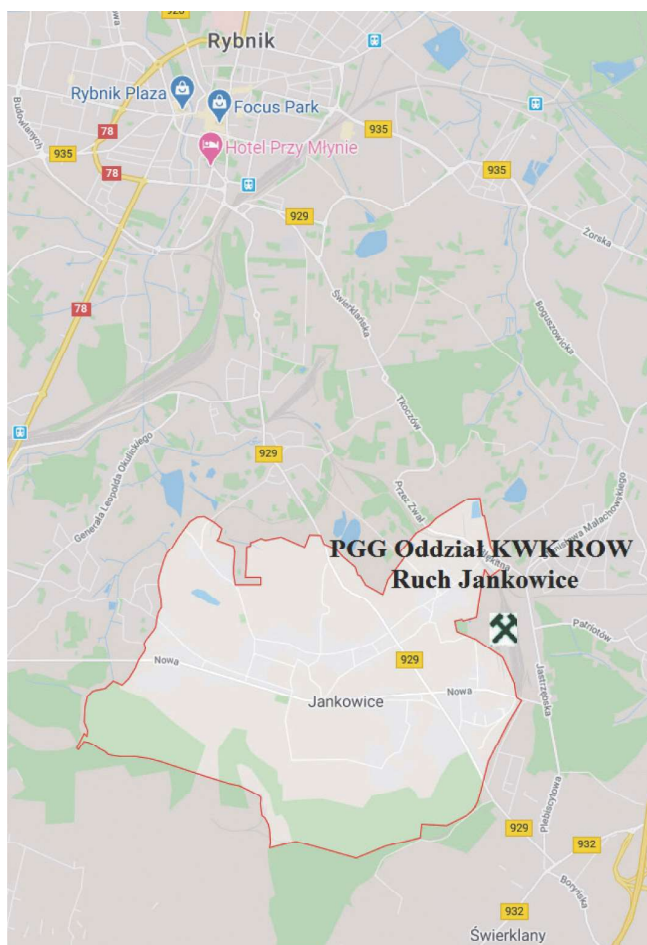
<sup>\*)</sup> Główny Instytut Górnictwa, Katowice

zane z procesem krystalizacji barytu, innych siarczanów oraz halitu i tlenowodorotlenków żelaza. Mechanizm powstawania barytu, jako minerału wytrącanego z roztworów wodnych jest dobrze rozpoznany (Pina i in. 1998, Ruiz-Agudo i in. 2013), podobnie jak proces krystalizacji w warunkach laboratoryjnych barytu z roztworów zawierających Pb, Sr i Ra (Brandt i in. 2015, Vinograd i in. 2018). Ponadto jony radu  $Ra^{2+}$  mogą być wytrącane z węglanami wapnia ( $CaCO_3$ ), kalcytem lub/i aragonitem (Bzowski, Michalik 2015). Przypuszczać można, że proces wytrącania barytu w postaci barytu z wód podziemnych z kopalni węgla kamiennego GZW, wraz ze strontem i radem, może prowadzić do koncentracji tych składników w ilościach większych od zawartości oszacowanych w skorupie ziemskiej.

W związku z tym, konieczne jest rozpoznanie zawartości: barytu, strontu i radu w osadach osadników dla możliwości ich surowcowego wykorzystania. Istnieje wiele wątpliwości dotyczących występowania podstawień strontu, ołowiu i radu w barytach osadów wód dołowych.

## 2. Materiał badawczy i metody badań

Dla przeprowadzenia badań zawartości: barytu, strontu oraz innych składników chemicznych pobrano 17 próbek osadów pochodzących z osadników kopalni węgla kamiennego Polskiej Grupy Górniczej (PGG) Oddział KWK ROW Ruch Jankowice w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (rys. 1).



Rys. 1. Lokalizacja PGG Oddział KWK ROW Ruch Jankowice na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w Polsce

Fig. 1. The location of Jankowice Coal Mine of Rybnik Coal Area in the Upper Silesian Coal Basin in Poland

Badania chemiczne pobranych próbek osadów wykonano metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (XRF). Do oznaczeń wykorzystano XRF Primus 2 firmy Rigaku Corporation oraz akredytowane procedury własne Laboratorium Analiz Odpadów Stałych Zakładu Monitoringu Środowiska Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach.

Badania mineralogiczne wykonano dyfraktometryczną metodą proszkową (DSH), w geometrii Bragg-Brentano, wykorzystując dyfraktometr D8 Discover firmy Bruker w Zakładzie Monitoringu Środowiska Głównego Instytutu Górnictwa, promieniowanie  $CuK\alpha$ , filtr Ni i detektor LYNXEYE\_XE. Skład mineralny oznaczono i wyliczono na podstawie wzorców licencjonowanych w PDF-4+ 2019 RDB, bazie ICDD (International Centre for Diffraction Data) oraz baz danych: ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) i NIST (National Institute of Standard and Technology). Do rejestracji i diagnostyki wykorzystano programy DIFFRAC v.4.2 oraz TOPAS v.4.2. Bruker AXS. Wyliczenia ilościowe faz krystalicznych i substancji amorficznej wykonano w oparciu o metodykę Rietvela (Bish, Post 1993, Mahieux i in. 2010, Kowalska 2013) oraz z wykorzystaniem substancji ZnO jako wzorca wewnętrznego.

Pomiary aktywności izotopów radu wykonano przy użyciu wysokiej rozdzielczości spektrometru gamma HPGe, z poziomem oznaczalności mniejszym od 1 Bq/kg, w Śląskim Centrum Radiometrii Środowiskowej, Zespołu Laboratoriów Badawczych i Wzorcujących Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach.

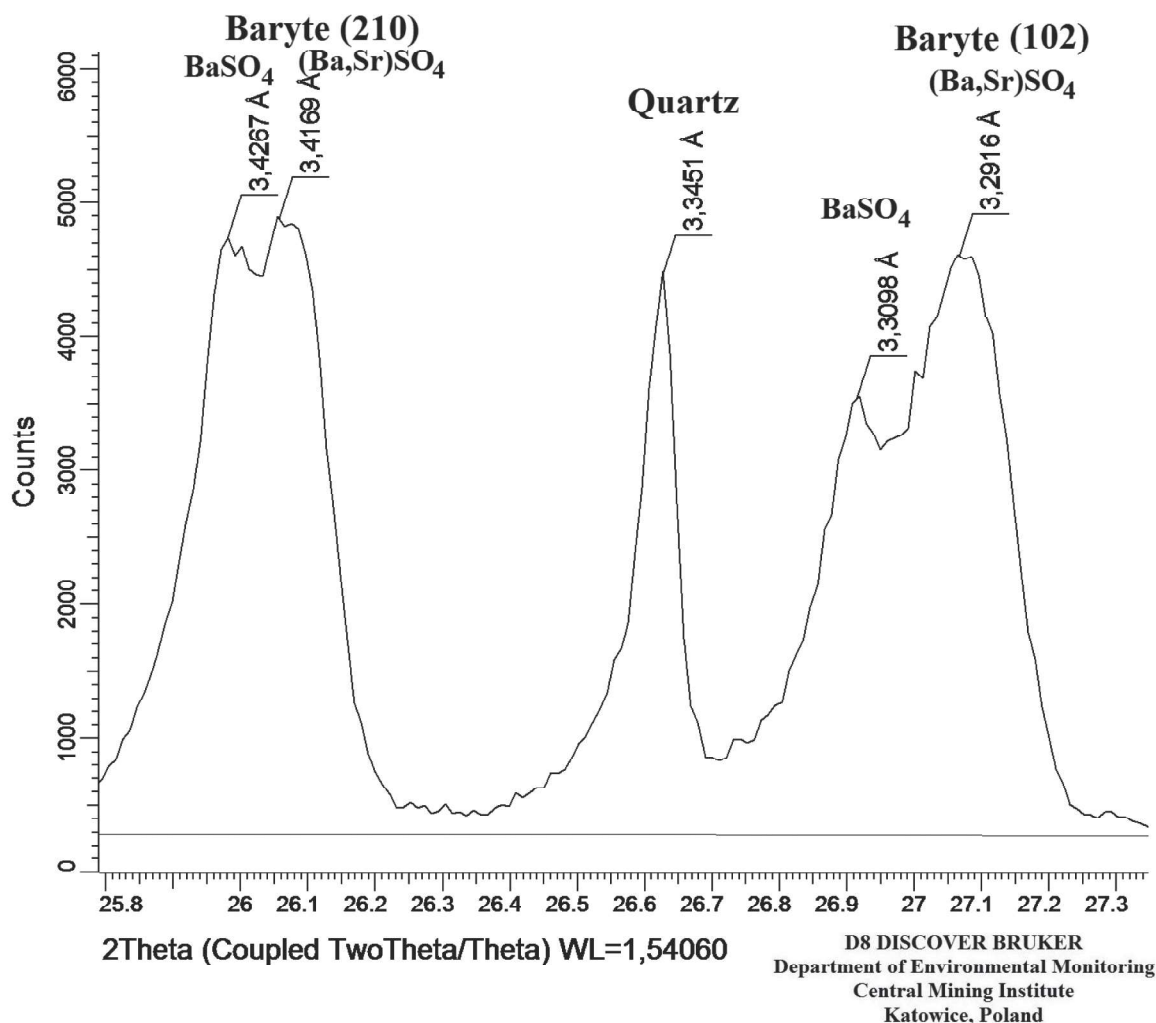
## 3. Wyniki badań

### 3.1. Skład mineralny osadów

W badanych próbkach osadów z osadników wybranej kopalni węgla kamiennego stwierdzone krystaliczne fazy mineralne to:

- kwarc  $SiO_2$ ,
  - kaolinit  $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_8$ ,
  - chloryt jako klinochlor  $(Mg, Al)[AlSi_3O_{10}](OH)_8$ ,
  - illit  $(K, H_3O^+)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ ,
  - muskowit  $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$  – biotyt  $K(Mg, Fe, Mn)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ ,
  - skalenie: albit  $Na[AlSi_3O_8]$  – ortoklaz lub mikroklin  $K[AlSi_3O_8]$ ,
  - baryt  $BaSO_4$ ,
  - gips  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,
  - bassanit  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ,
  - jarosyt  $KFe_3(SO_4)(OH)_6$ ,
  - syderyt  $FeCO_3$ ,
  - kalcyt  $CaCO_3$ ,
  - dolomit  $CaMg[CO_3]_2$  – ankeryt  $Ca(Fe, Mg)[CO_3]_2$ ,
  - halit  $NaCl$ ,
  - piryt  $FeS_2$ ,
  - hematyt -  $Fe_2O_3$ ,
  - magnetyt  $FeFe_3O_4$ ,
  - mullit  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ,
- oraz substancja bezpostaciowa występująca w postaci węgla kamiennego.

Z zaprezentowanego zestawu minerałów kwarc, minerały ilaste, kalcyt i baryt stwierdzono we wszystkich badanych osadach. Najczęściej towarzyszą im skalenie i hematyt. Oprócz barytu stwierdzono inne siarczany jak gips i jarosyt, a poza kalcytem stwierdzono węglany z asocjacji dolomit – ankeryt – syderyt. Baryt pod względem morfologicznym wykazuje wiele postaci i najczęściej występuje w zbitych skupieniach



Rys. 2. Fragmenty dyfraktogramów dokumentujące dwie formy barytu w koncentratkach z badanych osadów  
 Fig. 2. The extracts of diffraction patterns documenting two forms of barite in concentrates from the studied sediments

ziarnistych o pokroju tabliczkowym oraz w formach skorupowych, naciekowych i ziemistych. Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) krystalizuje w klasie bipiramidy rombowej, podobnie jak siarczan strontu – celestyn ( $\text{SrSO}_4$ ), siarczan ołowiu – anglezyt ( $\text{PbSO}_4$ ) i radu ( $\text{RaSO}_4$ ). Stwierdzony w osadach podziemnych i powierzchniowych osadników wód dołowych z kopalni węgla kamiennego PPG Oddział KWK ROW Ruch Jankowice baryt to formy bezpośrednio związane ze źródłami dostarczania oraz powstające w osadzie. Badania dyfraktometryczne (XRD) pokazują, że podstawową formą barytu jest prawie „czysta” faza krystaliczna  $\text{BaSO}_4$  bez domieszek w miejsce baru innych jonów. Drugą formą barytu, pod względem fazowym, jest krystaliczny związek  $\text{BaSO}_4$  zawierający stront, występujący obok formy pierwszej (rys. 2).

### 3.2. Bar, stront i rad w badanych osadach

Bar w badanych próbkach osadów z wód dołowych wybranej kopalni węgla kamiennego występuje w ilościach od 0,88 do 44,10% przy średniej 15,60%, a stront w przedziale zawartości 0,04 – 4,18% przy średniej 1,63% (tab. 1).

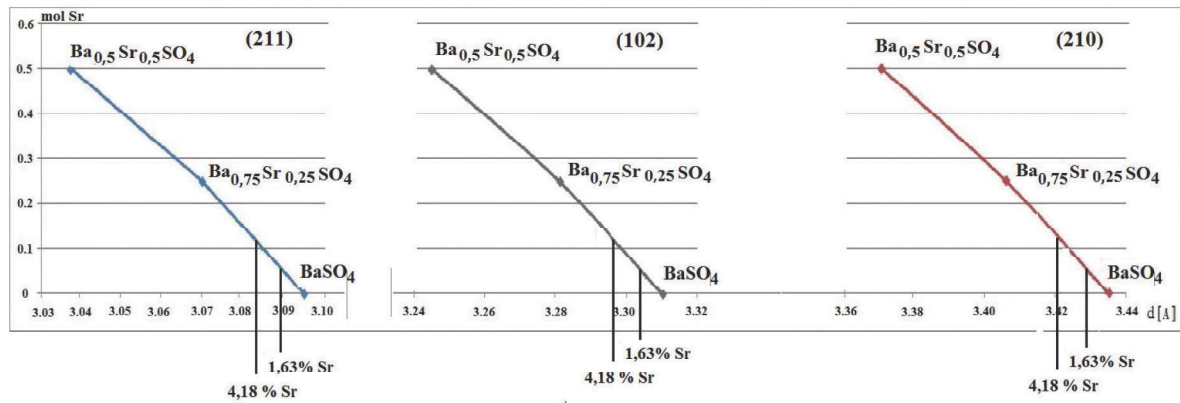
Ponieważ stwierdzono, że w badanych osadach występuje istotna korelacja zawartości baru i strontu o wartości 0,90 na poziomie istotności  $\alpha = 0,005$  dla  $n = 17$  (tab. 5), przyjęto, że całość oznaczonego strontu związana jest w barycie. Zatem forma barytu z udziałem strontu w maksymalnej ilości 4,18% wyraża się wzorem  $\text{Ba}_{0,89}\text{Sr}_{0,11}\text{SO}_4$ , a dla wartości średniej 1,63% Sr wzorem  $\text{Ba}_{0,95}\text{Sr}_{0,05}\text{SO}_4$ . Wartości sieciowe  $d$  dla ścian 210, 102 i 211 barytów strontowych w bada-

Tabela 1. Zawartości Ba i Sr oraz zanieczyszczeń metalami badanych próbek osadów z wód dołowych  
 Table 1. The content of Ba and Sr and metal impurities of the examined samples of sediments from underground waters

| N = 17    | Ba    | Sr   | Cr   | Cu   | Ni   | Pb   | Zn   |
|-----------|-------|------|------|------|------|------|------|
|           | w %   |      |      |      |      |      |      |
| Average   | 15,60 | 1,63 | 63   | 44   | 74   | 90   | 262  |
| Min.      | 0,88  | 0,04 | < 10 | < 10 | < 10 | < 10 | 72   |
| Max.      | 44,10 | 4,18 | 142  | 210  | 180  | 750  | 1080 |
| Std. dev. | 12,87 | 1,30 | 53   | 56   | 56   | 180  | 238  |

**Tabela 2. Dane diagnostyczne barytów z bazy danych PDF 4+ 2019 ICDD dla metody XRD**  
**Table 2. Diagnostic data of barites from the PDF 4+ 2019 ICDD database for the XRD method**

| hkl | BaSO <sub>4</sub> | Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,25</sub> SO <sub>4</sub> | Ba <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> SO <sub>4</sub> | SrSO <sub>4</sub> |
|-----|-------------------|--|---|-------------------|
|     | wartości d (Å)    |  |   |                   |
| 210 | 3,435             | 3,406  | 3,371   | 3,300             |
| 102 | 3,310             | 3,281  | 3,245   | 3,175             |
| 211 | 3,095             | 3,070  | 3,038   | 2,978             |



**Rys. 3. Zależności ilości strontu w barycie w odniesieniu do wartości sieciowych d dla wskazanych ścian hkl**  
**Fig. 3. Dependencies of strontium amounts in barite in relation to d lattice values for the hkl faces indicated**

nych osadach (tab. 2) o podanych zależnościach molowych (rys. 3) stwierdzono na wielu dyfraktogramach, w tym na fragmencie zaprezentowanym jako rysunek 2.

Pomiary stężeń radu w badanych próbkach osadów z wód dołowych wybranej kopalni węgla kamiennego PGW wahają się od 295 do 69 000 Bq/kg, przy czym stężenia <sup>226</sup>Ra w przedziale 1 900 – 69 000 Bq/kg, <sup>228</sup>Ra – 775 – 25 200 Bq/kg oraz <sup>224</sup>Ra – 295 – 17 100 Bq/kg. Wyliczono średnie wartości dla <sup>226</sup>Ra 22 500 Bq/kg przy odchyleniu standardowym 20 140 Bq/kg, <sup>228</sup>Ra – 9 190 Bq/kg przy odchyleniu standardowym 7 350 Bq/kg oraz <sup>224</sup>Ra – 5550 Bq/kg przy odchyleniu standardowym 6 280 Bq/kg. Wynika z tego, że uzyskane pomiary stężeń radu dla poszczególnych próbek zmieniają się w szerokim zakresie. Świadczy to o dużej niejednorodności badanych osadów, co może wynikać z różnorodności jego uziarnienia (Michalik 2011). Ponieważ osady w osadnikach powstają często w jednorodnych warunkach, wnioskować można, że rad będzie wytrącał się wraz z innymi składnikami powstającymi z wód dołowych, na przykład siarczanami i węglanami. Wyliczone współczynniki korelacji ilości: baru, strontu, chromu, miedzi, niklu, ołowiu i cynku pokazują, że istnieją mocne istotne zależności pomiędzy zawartościami Ba, Sr i stężeniami wszystkich izotopów radu (tab. 3). Potwierdza to współwystępowanie radu w barycie barowo-strontowym. Wynika z tego, że ogólny wzór barytu występującego w badanych osadach z wód dołowych zapisać należy jako Ba<sub>1,0-x-y</sub>Sr<sub>x</sub>Ra<sub>y</sub>SO<sub>4</sub>, gdzie y < 0,01 mol. Jednocześnie stężenia izotopów radu wykazują słabsze istotne zależności w korelacji z ilościami ołowiu oraz nie wykazują istotnych korelacji z pozostałymi oznaczonymi metalami (tab. 3). Można zatem przyjąć, że rad może współwystępować w minerałach zawierających ołów lub być razem z tym metalem sorbowany przez minerały ilaste i substancję organiczną. Jeśli jednak inne oznaczone metale nie są związane w fazach mineralnych, lecz są sorbowane przez minerały ilaste i substancję organiczną, to wyliczone współczynniki korelacji zależności stężeń radu do ilości tych metali, są w większości ujemne, co sugeruje, że znacznie ograniczona jest sorpcja radu. Jest to o tyle istotne, że usunięcie z osadów faz mineralnych będą-

cych nośnikami radu, na przykład siarczanów i węglanów, pozwoli na oczyszczenie pozostałego osadu i jego gospodarcze wykorzystanie. Działania takie należy podjąć, ponieważ stwierdzone stężenia radu w badanych osadach stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska.

**Tabela 3. Zależności w badanych osadach stężeń izotopów radu oraz zawartości Ba, Sr, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn na poziomie istotności α = 0,005**

**Table 3. Correlations between the contents of radium and Ba, Sr, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the studied sediments at the significance level α = 0.005**

| N = 17 | Ba   | Sr   | Cr     | Cu     | Ni     | Pb   | Zn     |
|--------|------|------|--------|--------|--------|------|--------|
| 226Ra  | 0,96 | 0,84 | - 0,45 | - 0,37 | 0,02   | 0,74 | - 0,43 |
| 228Ra  | 0,88 | 0,70 | - 0,34 | - 0,39 | - 0,04 | 0,50 | - 0,37 |
| 224Ra  | 0,93 | 0,76 | - 0,48 | - 0,39 | 0,02   | 0,68 | - 0,42 |

### 3.3. Diadochia innych metali w barytach badanych osadów

Poza strontem, który jak udowodniono wcześniej, jest związany w barycie, rozważyć należy możliwości diadochii innych metali w tym mineralu. Pod względem krystallochemicznym diadochia jest możliwa przy spełnieniu zasad sformułowanych przez V.M. Goldschmidta (Polański, Smulikowski 1969):

- pomiędzy dwoma jonami diadochia możliwa jest wtedy, gdy ich promienie jonowe różnią się od siebie mniej niż o 15%,
- z dwu diadochowo zastępujących się jonów mających równy ładunek jon, który ma mniejszy promień będzie łatwiej (wcześniej) wchodził do sieci krystalicznej mineralu,
- z dwu jonów o tym samym promieniu, lecz różnym ładunku będzie łatwiej wchodził do sieci krystalicznej ten, który ma wyższy ładunek.

W tabeli 4 zestawiono wielkości promieni jonowych popularnych i obecnych w badanych osadach metali

dwuwartościowych. Z zestawienia wynika, że promienie sieciowe ołowiu, strontu i radu spełniają pierwszy warunek diadachii, ponieważ różnią się o mniej niż 15% od wartości promienia jonowego baru. Pozostałe wymienione metale takie jak: cynk, kobalt, miedź, nikiel, wapń, i żelazo wykazują promienie jonowe o wartościach mniejszych o 15% w porównaniu do wartości promienia jonowego baru (tab. 4). Natomiast zgodnie z kolejną zasadą diadachii, podstawienia w pierwszej kolejności strontem, baru w barycie, wynikają z najmniejszego promienia jonowego Sr, w grupie Pb – Sr – Ra. Ograniczona ilość strontu w czasie krystalizacji barytu w badanych osadach sugeruje możliwość dalszej diadachii baru ołowiem i/lub radem. Ponieważ przedstawione zasady nie wyczerpują kryteriów diadachii krystalochemicznej pierwiastków, dla oceny tego zjawiska wykorzystano również taki parametr jak odstęp metal-tlen w sieci krystalicznej (tab. 4). Z analizy wartości tego parametru wynika, że wartości w przedziale 2,42 – 2,80 Å uzyskują Ba, Sr, Pb i Ra, a diametralnie odmiennymi odstępami metal – tlen (1,98 – 2,08 Å) charakteryzują się: Fe, Ni, Co, Zn i Cu. Wapń stanowi „element pośredni”, ponieważ charakteryzuje się odstępem metal – tlen o wartości 2,40 Å, czyli zbliżonym do Pb (2,42 Å), ale równocześnie promieniem jonowym 1,00 Å, dużo mniejszym od Ba, Pb i Ra. Można się zatem spodziewać diadachii wapnia w barycie strontowym (Jirásek i in. 2020). W przypadku badanych osadów z wód dołowych jednej z kopalni węgla kamiennego PGG nie można jednoznacznie określić diadachii wapnia w barycie, ponieważ we wszystkich osadach występuje kalcyt, a w niektórych również dolomit lub

ankeryt. Węglany te, a szczególnie kalcyt krystalizujący z wód dołowych, mogą również zawierać domieszki różnych jonów.

Wyniki badania zawartości takich metali jak: bar, stront, chrom, miedź, nikiel, ołów i cynk w osadach z wód dołowych kopalni węgla kamiennego PGG zaprezentowano w tabeli 1. Natomiast wartości korelacji pomiędzy wymienionymi metalami przedstawiono w tabeli 4. Z analizy wartości tych korelacji wynika, że oznaczone metale związane są z różnymi fazami mineralnymi. Nie uzyskano istotnych wartości korelacji pomiędzy zawartościami baru i strontu a ilościami: manganu, miedzi, chromu i cynku (tab. 5). Wynika z tego, że silna korelacja Ba i Sr potwierdza związek tych składników w siarczanach. Możliwy jest również układ Ba – Sr – Pb o czym świadczą istotne, lecz słabe, korelacje ilości ołowiu z zawartościami Sr i Ba. Natomiast pozostałe oznaczone metale występujące w osadzie nie wykazują korelacji ilościowych między sobą (tab. 5), co sugeruje, że są związane z wieloma składnikami badanych osadów. Wymienić należy takie fazy mineralne badanych osadów jak siarczki i glinokrzemiany oraz możliwość sorpcji oznaczonych metali przez minerały ilaste, związki żelaza oraz substancję organiczną.

#### 4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania mineralogiczne, fizykochemiczne i radiometryczne pozwoliły na prezentację i ocenę właściwości fizykochemicznych osadów wód dołowych kopalni węgla kamiennego PGG Oddział KWK ROW Ruch

**Tabela 4. Promienie jonowe i wartości odstępów metal – tlen dla wybranych jonów metali dwuwartościowych**

**Table 4. Ionic rays and metal-oxygen space value for selected divalent metal ions**

| Jon              | Promień jonowy* |                | Odstęp metal - tlen** |
|------------------|-----------------|----------------|-----------------------|
|                  | w Å             | ± 15%          | w Å                   |
| Ba <sup>2+</sup> | 1,36            | 1,156 – 1,564  | 2,79                  |
| Pb <sup>2+</sup> | 1,32            | mieści się     | 2,42                  |
| Sr <sup>2+</sup> | 1,16            | mieści się     | 2,56                  |
| Ra <sup>2+</sup> | 1,52            | mieści się     | 2,50                  |
| Ca <sup>2+</sup> | 1,00            | nie mieści się | 2,40                  |
| Fe <sup>2+</sup> | 0,82            | nie mieści się | 2,03                  |
| Ni <sup>2+</sup> | 0,69            | nie mieści się | 1,98                  |
| Co <sup>2+</sup> | 0,64            | nie mieści się | 2,00                  |
| Zn <sup>2+</sup> | 0,74            | nie mieści się | 2,05                  |
| Cu <sup>2+</sup> | 0,72            | nie mieści się | 2,08                  |

\* - wartości podano wg [www.ukladokresowy.pl](http://www.ukladokresowy.pl)

\*\* - wg S.R. Nockolds' a (vide Polański, Smulikowski 1969, s. 125)

**Tabela 5. Zależności pomiędzy zawartościami w badanych osadach Ba, Sr, Cr, Cu, Ni, Pb i Zn na poziomie istotności  $\alpha = 0,005$**

**Table 5. Correlations between the contents of Ba, Sr, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in the studied sediments at the significance level  $\alpha = 0.005$**

| N = 17 | Ba     |        |        |        |        |        |    |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----|
| Sr     | 0,90   | Sr     |        |        |        |        |    |
| Cr     | - 0,53 | - 0,38 | Cr     |        |        |        |    |
| Cu     | - 0,45 | - 0,39 | 0,38   | Cu     |        |        |    |
| Ni     | 0,04   | 0,10   | - 0,09 | 0,12   | Ni     |        |    |
| Pb     | 0,70   | 0,65   | 0,35   | - 0,23 | 0,10   | Pb     |    |
| Zn     | -0,44  | - 0,25 | 0,07   | - 0,05 | - 0,13 | - 0,24 | Zn |

Jankowice, ze szczególnym uwzględnieniem zawartości: baru, strontu i radu.

Stwierdzone ilości baru, strontu i radu zawarte są głównie w barycie obecnym w osadach pochodzących z osadników wód dołowych. Badaniami dyfraktometrycznymi (XRD) wykazano, że w osadach występują minimum dwie formy barytu: faza krystaliczna  $BaSO_4$  bez domieszek w miejsce baru innych jonów oraz baryt strontowy ( $BaSrSO_4$ ). Natomiast badania chemiczne osadów oraz metody statystyczne, to znaczy stwierdzone korelacje ilości baru, strontu i stężeń radu, potwierdzają, że w barycie i barycie strontowym występuje rad. Nie można wykluczyć, że rad może być związany również w innych siarczanach (gips, jarosyt), które krystalizują w czasie wysychania osadów. Ponadto jony  $Ra^{2+}$  mogą również wytrącać się razem z węglanami na przykład kalcytem lub/i aragonitem (Bzowski, Michalik 2015). Usunięcie z badanych osadów takich faz mineralnych jak siarczany i węglany pozwoli na oczyszczenie z promieniotwórczego radu i umożliwi gospodarcze wykorzystanie pozostałej masy osadu. Działania takie należy podjąć, ponieważ stwierdzone stężenia radu w badanych osadach stanowią potencjalne zagrożenie dla środowiska. Konieczne jest opracowanie warunków i oceny możliwości usunięcia przede wszystkim siarczanów (barytu) z osadów na drodze flotacji (Gurpinar i in. 2004), co pozwoli na otrzymanie materiału ilasto-kwarcowego przeznaczonego do gospodarczego wykorzystania.

*Badania zostały wykonane w ramach działalności statutowej GIG Katowice 2019 r. Nr 11155019-330 w Zakładzie Monitoringu Środowiska GIG Nr 93/19/SC.*

## Literatura

- BISH D.L., POST J.E. 1993 - Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *American Mineralogist*, No 78 (9-10), 932-940.
- BRANDT F., CURTI E., KLINKENBERG M., ROZOV K., BOSBACH D. 2015 - Replacement of barite by a (Ba,Ra) $SO_4$  solid solution at close-to-equilibrium conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* No 155, 1-15.
- BZOWSKI Z., MICHALIK B. 2015 - Mineral composition and heavy metal contamination of sediments originating from radium rich formation water. *Chemosphere* No 122, 79-87.
- GURPINAR G., SONMEZ E., BOZKURT V. 2004 - Effect of ultrasonic treatment on flotation of calcite, barite and quartz. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* No 113, 91-95.
- ICDD 2019 - International Centre for Diffraction Data PDF-4+. USA.
- JIRÁSEK J., MATÝSEK D., ALEXAP., OSOVSKÝ M., UHLÁŘ R., SIVK M. 2020 - High Specific Activity of Radium Isotopes in Baryte from the Czech Part of the Upper Silesian Basin –An Example of Spontaneous Mine Water Treatment. *Minerals* Vol. 10, No 103; 1-11; www.mdpi.com/journals/minerals
- KOWALSKA S. 2013 - Określenie ilościowego składu mineralnego skał zawierających minerały ilaste metodą Rietvelde. *Nafta-Gaz*, 69(12), 894-902.
- LEBECKA J. 1991 - Skażenia promieniotwórcze na Górnym Śląsku powodowane przez wody kopalniane i wytrącające się z nich osady. „*Wiadomości Górnicze*” nr 6.
- MAHIEUX P.Y., AUBERT J.E., CYR M., COUTAND M., HUSSON B. 2010 - Quantitative mineralogical composition of complex mineral wastes – Contribution of the Rietveld method. *Waste Management*, No 30, 378-388.
- MICHALIK B. 2011 – Skażenie promieniotwórcze środowiska spowodowane działalnością podziemnych zakładów górniczych. *Prace Naukowe GIG nr 883, Katowice.*
- PINA C.M., BECKER U., RISTHAUS P., BOSBACH D., PUTNIS A. 1998 - Molecular-scale mechanism of crystal growth in barite. *Nature* No 395, 483-486.
- POLAŃSKI A., SMULIKOWSKI K. 1969 - *Geochemia*. Wyd. Geolog. Warszawa.
- RUIZ-AGUDO C., PUTNIS C.V., RUIZ-AGUDO E., PUTNIS A. 2015 - The influence of pH on barite nucleation and growth. *Chemical Geology* No 391, 7-18.
- VINOGRAD V.L., KULIK D.A., BRANDT F., KLINKENBERG M., WEBER J., WINKLER B., BOSBACH D. 2018 - Thermodynamics of the solid solution – Aqueous solution system (Ba,Sr,Ra) $SO_4$  +  $H_2O$ : I. The effect of strontium content on radium uptake by barite. *Applied Geochemistry* 89, 59-74.

Artykuł wpłynął do redakcji – listopad 2019  
Artykuł akceptowano do druku – 25.01.2020