GŁÓWNY INSTYTUT GÓRNICTWA -

PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

ROZPRAWA DOKTORSKA

Odzysk barytu z osadów powstałych w wyniku zrzutu wód dołowych wzbogaconych w rad

mgr inż. Hubert Makuła

Promotor:

dr hab. Bogusław Michalik, prof. GIG-PIB

Promotor pomocniczy:

dr inż. Krzysztof Wierzchowski

Katowice, 2025

Serdeczne podziękowania chciałbym złożyć mojemu Promotorowi Panu dr hab. Bogusławowi Michalikowi prof. GIG-PIB za opiekę naukową, pomoc w realizacji badań radiometrycznych oraz bardzo cenne uwagi merytoryczne. Podziękowania składam także Panu Promotorowi Pomocniczemu dr inż. Krzysztofowi Wierzchowskiemu za pomoc w realizacji badań dotyczących wzbogacania barytu metodą flotacji oraz cenne wskazówki. Ponadto chciałbym wyrazić ogromne podziękowanie Panu dr Zbigniewowi Bzowskiemu za ciągłe mobilizowanie do realizacji kolejnych etapów pracy, pomoc w interpretacji badań mineralogicznych i chemicznych oraz wsparcie merytoryczne. Dziękuję także mojej Żonie Urszuli za cierpliwość oraz nieustanne wsparcie.

Streszczenie

Osady powstające w wyniku oczyszczania wód dołowych z zawartej w nich fazy stałej, przed ich zrzutem do wód powierzchniowych, gromadzone są w osadnikach powierzchniowych lub podziemnych. W trakcie kilkudziesięcioletniej działalności zakładu górniczego w pojedynczym osadniku możliwe jest zdeponowanie nawet ok. 150 000 t osadu. W południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego budowa geologiczna oraz warunki hydrogeologiczne sprzyjają procesom, które w efekcie prowadzonej działalności górniczej, prowadzą do powstawania osadów charakteryzujących się podwyższoną zawartością nuklidów promieniotwórczych. Osady, których depozycja zachodzi w podziemnych zrobach górniczych nie mają wpływu na otoczenie, ponieważ po wypełnieniu określonej, ograniczonej przestrzeni przeznaczonej do składowania, zgromadzony materiał pozostaje pod ziemią. W przypadku osadników powierzchniowych istnieje potrzeba zagospodarowania osadów ze względu na utrzymanie drożności systemu odwadniania kopalni. Zagospodarowanie osadów przez składowanie może stanowić poważny problem w aspekcie ochrony radiologicznej środowiska.

Osady stanowią mieszaninę wielu minerałów – kwarcu, minerałów ilastych, skaleni, węglanów, siarczanów oraz związków żelaza. Wcześniej prowadzone w ramach działalności Śląskiego Centrum Radiometrii Środowiskowej Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach badania osadów wykazały, że głównym źródłem nuklidów promieniotwórczych w osadach jest baryt ze względu na powinowactwo geochemiczne jonów radu oraz baru. Biorąc pod uwagę ilość osadu zgromadzonego w pojedynczym osadniku oraz fakt, że średnia zawartość barytu w osadach wynosi 20%, a niekiedy, ze względu na warunki sedymentacji, ilość barytu w niektórych rejonach osadnika może sięgać 40%, opracowanie odpowiednich metod pozyskiwania barytu z osadów miałoby uzasadnienie ekonomiczne oraz proekologiczne.

Niniejsza praca miała na celu określenie możliwości pozyskania z osadów koncentratu barytu jako surowca krytycznego w UE, traktowanego również jako nośnik radu, który, po wyodrębnieniu może mieć zastosowanie do celów medycznych. Usunięcie barytu z osadów jednocześnie wiąże się ze zmniejszeniem stężenia promieniotwórczego radu w pozostałej masie osadów, co w sposób istotny może ograniczyć problemy ochrony radiologicznej związane z utylizacją tego typu odpadów oraz umożliwić wykorzystanie osadu jako mieszaniny mineralnej, głównie kwarcu oraz minerałów ilastych, w inżynierii lądowej i budownictwie. W przypadku pomyślnych rezultatów powyższe działania stałyby się doskonałym przykładem rozwiązania tzw. „*zero waste technology*".

W ramach przedmiotowej pracy dokonano szczegółowych badań osadu pod względem mineralogicznym, chemicznym oraz radiometrycznym. Podział pobranych osadów z osadnika wód dołowych kopalni KWK ROW Ruch Jankowice na frakcje oraz przeprowadzone analizy wykazały, że zawartość barytu, a tym samym nuklidów promieniotwórczych, wzrasta wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru ziaren. Wielkość ziaren warunkowała także ilość kwarcu w poszczególnych frakcjach tj. im mniejsze ziarna, tym mniejsza zawartość w/w minerału. Zawartości minerałów ilastych w poszczególnych frakcjach nie różniły się od siebie znacząco. Na podstawie przeprowadzonych badań chemicznych stwierdzono, że zawartość strontu

w próbkach osadu mieści się w zakresie 0,8-3,0%. Badania mineralogiczne wykazały, że poza najbardziej powszechną formą barytu $BaSO_4$ we wszystkich próbkach osadu obecna jest forma zawierająca stront, czyli tzw. baryt strontowy $BaSrSO_4$.

Wzbogacanie barytu prowadzono z zastosowaniem metody flotacji. Flotację bezpośrednią przeprowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie do testów flotacji wykorzystano kolektory barytu w dawkach od 100 g/t do 2000 g/t oraz zróżnicowanych wartościach pH środowiska (od pH 6 do pH 10). W etapie drugim badania prowadzono wykorzystując kolektory w określonych dawkach regulując ilość depresora oraz wartość pH środowiska procesu. W ramach przedmiotowej pracy przeprowadzono także testy flotacji odwróconej oraz flotacji czyszczącej. Na podstawie określonych przy pomocy metod XRF oraz XRD zawartości barytu stwierdzono, że metoda XRD stanowi dokładną metodę określającą nie tylko obecne w próbkach fazy mineralne, ale również zawartości poszczególnych minerałów. W związku z tym zawartość barytu we wszystkich otrzymanych w wyniku testów flotacji koncentratach oraz odpadach określono metodą XRD.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że flotacja bezpośrednia z zastosowaniem odpowiednich kolektorów lub kolektorów w konfiguracji z depresorem umożliwia otrzymanie koncentratów zawierających maksymalnie ok. 63% barytu. Koncentraty barytu charakteryzowały się jednak małą wartością wychodów nieprzekraczającą zazwyczaj 40%. W przypadku flotacji odwróconej mającej na celu koncentrację barytu w odpadach, a z drugiej strony pozyskanie koncentratów minerałów płonnych o możliwie małej ilości barytu jako źródle radionuklidów, uzyskano odpady zawierające ok. 50% barytu, a uzyski barytu przekraczały 90%. Koncentraty minerałów płonnych charakteryzowały się zawartością kwarcu większą od 80% oraz osiągnięciem uzysków przekraczających 80%. Jednocześnie minimalna zawartość barytu w koncentracie minerałów płonnych (kwarcu) nie przekroczyła 5%. Przeprowadzone badania radiometryczne wykazały, że pomimo małej zawartości barytu w koncentratach kwarcu, stężenie nuklidów promieniotwórczych przekracza 1000 Bq/kg, stanowiącej maksymalne stężenie umożliwiające gospodarcze wykorzystanie osadów.

Przeprowadzono ponadto flotacje czyszczące, zarówno koncentratów barytu otrzymanych w ramach badań flotacji bezpośredniej, jak i koncentratów minerałów płonnych. Metoda ta nie wpłynęła jednak w znaczący sposób na zwiększenie wartości parametrów opisujących skuteczność procesu.

Poza metodą flotacji sprawdzono również efektywność wzbogacania barytu przy zastosowaniu innych metod fizycznych lub chemicznych. Metody te okazały się jednak mało skuteczne.

Wyniki analiz zawartości nuklidów promieniotwórczych w wybranych próbkach koncentratów charakteryzujących się zróżnicowaną zawartością barytu wykazały spójność z rezultatami badań wstępnych nadawy stanowiącej materiał do wzbogacania. Zawartość nuklidów promieniotwórczych ściśle związana była z zawartością barytu w próbkach otrzymanych koncentratów i odpadów.

Wykorzystanie wyników pracy w skali przemysłowej wymaga przeprowadzenia badań optymalizujących proces technologiczny w skali półtechnicznej. Korzystniejsze z gospodarczego

punktu widzenia byłoby prowadzenie prac nad udoskonaleniem procesu flotacji kwarcu w celu pozyskania produktu charakteryzującego się małą zawartością barytu i tym samym niższym stężeniem promieniotwórczym radu umożliwiającym jego wykorzystanie w budownictwie oraz ograniczeniem ilości odpadu zawierającego bar i rad wymagających odpowiednich metod składowania (unieszkodliwiania) lub stanowiącego surowiec do pozyskania radu. Dalsze badania pozwoliłyby na otrzymanie koncentratu kwarcu o jeszcze mniejszej zawartości barytu, a tym samym mniejszym stężeniu nuklidów promieniotwórczych nieprzekraczającym wartości 1000 Bq/kg, stanowiącej maksymalne stężenie umożliwiające gospodarcze wykorzystanie osadów bez ograniczeń wynikających z zasad ochrony radiologicznej.

Streszczenie w języku angielskim

Sediments precipitated from the purification of mine water from the solid phase contained suspension, before their discharge to surface waters, are collected in surface or underground settling tanks. During several decades of mining plant operation, it is possible to deposit as much as approx. 150 000 tons of sediment in a single settling tank. In the southwestern part of the Upper Silesian Coal Basin, the geological structure and hydrogeological conditions are conducive to processes that, as a result of mining activities, lead to the formation of sediments characterized by an increased content of radioactive nuclides. Sediments deposited in underground mining goafs do not affect the environment because after filling a specific, limited space designated for storage, the collected material remains underground. In the case of surface settling tanks, there is a need to manage the sediments in order to maintain the permeability of the mine drainage system. Management of sediments through storage may pose a serious problem in terms of radiological protection of the environment.

The sediments are a mixture of many minerals – quartz, clay minerals, feldspars, carbonates, sulphates and iron compounds. Previously conducted sediment studies within the framework of the Silesian Centre for Environmental Radiometry of the Central Mining Institute in Katowice showed that the main source of radioactive nuclides is barite due to the geochemical affinity of radium and barium ions. Considering the amount of sediment accumulated in a single settling tank and the fact that the average content of barite in the sediments is 20%, and sometimes, due to sedimentation conditions, the amount of barite in some areas of the settling tank can reach 40%, the development of appropriate methods for beneficiation of barite would be justified economically and pro-ecologically.

The aim of this work was to determine the possibilities of obtaining barite concentrate. On the one hand, purification of the barite sediment was to enable obtaining material for further research aimed at isolating radium for further use in medicine. At the same time, removing radioactive nuclides from barite would allow the use of this mineral in many industries. On the other hand, purification of the deposited material from barite as a source of radionuclides would enable the use of the sediment as a mineral mixture, mainly quartz and clay minerals, in construction. In the case of successful results, the above activities would become an excellent example of a so-called "zero waste" solution.

As part of the subject work, detailed mineralogical, chemical and radiometric studies of the sediment were conducted. Division of the sediments collected from the mine water settling tank of the KWK ROW Ruch Jankowice mine into fractions and the analyses performed showed that the content of barite, and thus radioactive nuclides, increases with decreasing grain size. The size of the grains also determined the amount of quartz in the individual fractions, i.e. the smaller the grains, the lower the content of the above mineral. The contents of clay minerals in the individual fractions did not differ significantly. Based on the conducted chemical studies, it was found that the strontium content in the sediment samples was in the range of 0,8-3,0%. Mineralogical studies showed that, apart from the most common form of barite $BaSO_4$, a form

containing strontium was present in all sediment samples, i.e. the so-called strontium barite $BaSrSO_4$.

Barite beneficiation was carried out using the flotation method. Direct flotation was carried out in two stages. In the first stage, barite collectors were used for flotation tests in doses from 100 g/t to 2000 g/t and at different pH values of the process environment (from pH 6 to pH 10). In the second stage, tests were conducted using collectors in specific doses, regulating the amount of depressant and the pH value of the process environment. As part of this work, reverse flotation and cleaning flotation tests were also carried out. Based on the barite contents determined using the XRF and XRD methods, it was found that the XRD method is an accurate method for determining not only the mineral phases present in the samples, but also the contents of individual minerals. Therefore, the barite content in all concentrates and waste obtained as a result of flotation tests was determined using the XRD method.

Based on the conducted studies, it was found that direct flotation using appropriate collectors or collectors in a configuration with a depressor allows for obtaining concentrates containing a maximum of approx. 63% barite. However, the barite concentrates were characterized by a low yield value, usually not exceeding 40%. In the case of reverse flotation, aimed at concentrating barite in waste and, on the other hand, obtaining concentrates of gangue minerals with the smallest possible amount of barite as a source of radionuclides, tailings containing approx. 50% barite was obtained, and barite recovery exceeded 90%. The gangue mineral concentrates were characterized by a quartz content of more than 80% and the recovery exceeded 80%. At the same time, the minimum barite content in the gangue mineral concentrate (quartz concentrate) did not exceed 5%. The radiometric studies conducted showed that despite the low barite content in the quartz concentrates, the concentration of radionuclides exceeded 1000 Bq/kg, which is the maximum concentration allowing for the commercial use of the sediments.

In addition, cleaning flotations were carried out, both on barite concentrates obtained in direct flotation tests and on concentrates of gangue minerals. This method did not significantly affect the significant increase in the values of parameters describing the effectiveness of the process.

Moreover to the flotation method, the effectiveness of barite beneficiation was also tested using other physical or chemical methods. However, these methods proved to be ineffective.

The results of analyses of radionuclide content in selected concentrate samples characterized by varied barite content showed consistency with the results of preliminary tests of the feed constituting the material for beneficiation. The content of radionuclides was closely related to the content of barite in the samples of obtained concentrates and tailings.

The use of the results of the work on an industrial scale requires conducting research to optimize the technological process on a semi-technical scale. It would be more beneficial from an economic point of view to conduct work on improving the quartz flotation beneficiation process in order to obtain a product characterized by a low barite content and thus a lower radioactive concentration of radium, enabling its use in construction and limiting the amount of waste

containing barium and radium requiring appropriate storage (disposal) methods or constituting a raw material for obtaining radium. Further research would allow obtaining a quartz concentrate with an even lower barite content, and thus a lower concentration of radioactive nuclides not exceeding 1000 Bq/kg, which is the maximum concentration allowing for the commercial use of sediments without restrictions resulting from the principles of radiological protection.

Spis tabel:

Tabela 1. Eksploatacja oraz zasoby barytu w wybranych państwach na świecie 22

Tabela 2. Porównanie składu chemicznego wód typu a i B w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym, N = 1000 27

Tabela 3. Zawartości nuklidów promieniotwórczych obecnych w osadach z osadników wód dołowych kopalni GZW 32

Tabela 4. Wartości w celu wyłączenia lub zwolnienia naturalnie występujących nuklidów promieniotwórczych w materiałach stałych znajdujących się w stanie równowagi wiekowej ze swymi pochodnymi 36

Tabela 5. Zestawienie stosowanych do flotacji barytu odczynników chemicznych wraz z parametrami osiągniętymi w wyniku przeprowadzonego procesu 53

Tabela 6. Podstawowy skład chemiczny ilastych skał karbońskich pochodzących z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego 58

Tabela 7. Udziały masowe (wychody) poszczególnych frakcji próbek osadów.....61

Tabela 8. Zawartość minerałów we frakcjach próbek osadu określona metodą XRD.....63

Tabela 9. Skład chemiczny frakcji próbek osadu.....65

Tabela 10. Zawartość metali we frakcjach próbek osadu 66

Tabela 11. Zawartość nuklidów promieniotwórczych we frakcjach próbek osadu 67

Tabela 12. Wyniki analizy ilościowej wykonanej metodą XRD 69

Tabela 13. Skład chemiczny próbki osadu wykorzystanej w procesie flotacji.....70

Tabela 14. Zawartość metali (ilości śladowe) w próbce osadu wykorzystanej w procesie flotacji 70

Tabela 15. Skład chemiczny w mikroobszarach wybranych ziaren osadu 73

Tabela 16. Wartości wychodów osiągniętych w pierwszym etapie badań flotacji bezpośredniej.78

Tabela 17. Zawartości barytu w próbkach osadu po wzbogacaniu prowadzonym w pierwszym etapie badań flotacji bezpośredniej 80

Tabela 18. Wartości uzysków osiągniętych w pierwszym etapie badań flotacji bezpośredniej 83

Tabela 19. Zawartości barytu oraz nuklidów promieniotwórczych w wytypowanych próbkach koncentratów barytu otrzymanych w wyniku testów flotacji 93

Tabela 20. Flotacja barytu – wartości wychodów koncentratów, zawartości barytu w koncentratach oraz wartości uzysków osiągniętych w wyniku użycia odpowiednich kolektorów z depresorem w postaci szkła wodnego 96

Tabela 21. Zbiorcze zestawienie zakresów wartości badanych w parametrów otrzymanych w wyniku przeprowadzenia testów flotacji odwróconej 110

Tabela 22. Dawki kolektorów i depresorów umożliwiających osiągnięcie najwyższych wartości uzysków w ramach flotacji bezpośrednich (pierwszy i drugi etap badań) 116

Tabela 23. Porównanie wartości otrzymanych we flotacji bezpośredniej oraz flotacji czyszczącej koncentratów barytu w wariancie pierwszym 118

Tabela 24. Porównanie wartości otrzymanych we flotacji bezpośredniej oraz flotacji czyszczącej koncentratów barytu w wariancie pierwszym 119

Tabela 25. Wyniki flotacji odwróconej oraz flotacji czyszczących koncentratów kwarcu w wariancie I 121

Tabela 26. Wyniki flotacji odwróconej oraz flotacji czyszczących koncentratów kwarcu w wariancie II 123

Tabela 27. Zawartości barytu oraz nuklidów promieniotwórczych w wytypowanych próbkach koncentratów i odpadów otrzymanych w wyniku flotacji czyszczących koncentratów kwarcu . 124

Tabela 28. Składy ziarnowe nadawy i produktów separacji w wirówce Bahco 125

Tabela 29. Skład mineralny nadawy oraz próbek otrzymanych w wyniku wzbogacania przy pomocy wirówki Bahco 126

Tabela 30. Zawartość nuklidów promieniotwórczych zawartych w nadawie oraz próbkach otrzymanych w wyniku wzbogacania przy pomocy wirówki Bahco 126

Tabela 31. Zawartość nuklidów promieniotwórczych w próbkach stałych i ciekłych otrzymanych w ramach przeprowadzonych badań ługowania 129

Tabela 33. Skład chemiczny próbek osadu z osadnika wód dołowych 132

Spis rysunków:

Rysunek 1. Mapa Górnośląskiego Zagłębia Węglowego 24

Rysunek 2. Szereg promieniotwórczy uranu.....25

Rysunek 3. Szereg promieniotwórczy toru 26

Rysunek 4. Wytrącający się osad na wewnętrznych ściankach rurociągów kopalnianych 30

Rysunek 5. Pilotażowa instalacja oczyszczania wód z radu przy pomocy zeolitów 39

Rysunek 6. Układ technologiczny przedstawiający grawitacyjne wzbogacanie kopalin barytowych 42

Rysunek 7. Separacja barytu z odpadów siarczkowych rud metali nieżelaznych.....43

Rysunek 8. Kąt zwilżania θ 44

Rysunek 9. Tor poruszania się ziaren w procesie flotacji w wyniku zderzania i poślizgu 45

Rysunek 10. Istota punktu izoelektrycznego wraz z typową zależnością potencjału dzeta od pH roztworu i stężenia elektrolitu w roztworze 49

Rysunek 11. Flotacja wybranych minerałów o charakterze trudno rozpuszczalnych soli.....50

Rysunek 12. Wirówka Bahco – widok ogólny (a) oraz widok z góry podczas pracy (b).....56

Rysunek 13. Zasada metody odwirowywania w przeciwprądzie 56

Rysunek 14. Budowa wirówki/separatora Bahco (a) oraz wkładki do ustalania przepływu powietrza (b) 57

Rysunek 15. Lokalizacja miejsc pobrania próbek do badań oraz wskazanie wylotów wód dołowych do osadnika 60

Rysunek 16. Korelacja wyników pomiaru zawartości barytu w próbkach osadu wykonanyach metodami XRD oraz XRF 68

Rysunek 17. Skład mineralogiczny nadawy w testach flotacji 69

Rysunek 18. Zdjęcia SEM wybranych ziaren osadu (nadawy).....72

Rysunek 19. Maszynka flotacyjna typu Mechanobr o pojemności komory 1 dm^3.....76

Rysunek 20. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora SDS.....85

Rysunek 21. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora AeroPromoter 827 86

Rysunek 22. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Petronate L 86

Rysunek 23. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora w postaci oleinianu sodu 87

Rysunek 24. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Custo Float 5919 87

Rysunek 25. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Custo Float B108 88

Rysunek 26. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Lupromin FPB 715 88

Rysunek 27. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Lupromin FPB 252 89

Rysunek 28. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Flotinor 7580 89

Rysunek 29. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Flotinor 7089 90

Rysunek 30. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora w postaci sulfonianu naftowego 90

Rysunek 31. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora w postaci kwasu palmitynowego 91

Rysunek 32. Korelacja pomiędzy stężeniem ^{226}Ra a zawartością barytu w wybranych próbkach koncentratów barytu 92

Rysunek 33. Korelacja pomiędzy stężeniem ^{228}Ra oraz ^{224}Ra a zawartością barytu w wybranych próbkach koncentratów barytu 92

Rysunek 34. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora SDS w funkcji dawki depresora i wartości pH 102

Rysunek 35. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora AeroPromoter 827 w funkcji dawki depresora i wartości pH 102

Rysunek 36. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Petronate L w funkcji dawki depresora i wartości pH 102

Rysunek 37 . Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora w postaci oleinianu sodu w funkcji dawki depresora i wartości pH 103

Rysunek 38. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Custo Float 5919 w funkcji dawki depresora i wartości pH 103

Rysunek 39. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Custo Float B108 w funkcji dawki depresora i wartości pH 103

Rysunek 40. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Lupromin FPB 715 w funkcji dawki depresora i wartości pH 104

Rysunek 41. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Lupromin FPB 252 w funkcji dawki depresora i wartości pH 104

Rysunek 42. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Flotinor 7580 w funkcji dawki depresora i wartości pH 104

Rysunek 43. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Flotinor 7089 w funkcji dawki depresora i wartości pH 105

Rysunek 44. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora w postaci sulfonianu naftowego w funkcji dawki depresora i wartości pH 105

Rysunek 45. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora w postaci kwasu palmitynowego w funkcji dawki depresora i wartości pH 105

Rysunek 46. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora Armoflote 17 w funkcji jego dawki i pH 107

Rysunek 47. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora Armoflote 18 w funkcji jego dawki i pH 107

Rysunek 48. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora Armac T w funkcji jego dawki i pH 108

Rysunek 49. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora DDA w funkcji jego dawki i pH..... 108

Rysunek 50. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora Liquid B-50 w funkcji jego dawki i pH 109

Rysunek 51. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor Armoflote 17 111

Rysunek 52. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor Armoflote 18 112

Rysunek 53. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor Armac T 113

Rysunek 54. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor dodecyloamina (DDA) 114

Rysunek 55. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor Liquid B-50 115

Rysunek 56. Korelacja zawartości ^{226}Ra oraz barytu w próbkach uzyskanych w wyniku wzbogacania przy pomocy wirówki Bahco 127

Rysunek 57. Korelacja stężeń ^{228}Ra i ^{224}Ra od zawartości barytu w próbkach uzyskanych w wyniku wzbogacania przy pomocy wirówki Bahco 127

Rysunek 58. Stanowisko badawcze ługowania nuklidów promieniotwórczych z osadu prowadzony w łaźni wodnej 128

Rysunek 59. Miejsca pobrania próbek do badań na terenie osadnika wód dołowych 130

Rysunek 60. Korelacja zawartości SrO od zawartości BaO w badanych próbkach 133

Spis treści

1. Wstęp 17

1.1. Właściwości oraz sposoby wykorzystania barytu 18

1.1.1. Geochemia i diadochia metali w barycie 19

1.1.2. Typy złóż barytu 20

1.2. Zasoby oraz produkcja barytu na świecie 21

1.3. Wody złożowe jako potencjalne źródło barytu 22

1.3.1. Pochodzenie oraz właściwości wód złożowych 22

1.3.2. Powstawanie osadów 28

1.4. Wody złożowe i osady a zagrożenie radiacyjne 31

1.4.1. Osady wód dołowych jako NORM 34

1.4.2. Przepisy prawne w zakresie postępowania z materiałami zawierającymi naturalne nuklidy promieniotwórcze 35

1.4.3. Oczyszczanie wód kopalnianych z radu 38

2. Teza 40

3. Metodyka 41

3.1. Metody wzbogacania barytu 41

3.1.1. Metoda flotacji 43

3.1.1.1. Modyfikacja hydrofobowości 46

3.1.1.2. Czynniki mające wpływ na flotację 47

3.1.1.3. Parametry definiujące proces flotacji oraz skuteczność procesu 47

3.1.1.4. Sposoby poprawy efektywności procesu flotacji 48

3.1.1.5. Zjawiska elektryczne zachodzące na granicach faz 49

3.1.1.6. Flotacja trudno rozpuszczalnych soli 50

3.1.1.7. Stosowane sposoby flotacji barytu 51

3.1.2. Inne zastosowane metody wzbogacania barytu 55
3.1.2.1. Zastosowanie wirówki Bahco 55
3.2.2.2. Zastosowanie metod chemicznych.....57
3.2. Skład mineralogiczny i chemiczny osadów pobranych z osadników kopalni GZW 58
4.Część badawcza.....59
4.1. Charakterystyka materiału do badań 59
4.1.1. Pobieranie próbek oraz wstępne określenie właściwości osadu 59
4.1.2. Charakterystyka materiału (nadawy) wykorzystanego w testach flotacji.....68
4.2. Testy flotacji 75
4.2.1. Dobór odczynników do testów flotacji 75
4.2.2. Flotacja bezpośrednia – etap pierwszy 76
4.2.3. Flotacja bezpośrednia – etap drugi 93
4.3 Testy flotacji – flotacja odwrócona.....106
4.4. Zastosowanie flotacji czyszczących.....116
4.4.1. Flotacja czyszcząca koncentratów barytu 116
4.4.2. Flotacja czyszcząca koncentratów kwarcu.....120
4.5. Wzbogacanie barytu przy pomocy wirówki Bahco 124
4.6. Koncentracja nuklidów promieniotwórczych metodą chemiczną 128
6. Analiza skuteczności wdrożenia metody wzbogacania barytu z osadów 129
7. Podsumowanie 135

1. Wstęp

Eksploatacja węgla kamiennego w celu utrzymania drożności podziemnych wyrobisk górniczych oraz zapewnienia bezpieczeństwa załogi wymaga usuwania dopływających do nich z górotworu silnie zmineralizowanych wód złożowych, często zawierających również pierwiastki promieniotwórcze. Wody tego typu są odpompowywane i zrzucane do wód powierzchniowych. Ze względu na dużą zawartość w nich fazy stałej podlegają one oczyszczaniu w procesie sedymentacji zachodzącym w dedykowanych do tego celu osadnikach, co w rezultacie skutkuje powstawaniem osadów. Osady zazwyczaj stanowią naturalną mieszaninę minerałów obecnych w wodzie w postaci ziaren oraz minerałów powstających w rezultacie wytrącania się rozpuszczonych w niej substancji. Minerały występujące w takich osadach to przede wszystkim kwarc oraz minerały ilaste. W zależności zastosowanego systemu odwadniania kopalni, osadniki takie mogą być zlokalizowane pod ziemią lub na powierzchni. Osadniki powierzchniowe pełnią również rolę zbiorników retencyjnych. Są to przeważnie sztuczne zbiorniki, ale bardzo często, wykorzystywane są zaadaptowane do tego celu naturalne zbiorniki wodne. Powstające w nich osady stanowią problem techniczny związany z koniecznością utrzymania drożności systemu odwadniania kopalni lub w przypadku naturalnych zbiorników wodnych, istotne obciążenie dla środowiska. Niezależnie od miejsca powstania, w przypadku konieczności usunięcia osadów ich bezpieczna utylizacja stanowi istotny problem techniczny, szczególnie ze względu na często obserwowane w nich podwyższone stężenia naturalnych nuklidów promieniotwórczych.

W południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, budowa geologiczna oraz warunki hydrogeologiczne sprzyjają deponowaniu osadów charakteryzujących się podwyższoną zawartością izotopów radu. Ich nośnikiem są wody złożowe. W sprzyjających okolicznościach, ze względu na powinowactwo geochemiczne jonów radu oraz baru, z wód złożowych strąca się baryt w postaci siarczanu barowo-radowego. W okresie kilkudziesięcioletniej działalności zakładu górniczego w pojedynczym osadniku można zgromadzić ponad 100 000 t osadu. W przypadku wypełnienia kubatury osadników znajdujących się w podziemnych wyrobiskach górniczych zdeponowane w nich osady zazwyczaj pozostają pod ziemią, natomiast w przypadku zbiorników powierzchniowych zgromadzone osady mogą stanowić zagrożenie zawodowe oraz problem w aspekcie ochrony radiologicznej środowiska.

Przeprowadzone dotychczas badania osadów wykazały, że w obrębie zbiorników mogą występować strefy, w których osady charakteryzują się zawartością barytu sięgającą 40%. Uwzględniając ilości zdeponowanego materiału, kwestię możliwości zagospodarowania czy też utylizacji osadów uznawanych jako NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials), opracowanie odpowiedniej metody wydzielenia barytu miałoby charakter proekologiczny, a także ze względu na to, że baryt jest uznawany za surowiec krytyczny, również uzasadnienie ekonomiczne.

1.1. Właściwości oraz sposoby wykorzystania barytu

Baryt (siarczan baru) jest najbardziej pospolitym minerałem baru i zawiera 66% BaO oraz 34% SO_3. Baryt wykazuje twardość 3,0-3,5 w skali Mohsa i gęstość 4,50 g/cm^3. Minerał ten jest nierozpuszczalny w wodzie, trudno rozpuszczalny w kwasach na zimno i rozpuszczalny na gorąco w stężonym H_2SO_4 (Bolewski 1982). Pod względem morfologicznym najczęściej występuje w zbitych skupieniach ziarnistych o pokroju tabliczkowym oraz w formach skorupowych, naciekowych i ziemistych. Baryt krystalizuje w klasie bipiramidy rombowej i jest izostrukturalny z siarczanem strontu - celestynem ($SrSO_4$), siarczanem ołowiu - anglezytem ($PbSO_4$) oraz siarczanem radu ($RaSO_4$). Kryształy mieszane szeregu baryt - celestyn zawierające 3,6 - 15,5% $SrSO_4$ określane są nazwą celestobaryt (Bolewski, Manecki 1993). Baryt najczęściej wytrąca się z roztworów wodnych i może krystalizować w szerokim zakresie ciśnień (1-2000 barów) oraz temperatur (0-400°C) (Marinakis, Shergold 1985a).

Baryt ze względu na swój duży ciężar właściwy najczęściej wykorzystywany jest do obciążania płuczek wiertniczych oraz do sporządzania cieczy ciężkich w zakładach mechanicznej przeróbki niektórych kopalin, m.in. przy wzbogacaniu węgla kamiennego (Polański, Smulikowski 1969). w przemyśle chemicznym stosuje się go do produkcji podkładów lakierniczych, barwników oraz farb. W przemyśle gumowym, szklarskim, ceramicznym i papierniczym baryt znajduje zastosowanie jako wypełniacz, a w przemyśle cukrowniczym stanowi surowiec do pozyskania chlorku baru wykorzystywanego do oczyszczania solanek (Jeremič 1970, Kozłowski, Gawlik 1970). Ponadto baryt wykorzystuje się w przemyśle samochodowym (produkcja elementów klocków hamulcowych oraz sprzęgieł). Jest również stosowany w produkcji kruszywa do betonów przeznaczonych dla budowli, w których występuje narażenie na promieniowanie jonizacyjne, w tym rentgenowskie, natomiast w przemyśle odlewniczym stanowi część masy antyadhezyjnej (Schulz 2017, Fortier 2022). Baryt wykorzystywany jest także w medycynie jako środek kontrastowy (Penaloza i in. 2023), a w badaniach geologicznych, jako podstawowe źródło baru, stanowi tzw. wskaźnik paleoproduktywności (Dymond i in. 1992, Paytan i in. 1996).

Baryt w 2017 roku został umieszczony na Liście Surowców Krytycznych Unii Europejskiej wśród 27 surowców, które mają kluczowe znaczenie dla UE, ponieważ ryzyko niedoboru dostaw i wynikający z niego negatywny wpływ na gospodarkę są istotne (Communication 2017). W dokumencie tym określono dla barytu wartości „wskaźnika zastępowania" oraz „współczynnika recyklingu" wynoszące odpowiednio 0,94 oraz 1%. Dla pierwszego z wymienionych parametrów wartość 1 oznacza najmniejsze możliwości zastąpienia danego surowca w Unii Europejskiej, natomiast wartość drugiego z nich wskazuje na „śladowe" możliwości odzysku konkretnego surowca w krajach Wspólnoty.

1.1.1. Geochemia i diadochia metali w barycie

Pod względem geochemicznym baryt nie jest minerałem skałotwórczym, a w środowisku powstawania pegmatytów oraz utworów pneumatolitycznych koncentracja baru jest zbył mała, aby doszło do jego krystalizacji (Polański, Smulikowski 1969). Baryt to najczęściej minerał hydrotermalny średnich i niższych temperatur, geochemicznie związany z fluorytem (CaF_2), hematytem (Fe_2O_3), kalcytem ($CaCO_3$) i minerałami kruszcowymi, które wraz z kwarcem występują w formach żyłowych (Gruszczyk 1970, Jerzmański, Komaś 1970, Kozłowski, Gawlik 1970, Pawłowska 1970, Paulo 1970, Szałamacha 1976, Sroga i in. 2018). Poza hydrotermalnym pochodzeniem baryt może powstawać w wyniku wytrącania z wód i wchodzić w skład osadów gromadzonych wraz z innymi minerałami (Gray, Judd 2003, Bzowski, Michalik 2015, Makuła, Bzowski 2019, Jirašek i in. 2020, Makuła i in. 2020). Mechanizm powstawania barytu jako minerału wytrącanego z roztworów wodnych jest dobrze rozpoznany (Pina i in. 1998, Ruiz-Agudo i in. 2015), podobnie jak proces krystalizacji w warunkach laboratoryjnych (Brandt i in. 2015, Vinograd i in. 2018).

Najczęściej baryt tworzy kryształy mieszane wraz z celestynem ($SrSO_4$), jednak poza strontem, w barycie występuje diadochia innych metali. Pod względem krystalochemicznym diadochia jest możliwa przy spełnieniu następujących zasad sformułowanych przez V.M. Goldschmidta (Polański, Smulikowski 1969):

- pomiędzy dwoma jonami diadochia jest możliwa, gdy ich promienie jonowe różnią się od siebie mniej niż o 15%,
- z dwóch diadochowo zastępujących się jonów mających równy ładunek, jon o mniejszym promieniu łatwiej (wcześniej) wchodzi do sieci krystalicznej minerału,
- z dwóch jonów o tym samym promieniu, ale różnym ładunku, łatwiej do sieci krystalicznej wchodzi ten, który ma wyższy ładunek.

Promień jonowy Ba^{2+} wynosi 1,36 Å (wg www.ukladokresowy.pl), a ±15% tej wartości zawiera się w przedziale 1,156 - 1,564 Å. Promienie jonowe Sr^{2+}, Pb^{2+} i Ra^{2+} spełniają warunek diadochii w barycie, ponieważ ich wartości wynoszą odpowiednio: 1,16 Å, 1,32 Å oraz 1,52 Å (wg www.ukladokresowy.pl). Efektem wykazanej możliwości diadochii w barycie są udokumentowane fazy krystaliczne:

- $(Ba,Sr)SO_4$ (Jirašek i in. 2020, ICDD 2023),
- $(Ba,Pb)SO_4$ (ICDD 2024),
- $(Ba,Ra)SO_4$ (Brandt i in. 2015, Heberling i in. 2018), $(Ba,Pb,Sr)SO_4$ (ICDD 2023),
- $(Ba,Sr,Ra)SO_4$ (Vinograd i in. 2018).

Metale dwuwartościowe takie jak: Fe^{2+} o promieniu jonowym 0,82 Å, Zn^{2+}- 0,74 Å, Cu^{2+}- 0,72 Å, Ni^{2+}- 0,69 Å i Co^{2+}- 0,64 Å (wg www.ukladokresowy.pl), wykazują promienie jonowe o wartościach znacznie mniejszych od wyliczonej wartości granicznej (15%) to jest 1,156 Å, w porównaniu do wartości promienia jonowego baru i nie spełniają warunku diadochii w barycie. Ciekawym przypadkiem jest wapń (Ca^{2+}) - promień jonowy równy 1,00 Å nie spełnia warunku diadochii Ba^{2+} w barycie, ale spełnia taki warunek dla diadochii Sr^{+} (±15% stanowi przedział

0,986 - 1,334 Å) w celestynie ($SrSO_4$). Baryt z celestynem tworzy kryształy mieszane, dlatego diadochia Ca^{2+} występuje w barycie strontowym (Jirašek i in. 2020). W barycie zachodzące w pierwszej kolejności podstawienia baru przez stront wynikają z najmniejszego promienia jonowego Sr, w grupie Sr - Pb - Ra, co zgodne jest drugą zasadą diadochii.

1.1.2. Typy złóż barytu

Ze względu na genezę, złoża barytu mogą mieć charakter albo hydrotermalny, albo sedymentacyjny, w obrębie którego wyróżnia się jeszcze typ przejściowy oraz wtórny. Hydrotermalne złoża barytu to najczęściej złoża żyłowe lub złoża typu impregnacyjnego, niekiedy występują także w formie brekcji, gniazd lub skupień. Złoża sedymentacyjne przejściowe najczęściej występują w formie warstw, soczewek lub buł, natomiast sedymentacyjne wtórne przybierają formę rezydualnych i okruchowych złóż typu eluwialnego (Jeremič 1970).

Żyłowe złoża barytu genetycznie związane są z procesami hydrotermalnymi, głównie średnich i niskich temperatur, rozwiniętymi w strefach tektonicznych. Żyły barytu mają bardzo zróżnicowaną miąższość – od kilkudziesięciu centymetrów do kilkunastu metrów. Złoża tego typu charakteryzują się zazwyczaj wysoką zawartością składnika użytecznego. Złoża typu żyłowego są najczęściej eksploatowanymi złożami w rejonie Hot Springs w Północnej Karolinie, w Gruzji oraz Górach Pennińskich w Anglii. Natomiast w Polsce takie złoża występują w Górach Kaczawskich, Niecce Śródsudeckiej, Górach Sowich, Górach Bardzkich, Masywie Śnieżnika i Rudawach Janowickich. Żyłowe złoża barytu charakteryzują się dużą różnorodnością minerałów płonnych, ponieważ z barytem współwystępują zazwyczaj kwarc, kalcyt, dolomit, fluoryt, syderyt, chalkopiryt, piryt oraz minerały rudne ołowiu, cynku, kobaltu, bizmutu, srebra i arsenu.

Złoża typu impregnacyjnego najczęściej występują w utworach osadowych (warstwowych). Baryt w utworach warstwowych występuje najczęściej pośród mułowców lub łupków (w Polsce w złożach karbonu produktywnego na kontakcie skał płonnych oraz pokładów węgla kamiennego). Złoża tego typu charakteryzują się dużym rozprzestrzenieniem i występują w formach laminowanych, masywnych, rozetowych lub konkrecyjnych. Eksploatacja tego typu złóż stanowi główne źródło pozyskiwania barytu na świecie (Canet 2014). W Polsce impregnacyjne złoża barytu, poza w/w formami występowania, stwierdzono w postaci skupień sięgających kilku centymetrów w osadach triasu w rejonie Gór Świętokrzyskich. Wśród najczęściej występujących minerałów akcesorycznych wyróżnić należy kwarc, tlenki żelaza oraz minerały siarczkowe (głównie piryt).

Złoża sedymentacyjne przejściowe charakteryzują się wysoką zawartością barytu sięgającą 90%. W złożach tego typu baryt tworzy pokłady lub duże soczewki. Wśród współwystępujących minerałów płonnych wyróżnia się siarczkowe minerały rudne zawierające ołów, cynk oraz miedź oraz kwarc i minerały ilaste. W przeszłości złoża tego typu o zasobach

sięgających milionów ton stanowiły główne źródło barytu. Obecnie ich eksploatacja odgrywa znacznie mniejsze znaczenie.

Złoża sedymentacyjne wtórne mają charakter rezydualno-okruchowy i barytowi towarzyszą głównie tlenki oraz siarczki metali będące produktami procesów wietrzeniowych, kwarc oraz inne, odporne na wietrzenie, minerały (Griffith, Paytan 2012). Złoża tego typu eksploatowane są w stanie Georgia w USA, natomiast w Polsce rezydualne złoża barytu znajdują się w Górach Świętokrzyskich. W obecnych warunkach eksploatacja tych złóż jest nieopłacalna (Kozłowski, Gawlik 1970).

1.2. Zasoby oraz produkcja barytu na świecie

Ocenia się, że całkowite zasoby barytu na świecie wynoszą ok. 2 miliardy ton, z czego 740 milionów ton stanowią zasoby eksploatacyjne. W okresie pomiędzy 1920r. a 2020r. na świecie wyeksploatowano 550 milionów ton barytu. w 1920r. światowa produkcja barytu wynosiła 300 tysięcy ton, w 1940r. osiągnęła wartość 1,0 miliona ton/rok, natomiast w 1981r. wzrosła do poziomu 8,4 miliona ton. W latach 80. i 90. ubiegłego wieku, w związku ze zmniejszonym popytem na baryt, odnotowano spadek eksploatacji do 4,4-5,7 miliona ton/rok, natomiast w 2012r. wydobycie wzrosło osiągając poziom 9,6 miliona ton/rok (Boyarko, Khatkov 2021).

W pierwszej połowie XX w. największymi producentami barytu (>90% produkcji) były USA, Niemcy, Wielka Brytania, Włochy oraz Francja, przy czym tylko 5-15% wydobytego surowca przeznaczano na eksport. Wyczerpanie złóż lub gospodarcze zmiany spowodowały, że w/w kraje należą obecnie do głównych importerów barytu (Boyarko, Khatkov 2021).

Pod koniec lat 50. XX w. zapotrzebowanie na baryt jako „składnika" obciążającego płuczki wiertnicze wzrosło wraz z intensyfikacją prac poszukiwawczych oraz eksploatacyjnych ropy naftowej i gazu ziemnego na terenach m.in. USA, ZSRR, Meksyku oraz Kanady. W latach 80. ubiegłego wieku odnotowano spadek zapotrzebowania na baryt w związku z ograniczeniem prac mających na celu udokumentowanie, a następnie eksploatację złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Natomiast lata 90. XX w. oraz początek XXI w. to okres związany z transformacją gospodarczą, w efekcie której liderami w światowej produkcji barytu stały się takie kraje jak Chiny, Indie, Maroko, Meksyk oraz Iran. Niesłabnące zapotrzebowanie na ten surowiec trwające od lat 90. ubiegłego wieku do czasów obecnych odnotowuje się nie tylko w USA, Kanadzie, Rosji czy Kazachstanie, lecz głównie w krajach Bliskiego Wschodu tj. m.in. Arabii Saudyjskiej, Kuwejcie oraz Zjednoczonych Emiratach Arabskich (Boyarko, Bolsunovskaya 2023). Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 1 w latach 2020 - 2021 wielkość produkcji barytu utrzymywała się na zbliżonym poziomie. Podczas gdy wśród niektórych największych producentów notowano zmniejszenie produkcji (m.in. w Rosji niemal o połowę), to w innych krajach zapotrzebowanie na surowiec był rekompensowany przez wyraźny wzrost eksploatacji (niemal 3-krotne zwiększenie wydobycia w przypadku Maroka). Pomimo szerokich możliwości zastosowania barytu, zapotrzebowanie na ten surowiec w najbliższych latach nadal będzie

wynikać głównie z prowadzenia prac wiertniczych umożliwiających eksploatację ropy naftowej oraz gazu ziemnego.

Tabela 1. Eksploatacja oraz zasoby barytu w wybranych państwach na świecie [tys. ton] (Schulz 2023)

	Rok 2020	Rok 2021	Zasoby
Chiny	2 800	2 800	36 000
USA	dane zastrzeżone	dane zastrzeżone	nie określono
Indie	1 600	1 600	61 000
Kazachstan	445	450	85 000
Maroko	410	1 100	nie określono
Meksyk	323	320	nie określono
Rosja	287	150	12 000
Iran	202	200	100 000
Turcja	180	180	35 000
Laos	180	110	nie określono
Pakistan	86	50	40 000

1.3. Wody złożowe jako potencjalne źródło barytu

1.3.1. Pochodzenie oraz właściwości wód złożowych

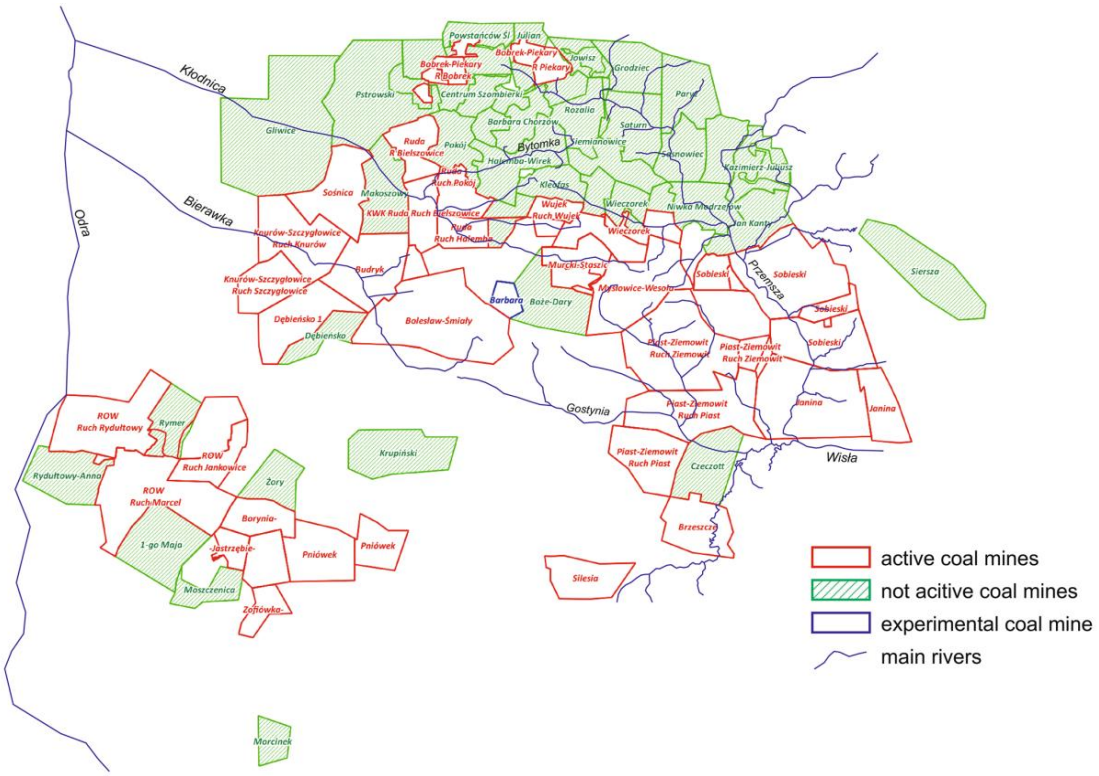
W południowej oraz południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego skały karbońskie przykryte są warstwą iłów mioceńskich o miąższości ok. 700 m. Utwory ilaste miocenu ograniczają do minimum migrację wód opadowych lub gazów atmosferycznych w głąb górotworu (Kotas 1982). W strefach tego typu nie ma więzi hydraulicznej pomiędzy powierzchnią a warstwami wodonośnymi. Duża miąższość nieprzepuszczalnych skał osadowych stanowi naturalną barierę dla wód opadowych, które nie mogą rozcieńczać wód krążących na większych głębokościach i dlatego wody złożowe w utworach karbonu produktywnego, odprowadzane na powierzchnię, charakteryzują się bardzo wysoką mineralizacją (Różkowski, Wilk 1982). Jednocześnie zaobserwowano, że zasolone wody podziemne o składzie chemicznym Cl-Na lub Cl-Na-Ca, charakteryzują się podwyższoną zawartością radu (Tomza, Lebecka 1981, Wiegand, Feige 2002). Maksymalne stężenie ^{226}Ra rejestrowane w wodach dopływających do podziemnych wyrobisk górniczych dla eksploatacji węgla kamiennego wynosiło 390 kBq/m^3 (Lebecka i in. 1987, Skubacz i in. 1990, Michalik 2008). Dla porównania stężenie radu w wodach powierzchniowych najczęściej nie przekracza wartości 0,1 kBq/m^3 (Wardaszko i in. 1996).

W pozostałych częściach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego raczej rzadko stwierdza się, nawet na głębokościach 400-500 metrów, występowanie wód o wysokim stężeniu soli, co wynika z obecności utworów triasu stanowiących nadkład skał karbońskich i charakteryzujących się większą przepuszczalnością oraz dodatkowo siecią szczelin i spękań. Pomimo czynników

decydujących o zwiększonej ilości wiązań hydraulicznych górotworu, w rejonach północnej i środkowej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego również występują wody o wysokiej mineralizacji osiągającej wartość ok. 370 g/dm^3. Eksploatacja coraz głębszych pokładów węgla, a tym samym prowadzenie prac w strefie występowania starszych pięter wodonośnych lub wód reliktowych sprawiła, że w obrębie wód złożowych odnotowano obecność wód charakteryzujących się wysokim stężeniem soli (Różkowski 2002, Wysocka i in. 2019). Wody tego typu charakteryzują się także znaczną zawartością radu, nie wykazując przy tym obecności jonów baru (Chałupnik i in. 2001).

Wśród podstawowych procesów kształtujących skład chemiczny oraz mineralizację wód złożowych karbonu produktywnego wyróżnić należy wymianę jonową ze skałami stanowiącymi warstwy wodonośne. W wyniku tego procesu dochodzi do zwiększenia zawartości jonów wapnia, magnezu oraz radu. Wyniki prowadzonych w ostatnich kilku dekadach badań wód podziemnych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wykazały, że wraz z głębokością dochodzi do wzrostu stężeń jonów Na, K, Ca, Mg oraz Cl, przy małych zawartościach jonów siarczanowych oraz wodorowęglanowych, dlatego większą mineralizacją charakteryzują się starsze piętra wodonośne karbonu (Tomza, Lebecka 1981, Lebecka i in. 1987, Pluta 1988, Chałupnik 2007). Ponadto w wodach wraz z głębokością stwierdzono wzrost redukcyjności środowiska. W rezultacie zachodzą sprzyjające warunki do tego, by izotopy radu mogły przechodzić z fazy stałej do fazy ciekłej, ponieważ mobilność radu w strefach utleniania jest niewielka, a zwiększa się w strefach redukcyjnych (Pluta 1988).

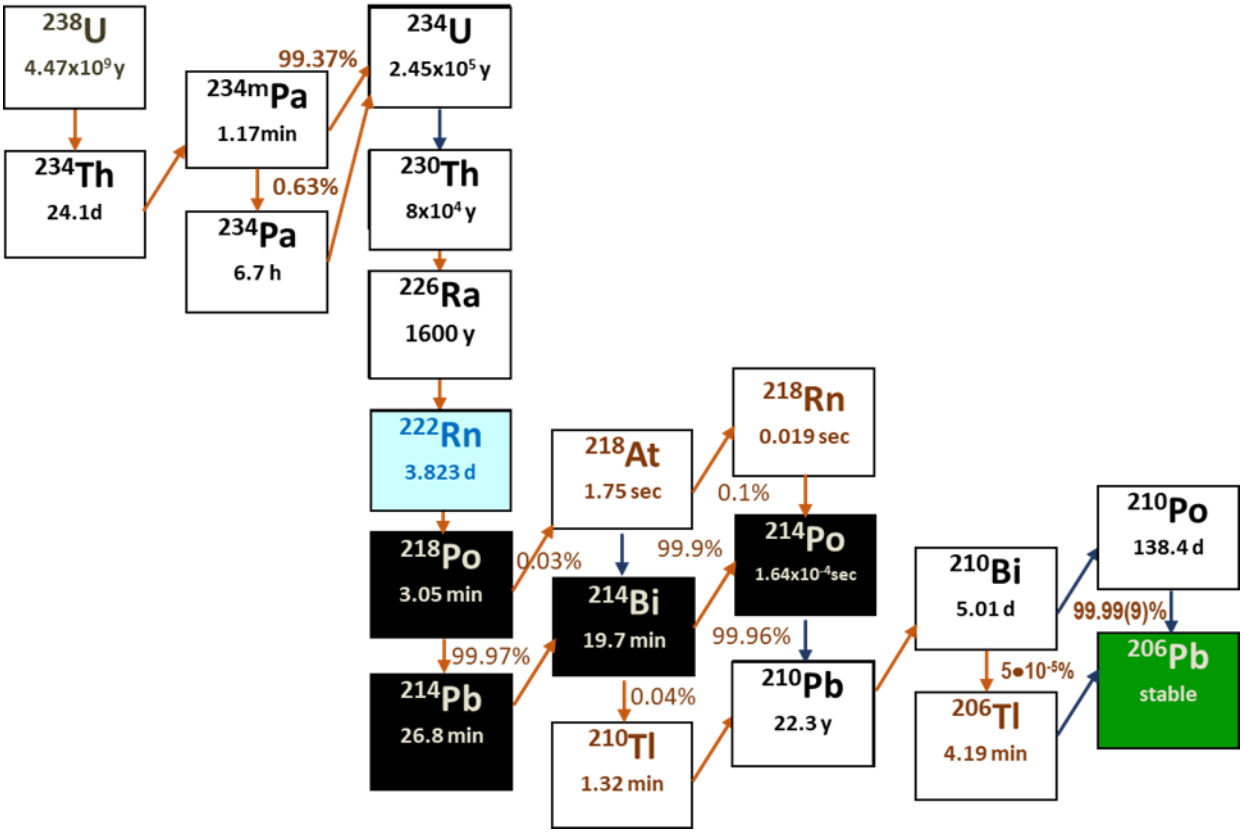
W Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (rys. 1) problem obecności wód charakteryzujących się podwyższoną zawartością radu znany jest od połowy lat 60. ubiegłego wieku (Sałdan 1965). Występowanie wód tego typu było czynnikiem inicjującym prowadzenie bardziej szczegółowych badań, co w konsekwencji przyczyniło się do uruchomienia w latach 80. XX w. systemu monitoringu zawartości nuklidów promieniotwórczych w wodach dołowych (Lebecka i in. 1993). Na podstawie uzyskanych danych m.in. oszacowano, że w 1995r. aktywność izotopów radu (suma izotopów ^{226}Ra oraz ^{228}Ra) wprowadzana do cieków powierzchniowych z wodami dołowymi wynosiła aż 600 MBq/dobę, w 2007r. wartość ta oscylowała w granicach ok. 230 MBq/dobę, a w 2015r. wynosiła ok. 420 MBq/dobę (Chałupnik i in. 2017). W 2014 r. wody charakteryzujące się zawartością radu przekraczającą 1 kBq/m^3 stwierdzono aż w 25 spośród 30 ówcześnie działających kopalń. Dodatkowo w regionie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego podobne wartości stwierdzono także w kilku zamkniętych zakładach górniczych (Wysocka i in. 2015).



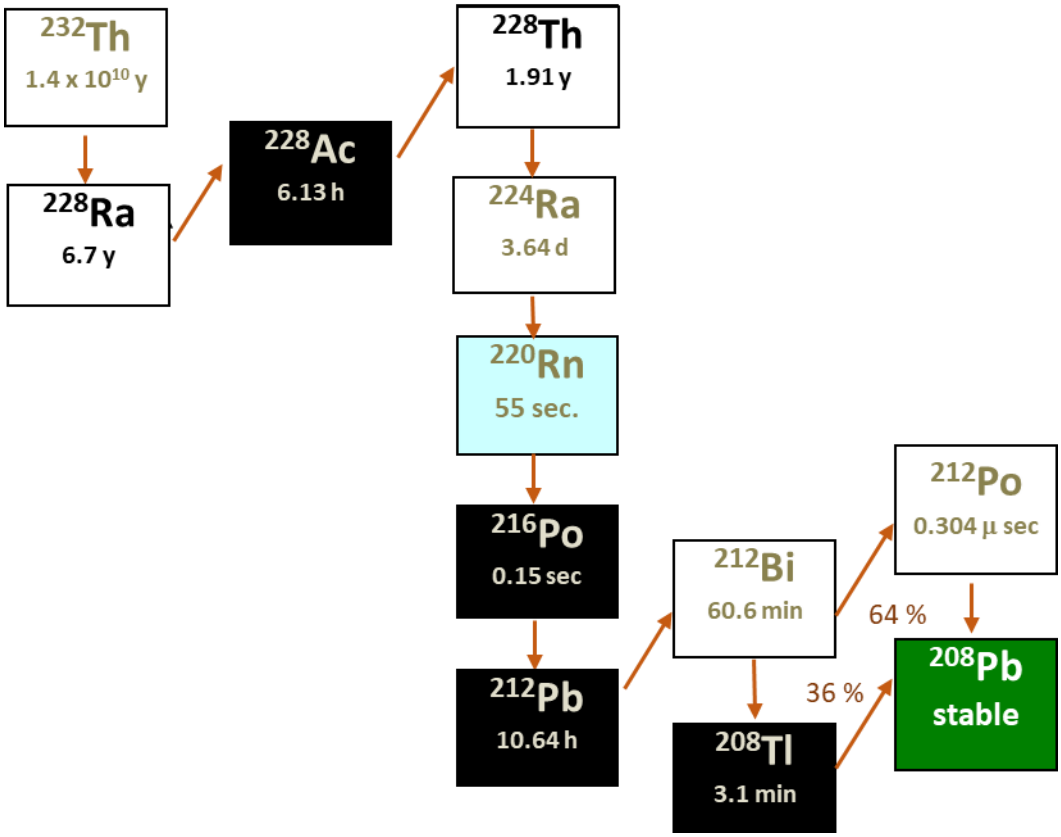
Rysunek 1. Mapa Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (Wysocka i in. 2019)

Mimo, że izotopy ^{226}Ra oraz ^{228}Ra należą do szeregów promieniotwórczych i są produktami rozpadu promieniotwórczego odpowiednio uranu oraz toru, to w wodach wymienione izotopy macierzyste praktycznie nie występują (Chałupnik i in. 2017). Brak w wodach równowagi promieniotwórczej pomiędzy macierzystymi nuklidami promieniotwórczymi a produktami ich rozpadu związane jest z przechodzeniem ze środowiska skalnego do wód jedynie atomów radu.

Istnieje kilka czynników wpływających na migrację radu ze skał do wód krążących w górotworze takich jak: dyfuzja, wymywanie, rozpuszczanie minerałów tworzących warstwę wodonośną oraz zjawisko odrzutu związane bezpośrednio z emisją cząstki alfa w efekcie rozpadu jądra atomu macierzystego danego izotopu radu. Ostatni z wymienionych czynników, przez większość badaczy, jest wskazywany jako główna przyczyna występowania wysokiego stężenia radu w wodach złożowych. Rozpad alfa, który odpowiada bezpośrednio za powstanie nuklidu ^{226}Ra w szeregu uranowym, jest trzecim z kolei rozpadem tego typu (rys. 2). Co prawda energia odrzutu jest zbyt mała, aby atom radu przedostał się bezpośrednio z fazy stałej do fazy ciekłej, jednak w znaczący sposób przyczynia się do uwolnienia powstającego atomu radu z sieci krystalicznej minerału macierzysteego, co skutecznie zwiększa efektywność procesu dyfuzji i desorpcji (Wiegand, Feige 2002). Występujące w szeregu torowym izotopy radu tj. ^{228}Ra i ^{224}Ra powstają w rezultacie jednego lub dwóch rozpadów alfa (rys. 3), ^{226}Ra powstaje w wyniku czterech rozpadów alfa (rys. 2), dlatego jest najbardziej mobilnym w środowisku izotopem radu.



Rysunek 2. Szereg promieniotwórczy uranu



Rysunek 3. Szereg promieniotwórczy toru

Skład chemiczny wód złożowych karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, w szczególności obecność baru i siarczanów, stanowi najważniejszy czynnik dalszej migracji izotopów radu w wyrobiskach górniczych lub na powierzchni (Tomza, Lebecka 1981, de Jesus 1984, Chałupnik i in. 2001). Różnice takie stały się podstawą do stworzenia podziału wód kopalnianych odprowadzanych z podziemnych wyrobisk kopalń na wody typu A i B (tab. 2).

Wody typu A zawierają śladowe ilości siarczanów oraz charakteryzują się wysokim stężeniem baru (czasami przekraczającym 2 g/dm^3) i radu ze względu na powinowactwo geochemiczne obu pierwiastków. Stosunek izotopów ^{226}Ra do ^{228}Ra wynosi 2:1 (Tomza i in. 1986).

Wody typu B nie zawierają baru, charakteryzują się wysokim stężeniem siarczanów i w odróżnieniu od wód typu A stężenie izotopu ^{228}Ra jest dwukrotnie wyższe niż ^{226}Ra (Tomza i in. 1986, Chałupnik i in. 2001).

Pomimo tego, że wody typu B charakteryzują się niższymi stężeniami radu w porównaniu do wartości stwierdzonych w wodach typu A, to jednak dopływy wód typu B do podziemnych wyrobisk górniczych są znacznie większe (Tomza, Lebecka 1981, Chałupnik i in. 2001, Michalik 2011). W efekcie całkowita aktywność radu związana z wodami typu B jest większa niż w przypadku wód typu A.

Tabela 2. Porównanie składu chemicznego wód typu a i B w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym, N = 1000 (Wysocka i in. 2019)

	Typ wody			
	A		B	
	Dane historyczne	Dane z 2016r.	Dane historyczne	Dane z 2016r.
Koncentracja radu [Bq/l]				
^{226}Ra	0,5-390	0,005 – 49,7	0,1 - 12	0,002 – 6,56
^{228}Ra	0,5 - 200	0,06 – 38,05	0,1 - 20	0,06 – 11,04
Skład chemiczny [mg/l]				
TDS	30 000 – 220 000	30 000 – 220 000	500 – 100 000	500 – 100 000
SO_4^{2-}	ilości śladowe	ilości śladowe	do 5 000	do 3 500
Cl^-	do 100 000	do 45 000	do 73 000	do 35 000
Ba^{2+}	0,2 – 3 000	0,2 – 6 000	brak	Brak
Ca	do 10 000	do 10 000	do 10 000	do 10 000
Mg	do 7 000	do 7 000	do 7 000	do 7 000
Zn	do 0,60	0,01 – 1,00	do 2,55	0,035 - 1,50
Pb	do 1,60	0,01 – 0,06	do 1,60	0,01 – 0,02
Cu	do 0,25	0,01 – 0,08	do 0,25	0,01 – 0,03
Cr	do 1,00	0,02 – 0,05	do 1,00	< 0,02
Ni	do 1,40	0,06 – 0,15	do 1,4	0,02 – 0,075

* TDS – suma substancji rozpuszczonych

Poza Górnośląskim Zagłębiem Węglowym wody złóż węgla kamiennego charakteryzujące się podwyższonymi zawartościami nuklidów promieniotwórczych stanowiły problem w Zagłębiu Ruhry (Gans i in. 1981, Eggeling i in. 2013). Podobnie jak w przypadku polskich kopalń węgla kamiennego, wody dołowe odprowadzano do wód powierzchniowych i wody te charakteryzowały się stężeniami radu wynoszącymi ok. 13,3 kBq/m^3 (Wiegand 2004). Problem występowania wód złożowych zawierających rad stwierdzono także w Grecji (Iordanidis 2002), USA (Centeno i in. 2004) oraz w Australii (Dickson 1985, Klessa 2001). Wśród innych przykładów występowania na świecie wód o wysokich stężeniach naturalnych nuklidów promieniotwórczych wyróżnić należy gorące źródła w Iranie, w których stężenie radu wynosiło ok. 146 kBq/m^3 (Khademi i in. 1980, Sohrabi 1993, Solecki 1997) oraz niektóre wody gruntowe w Brazylii (Lauria i in. 2004). Zjawisko obecności w wodach złożowych, poza jonami radu, także jonów baru stwierdzono w Kanadzie (Martel i in. 2001) oraz Wielkiej Brytanii (Younger 1994). Przykładowo w rejonie miejscowości Backworth (północna Anglia) w latach 20. XX w. stwierdzono zawartość BaCl wynoszącą ok. 4000 mg/l. Zrzucanie wód złożowych charakteryzujących się tak wysoką zawartością w/w minerału do wód powierzchniowych

doprowadziło do skażenia rzeki Briardene Bum. Ilość zanieczyszczeń została zredukowana dopiero w kolejnej dekadzie, kiedy uruchomiono proces strącania barytu poprzez mieszanie wód zawierających BaCl z kwasem siarkowym (Judd 2021).

Obecność wód złożowych zawierających wysokie stężenia radu najczęściej jednak związana jest z eksploatacją złóż ropy naftowej i gazu ziemnego (Rajaretnam i in. 2000, Eriksen i in. 2009, Alley i in. 2011). Skały zbiornikowe tych surowców charakteryzują się dużą ilością radu w postaci jonowej. Wody towarzyszące tego typu skałom sprzyjają migracji izotopów radu z fazy stałej do fazy ciekłej. Podwyższone stężenia radu zaobserwowano także w technologicznych osadnikach kopalni ropy naftowej i gazu ziemnego (Paschoa i in. 1991, Ghose 2002, Gafvert, Sidhu 2003). O powszechności zjawiska migracji izotopów radu ze skał do wód złożowych może świadczyć fakt, że w ponad 25% pobranych próbkach wód pochodzących z siedmiu największych pól naftowych w USA zawartości ^{226}Ra znacząco przekraczały 10 kBq/m^3 (Centeno i in. 2004).

Opisane zjawiska stanowią potwierdzenie, że obecność występowania słonych wód zawierających podwyższone stężenia radu jest powszechna w przypadkach, gdy między eksploatowanym złożem a powierzchnią znajduje się warstwa nieprzepuszczalna. Wówczas do wyrobisk dopływają jedynie wody podziemne o dużej mineralizacji, natomiast dopływy wód słodkich są niemożliwe lub bardzo ograniczone (Chałupnik 2007). Występowanie na terenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wód zawierających rad raczej nie powinno być traktowane jak anomalia hydrogeologiczna.

1.3.2. Powstawanie osadów

Prace udostępniające złoże oraz zapewnienie bezpieczeństwa załogi odpowiedzialnej za prowadzenie eksploatacji węgla kamiennego w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (GZW) wymaga usuwania wód złożowych z górotworu będących nośnikiem fazy stałej w ilościach uniemożliwiających ich bezpośredni zrzut do wód powierzchniowych. Oczyszczanie wód złożowych w osadnikach oparte na procesie sedymentacji jest przyczyną powstawania osadów (Lebecka i in. 1993, 1994a, Michalik i in. 2004). W osadnikach dochodzi także do strącania barytu.

Baryt występujący w tych osadach jest często mieszaniną barytu pochodzącego ze skał pokładów węgla oraz barytu wytrącającego się z silnie zmineralizowanej wody złożowej. Część barytu wytrąconego z wody zawiera zazwyczaj izotopy radu naturalnie występujące w wodzie złożowej i współstrącające się z barem w sprzyjających warunkach chemicznych (Michalik 2004).

Poza radem oraz transportowaną fazą stałą stanowiącą mieszaninę ziaren wielu minerałów takich jak kwarc czy minerały ilaste, wody złożowe są nośnikiem wielu innych pierwiastków występujących w karbońskich skałach płonnych, w tym baru istotnego z punktu widzenia strącania siarczanu baru obecnego w osadach. Bar, podobnie jak stront, w skałach karbońskich obecny jest w skaleniach potasowych w wyniku diadochii z jonami potasu.

W wyniku wietrzenia bar zostaje uwolniony z minerałów skałotwórczych, przechodzi do krążących w górotworze wód podziemnych i wytrąca się w środowisku utleniającym w postaci nierozpuszczalnego i trwałego barytu (Polański, Smulikowski 1969).

Proces wytrącania szczególnej postaci barytu tj. siarczanu radowo-barowego jest znany głównie z badań osadów powstających w rurociągach służących eksploatacji ropy naftowej i gazu ziemnego. W Górnośląskim Zagłębiu Węglowym do wytrącania takiej formy barytu dochodzi w rezultacie zmieszania wód typu A zawierających jony baru oraz radu z wodami typu B będących nośnikiem jonów siarczanowych (Pluta 1988, Lebecka 1990, Lebecka i in. 1994b, Martin 1999). W odpowiednich warunkach strącanie barytu zachodzi już w wyrobiskach podziemnych i rurociągach (Zieliński, Otton 1999, Zhu 2004, Jirašek i in. 2020), co znacząco ogranicza dalsze rozprzestrzenianie się radu w środowisku. Natomiast w przypadku braku jonów baru w wodach typu B nie dochodzi do powstawania barytu zawierającego rad, dlatego bardzo często wody powierzchniowe, do których kierowane są wody dołowe typu B, nawet w promieniu wielu kilometrów od miejsca zrzutu charakteryzują się dużą zawartością radu.

Krystalizacja specyficznej formy barytu o podwyższonej zawartości radu, przy iloczynie rozpuszczalności barytu wynoszącym $1{,}0 \times 10^{-10}$ jest możliwa, ponieważ wody dołowe zawierają zwykle ok. 3 g/dm^3 siarczanów oraz ok. 0,5 mg/dm^3 baru. Współstrącanie baru oraz radu przebiega zgodnie z prawem Fajansa-Panetha-Hahna:

$$Ba^{2+} + Ra^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightarrow BaRa(SO_4)_2$$

Pomimo wysokiej zawartości w opisywanych wodach radu, nie dochodzi do wytrącania siarczanu radowego. Siarczan radu charakteryzuje się słabą rozpuszczalnością wynoszącą $4{,}2 \times 10^{-11}$ (Penaloza i in. 2023). Stężenia jonów radu oraz jonów siarczanowych nie przekraczają w opisywanych wodach złożowych wartości iloczynu rozpuszczalności w zakresie temperatur notowanych w podziemnych wyrobiskach górniczych. Aktywność 1 Bq ^{226}Ra odpowiada liczbie atomów równej $7{,}2 \times 10^{10}$, dlatego stężenie promieniotwórcze 1 Bq/dm^3 ^{226}Ra wynosi $1{,}2 \times 10^{-13}$ mol/dm^3 (Michalik 2011). Maksymalne stężenie promieniotwórcze radu w wodach kopalnianych o wartości 390 Bq/dm^3, wyrażone w postaci stężenia molowego, wynosi $4{,}66 \times 10^{-11}$ mol/dm^3. Krystalizacja siarczanu radowego przy tak wysokiej zawartości radu, wymagałoby występowania siarczanów o stężeniu ok. 100 g/dm^3. Nie stwierdzono dotąd tak wysokich stężeń siarczanów. Nawet przy maksymalnej notowanej w wodach dołowych ilości siarczanów (wynoszącej ok. 3 g/dm^3), krystalizacja siarczanu radowego byłaby możliwa w przypadku stężeń radu wynoszących ok. 12 kBq/dm^3 (Chałupnik i in. 2017).

W sprzyjających warunkach do współstrącania siarczanu barowo-radowego dochodzi już w podziemnych wyrobiskach górniczych i stężenia radu w wodach usuwanych na powierzchnię o wartości ok. 26 kBq/m^3 dla ^{226}Ra oraz 14 kBq/m^3 dla ^{228}Ra (Michalik 2011) znacząco różnią się od stężeń radu notowanych w wodach dopływających do wyrobisk górniczych. Porównując całkowitą ilość radu obecnego w wodach dopływających do wyrobisk podziemnych do stężeń notowanych w wodach kierowanych na powierzchnię, możliwe jest określenie ilości radu deponowanego pod ziemią w wyniku wytrącania, a następnie sedymentacji osadu w chodnikach

wodnych i ściankach rurociągów. W Górnośląskim Zagłębiu Węglowym wielkość depozycji, według danych z 2006r., wynosiła 580 MBq/dobę dla ^{226}Ra oraz 530 MBq/dobę dla ^{228}Ra, natomiast w wodach dopływających do podziemnych wyrobisk górniczych całkowita aktywność ^{226}Ra wynosiła 650 MBq/dobę i 700 MBq/dobę w przypadku ^{228}Ra (Michalik 2011). Wytrącanie osadów skutkuje zmniejszeniem drożności elementów podziemnej infrastruktury górniczej (rys. 4). W rezultacie osady te muszą być usuwane i utylizowane z uwzględnieniem wymagań ochrony radiologicznej.

Rysunek 4. Wytrącający się osad na wewnętrznych ściankach rurociągów kopalnianych (Mrdakovic Popic i in. 2023)

W przeszłości w kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wytrącanie się osadów zawierających nuklidy promieniotwórcze zachodziło spontanicznie w miejscach (strefach) mieszania się wód. Obecnie w kopalniach, gdzie występują wody typu A i B, proces mieszania tych wód prowadzi się w sposób kontrolowany, a powstające osady akumulowane są w zrobach lub izolowanych wyrobiskach podziemnych, w których kontakt pracowników z powstającymi osadami ograniczony jest do minimum (Chałupnik 2007). W kopalniach, gdzie nie występują wody zawierające bar wdrożone zostały metody oczyszczania wód z radu wymagające dodania odpowiedniej ilości związków baru.

Badania prowadzone przez Śląskie Centrum Radiometrii Środowiskowej GIG-PIB wykazały, że ilość radu doprowadzana do kopalń utrzymuje się na relatywnie stałym poziomie. Wynika to z warunków panujących w górotworze. Nieznaczne wahania stężeń radu obecnego w wodach notowane są w rezultacie prowadzonej eksploatacji, a także w przypadku udostępniania nowych wyrobisk w głębiej zalegających pokładach węgla kamiennego.

Pomimo wytrącania się w podziemnych wyrobiskach górniczych osadów, w których dochodzi do akumulacji nuklidów promieniotwórczych, znaczna część radu pozostaje w wodach i zostaje odprowadzona na powierzchnię. Migracja radu poza podziemne wyrobiska górnicze

dotyczy głównie wód typu B niezawierających baru. Proces współstrącania radu w postaci siarczanu barowo-radowego w przypadku w/w wód praktycznie nie następuje.

1.4. Wody złożowe i osady a zagrożenie radiacyjne

Problem występowania wód złożowych karbonu produktywnego zawierających izotopy radu oraz związanego z nimi zagrożenia radiacyjnego został zidentyfikowany na początku lat 70. ubiegłego wieku. Związane z nimi zagrożenie radiacyjne polega na wzmożonej ekspozycji na zewnętrzne promieniowanie gamma emitowane przez nuklidy promieniotwórcze skumulowane w powstających z tych wód osadach oraz możliwości ich wniknięcia do wnętrza organizmu drogą oddechową i pokarmową.

W Polsce wg danych z 2011r. eksploatacja węgla kamiennego w ciągu roku powodowała konieczność odprowadzania na powierzchnię ok. 13 mln m^3 wód dołowych, przy czym tylko 6% z nich stanowiły wody charakteryzujące się podwyższonymi stężeniami nuklidów promieniotwórczych (Michalik 2011).

Uwzględniając kwestie ochrony radiologicznej, wody złożowe węgla kamiennego o wysokich zawartościach nuklidów promieniotwórczych w sposób bezpośredni nie stanowią zagrożenia radiacyjnego. Nawet w przypadkach bardzo wysokich stężeń, zawartość radu w wodach przeliczona na jednostkę masy jest tylko kilkukrotnie większa od poziomu stężeń izotopów tego pierwiastka występującego w sposób naturalny w skałach czy glebie (Michalik 2011). Ponadto geometria ekspozycji (wody, jako źródło napromieniowania zewnętrznego występują jako źródło powierzchniowe, poza sytuacją, kiedy eksponowany obiekt jest zanurzony w wodzie), nie stanowi czynnika mającego wpływ na wzrost dawki otrzymywanej w wyniku zewnętrznego napromieniowania. Woda złożowa zawierająca wysokie stężenia radu może stanowić źródło zagrożenia w przypadku wniknięcia do organizmu drogą pokarmową. Wysoka mineralizacja uniemożliwia jednak wykorzystanie takich wód do spożycia. Przy ocenie narażenia uwzględniane jest tylko przypadkowe wniknięcie drogą pokarmową (Michalik 2011).

W odróżnieniu od wód złożowych, powstające z nich osady mogą stanowić istotne zagrożenie radiacyjne. Proces współstrącania radu i baru prowadzi do zatężenia radu w osadach nawet o trzy rzędy wielkości w porównaniu do stężenia radu w wodach (tab. 3). Zagrożenie jest spowodowane albo bezpośrednią ekspozycją na promieniowanie gamma, albo ryzykiem związanym z możliwością ich przedostania się do wnętrza organizmu drogą pokarmową lub oddechową. Zagrożenie radiacyjne wynikające z obecności osadów, zależy od aktywności zawartego w nich radu (z czasem również produktów jego rozpadu), ich ilości oraz czasu przebywania w ich sąsiedztwie. Zgodnie z obowiązującymi przepisami osady, w których stężenie radu przekracza 1 kBq/kg, wymagają specjalnego traktowania ze względu na wymagania ochrony radiologicznej (Dyrektywa 2013).

Tabela 3. Zawartości nuklidów promieniotwórczych obecnych w osadach z osadników wód dołowych kopalni GZW (Michalik 2011)

Osadnik	Stężenie nuklidów promieniotwórczych [Bq/kg]			
	^{226}Ra	^{228}Ra	^{224}Ra	^{40}K
Osadnik KWK „Moszczenica”	103	62	58	716
Osadnik KWK „Zofiówka”	599	297	131	385
Osadnik KWK „Borynia”	2 241	920	550	235
Osadnik KWK „Pniówek”	12 756	6 904	1 339	700
Osadnik KWK „Krupiński”	18 090	9 975	3 068	948
Osadnik KWK „Marcel”	1 556	91	103	489
Osadnik KWK „Jankowice”, skarpa osadnika	6 854	502	592	490
Osadnik KWK „Jankowice”, dno osadnika	17 590	7 108	3 437	640

Zawartość nuklidów promieniotwórczych uwarunkowana jest wytrącaniem rozpuszczonych w wodach dołowych izotopów ^{226}Ra i ^{228}Ra. Izotop ^{224}Ra, ze względu na krótki okres połowicznego rozpadu, jest nieistotny w procesie wytrącania i całkowita aktywność tego izotopu obecna w osadach wynika z rozpadu ^{228}Ra. W momencie wytrącania się osadów można przyjąć założenie, że stężenie innych nuklidów promieniotwórczych w osadzie odpowiada ich stężeniu w fazie stałej transportowanej przez wody kopalniane. Transportowana przez wody złożowe faza stała składa się z ziaren węgla oraz skał płonnych otaczających pokłady węgla. Stężenia naturalnych nuklidów promieniotwórczych nie przekraczają wartości określonych dla tych utworów i odpowiadają wartościom stężeń w skałach tworzących przypowierzchniową warstwę skorupy ziemskiej na terenie Polski (Michalik 2005, 2006). Potwierdzeniem tego faktu są wyniki badań stężeń nuklidów promieniotwórczych w osadach kopalń, w których nie stwierdzono występowania obecności wód charakteryzujących się podwyższoną zawartością nuklidów promieniotwórczych. W związku z powyższym wysokie stężenia radu w osadach nie są związane z nagromadzeniem produktów rozpadu uranu i toru, lecz wynikają ze współstrącenia radu i baru w postaci siarczanu barowo-radowego (przypadek wód typu A) lub sorpcji radu przez minerały ilaste (wody typu B) (Michalik 2011, Michalik, Bonczyk 2013, Bzowski, Michalik 2015). W przedmiotowych osadach występują szeregi radowe rozpoczynające się od izotopów ^{226}Ra oraz ^{228}Ra, które stanowią fragment naturalnych szeregów promieniotwórczych odpowiednio uranu i toru, ale stan równowagi promieniotwórczej jest w nich naruszony.

W celu określenia skali problemu przedstawić należy odpowiednie wartości odniesienia. Stężenie promieniotwórcze radu o wartości 50 Bq/kg odpowiada stężeniu określonemu dla skał (lub materiałów), tworzących zewnętrzną warstwę skorupy ziemskiej, natomiast średnie wartości stężeń promieniotwórczych skał karbońskich wynoszą ok. 200 Bq/kg. Osady powstałe z radonośnych wód dołowych bardzo często zawierają izotopy radu w stężeniach przekraczających kilka a nawet kilkadziesiąt kBq/kg (Bzowski, Michalik 2015). Obecność

materiałów charakteryzujących się stężeniami naturalnych nuklidów promieniotwórczych przekraczającymi 1000 Bq/kg nakłada na wytwórcę (lub użytkownika) obowiązek powiadomienia służb odpowiedzialnych za nadzór nad działalnością, w wyniku której dochodzi do narażenia na promieniowanie jonizujące. Wartość 10 000 Bq/kg wymusza zakwalifikowanie warunkowo osadów o podwyższonej zawartości nuklidów promieniotwórczych do kategorii odpadów promieniotwórczych, natomiast stężenie 1 000 000 Bq/kg stanowi granicę, powyżej której osad bezwzględnie zaliczyć należy do kategorii odpadów promieniotwórczych (Michalik 2013, Ustawa Prawo atomowe 2024).

B. Michalik (2011) przedstawił zestawienie dotyczące osadników, w których czynnikiem kwalifikacyjnym jest iloczyn sumarycznego stężenia ^{226}Ra i ^{228}Ra oraz objętość osadnika. Kryterium istotności w aspekcie zagrożenia radiacyjnego stanowiła wartość 200 Bq/kg dla ^{226}Ra. Spośród 23 kopalń tworzących przedmiotowe zestawienie w 2011r. obecnie działa 15 z nich. Stężenia ^{226}Ra w osadach mieściły się w zakresie od ok. 150 Bq/kg (osady pochodzące z kopalni Mysłowice) do ok. 83 000 Bq/kg (kopalnia Silesia). Osady z większości kopalń charakteryzowały się stężeniami nieprzekraczającymi 9700 Bq/kg (Michalik 2011). Obecnie wartości wyższe od 10 000 Bq/kg odnotowano w 3 nadal czynnych kopalniach: Jankowice (ok. 13 000 Bq/kg), Pniówek (ponad 19 000 Bq/kg) oraz w/w kopalni Silesia (stan na 2024r.).

Uwzględniając 2 parametry - objętość osadnika oraz wartość stężeń radu w osadach - określono wartość spodziewanej całkowitej aktywności radu zdeponowanej w osadniku. Najniższe wartości całkowitej aktywności radu mieszczące się w zakresie $1{,}49 \times 10^{10}$ - $2{,}93 \times 10^{10}$ Bq określono dla osadników 3 kopalni, w osadnikach 10 kopalni wartości te mieściły się w zakresie $1{,}0 \times 10^{11}$ - $9{,}97 \times 10^{11}$ Bq, a osady zdeponowane w osadnikach 9 kopalni charakteryzowały się całkowitą aktywnością radu wynoszącą ok. 10^{12} Bq. Najwyższą całkowitą aktywnością radu charakteryzowały się osady kopalni Silesia - ok. $3{,}6 \times 10^{13}$ Bq. Na podstawie przedstawionych danych całkowita objętość osadników wód dołowych, w których zgromadzone zostały osady charakteryzujące się stężeniami radu przekraczającymi wartość 200 Bq/kg wynosiła 5 000 000 m^3.

W pojedynczym osadniku, obiekcie o dużej objętości, w wyniku eksploatacji złoża węgla kamiennego trwającej kilkadziesiąt lat możliwe jest nagromadzenie kilkuset tysięcy metrów sześciennych osadów. Przykładowo w latach 1977-2001 z podziemnych wyrobisk górniczych kopalni Silesia wypompowano ok. 72 000 000 m^3 wody, co skutkowało zgromadzeniem w osadniku ok. 100 000 m^3 o masie wynoszącej ok. 150 000 t (Chałupnik i in. 2001, Michalik i in. 2020).

Jeżeli deponowanie osadu w osadnikach odbywa się w obrębie terenu kopalni, to zagrożenie radiacyjne związane z obecnością osadów ogranicza się do pracowników przebywających w sąsiedztwie takiego obiektu i może być traktowane jako zagrożenie zawodowe dla którego stosuje się określone limity. Charakterystyka zagrożenia radiacyjnego zmienia się istotnie w przypadku, gdy ze względu na swoją ograniczoną objętość osadniki te muszą być okresowo oczyszczane z nadmiaru zdeponowanego materiału. Wówczas określić należy metodę usuwania, transportu oraz nowe miejsce składowania usuniętych osadów w kontekście zagrożenia radiacyjnego dla otoczenia i ludzi.

1.4.1. Osady wód dołowych jako NORM

Dla celów ochrony radiologicznej osady powstające w wyniku usuwania wód dołowych zawierających podwyższone zawartości nuklidów promieniotwórczych zalicza się do kategorii NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials). Zgodnie z zaleceniami Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (MAEA) termin ten stosuje się do określenia materiału, który charakteryzuje się zawartością naturalnych nuklidów promieniotwórczych, która znacząco różni się od wartości średnich określonych dla skał powierzchniowej warstwy skorupy ziemskiej i może być, w zależności od lokalnych przepisów prawnych, istotna ze względu na wymagania ochrony radiologicznej. Powstawanie materiałów lub wyrobów typu NORM związane jest z następującymi gałęziami przemysłu lub typami działalności (Michalik 2008, Puertas i in. 2021, Gellermann i in. 2023, Michalik i in. 2023, Mrdakovic Popic i in. 2023, Ustawa Prawo atomowe 2024):

- produkcja ropy naftowej i gazu ziemnego,
- produkcja energii z wykorzystaniem konwencjonalnych elektrowni węglowych,
- produkcja energii geotermalnej,
- produkcja nawozów fosforowych i azotowych,
- przemysł oparty na wykorzystaniu cyrkonu,
- produkcja cementu,
- produkcja kwasu fosforowego,
- produkcja TiO_2,
- produkcja żelaza,
- wytapianie metali nieżelaznych,
- **przemysł wydobywczy (w tym górnictwo węgla kamiennego)**,
- oczyszczanie wód przy pomocy urządzeń filtrujących.

Procesy technologiczne stanowiące źródło powstawania NORM nie są nastawione na pozyskiwanie materiałów promieniotwórczych, dlatego zazwyczaj do kumulacji nuklidów promieniotwórczych dochodzi w odpadach. Z materiałów typu NORM zazwyczaj powstają odpady w naturalnej postaci, ponieważ nie dochodzi do zmiany ich składu chemicznego oraz podstawowych właściwości fizycznych.

NORM, pozostając w instalacji technologicznej lub po ich wprowadzeniu do naturalnego środowiska, mogą stać się, poprzez bezpośrednią ekspozycję na promieniowanie, przyczyną wzrostu zagrożenia radiacyjnego. Mogą także stanowić czynnik odpowiedzialny za uruchomienie procesów, których efektem może być selektywna kumulacja naturalnych nuklidów promieniotwórczych, co w konsekwencji prowadzi do naruszenia równowagi promieniotwórczej w odpadach.

Do NORM zalicza się m.in. (Ettnhuber 1999, Good 1999, Ali 2000, Mrdakovic Popic i in. 2023):

- odpady powstające w wyniku eksploatacji górniczej oraz procesów wzbogacania, w tym skażenia związane z wymywaniem nuklidów promieniotwórczych,
- **wody dołowe o podwyższonej zawartości radu oraz wytrącające się z nich w osadnikach oraz podziemnych wyrobiskach górniczych osady, a także powstający w instalacjach odwadniania kamień osadowy,**
- solanki, które towarzyszą złożom ropy naftowej oraz gazu ziemnego, a także obecny w instalacjach technologicznych kamień osadowy,
- radon wraz z produktami jego rozpadu obecny w jaskiniach, podziemnych wyrobiskach górniczych, instalacjach związanych z eksploatacją gazu i ropy naftowej,
- pyły z systemów odpowiedzialnych za oczyszczanie powietrza,
- kamień osadowy, szlamy,
- fosfogipsy,
- wapno hydratyzowane,
- materiały filtracyjne (filtry piaskowe, węglowe, antracytowe, bentonitowe, zeolitowe, diatomitowe, węglanowe).

Właściwości NORM uzależnione są od stopnia koncentracji w nich nuklidów promieniotwórczych. W wielu przypadkach procesy, w których wykorzystywane surowce charakteryzują się małymi zawartościami nuklidów promieniotwórczych, mogą w efekcie generować odpady, w których zawartości naturalnych nuklidów promieniotwórczych stanowią istotne źródło zagrożenia radiacyjnego. Zalicza się do nich odpady:

- powstające w wyniku spalania paliw kopalnych,
- przemysłu chemicznego (produkcja kwasu fosforowego, bieli tytanowej),
- hutnictwa żelaza i stali,
- hutnictwa metali nieżelaznych,
- związane z pozyskiwaniem metali ziem rzadkich.

Istotne źródło powstawania NORM w Polsce, poza górnictwem węgla kamiennego, stanowi eksploatacja ropy naftowej i gazu ziemnego, a także przemysł chemii nieorganicznej związany z produkcją bieli tytanowej i przetwarzaniem fosforytów.

1.4.2. Przepisy prawne w zakresie postępowania z materiałami zawierającymi naturalne nuklidy promieniotwórcze

Zasady postępowania z materiałami zawierającymi podwyższone zawartości naturalnych nuklidów promieniotwórczych reguluje Dyrektywa Rady 2013/59/Euratom z dnia 5 grudnia 2013r. ustanawiająca podstawowe normy bezpieczeństwa w celu ochrony przed zagrożeniami

wynikającymi z narażenia na działanie promieniowania jonizującego oraz uchylająca dyrektywy 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom i 2003/122/Euratom. Wymagania Dyrektywy zostały wdrożone do Ustawy Prawo atomowe (Dz. U. z 2024r. poz. 1277 ze zm.) i odpowiednich przepisów wykonawczych.

Zgodnie z art. 26 pkt b w/w Dyrektywy *materiały promieniotwórcze, w przypadku których stężenia promieniotwórczości nie przekraczają wartości wyłączenia określone w załączniku VII tabela a* (tab. 4) *lub wyższych wartości, które - dla konkretnych zastosowań - zostały zatwierdzone przez właściwy organ i spełniają ogólne kryteria wyłączenia i zwolnienia określone w załączniku VII wyłączone są ze zgłoszenia (kontroli regulacyjnej)*. w artykule 30 pkt 2 ppkt b w/w Dyrektywy wskazano, że *materiały przeznaczone do składowania, recyklingu lub ponownego wykorzystania mogą zostać zwolnione z kontroli regulacyjnej, pod warunkiem że stężenia promieniotwórczości są zgodne z określonymi poziomami zwolnienia i powiązanymi wymogami dotyczącymi określonych materiałów lub materiałów pochodzących z określonych rodzajów działalności. Określone poziomy zwolnienia ustanawia się w prawodawstwie krajowym lub przez właściwy organ krajowy, na podstawie ogólnych kryteriów wyłączenia i zwolnienia określonych w załączniku VII Dyrektywy oraz z uwzględnieniem wytycznych technicznych zapewnionych przez Wspólnotę*.

Tabela 4. Wartości w celu wyłączenia lub zwolnienia naturalnie występujących nuklidów promieniotwórczych w materiałach stałych znajdujących się w stanie równowagi wiekowej ze swymi pochodnymi

Naturalne nuklidy promieniotwórcze z szeregu U-238	1 kBq kg-1
Naturalne nuklidy promieniotwórcze z szeregu Th-232	1 kBq kg-1
K-40	10 kBq kg-1

Następnie art. 75 w/w Dyrektywy zawiera informacje dotyczące promieniowania gamma pochodzącego z materiałów budowlanych. Podano w nim, że *poziom referencyjny stosowany w pomieszczeniach do narażenia zewnętrznego na promieniowanie gamma emitowane przez materiały budowlane, oprócz narażenia zewnętrznego poza pomieszczeniami, wynosi 1 mSv rocznie*. Następnie w punkcie 2 w/w artykułu zawarto zapis, że w *przypadku materiałów budowlanych, które zostały zidentyfikowane przez dane państwo członkowskie jako budzące obawy z punktu widzenia ochrony przed promieniowaniem, państwa członkowskie zapewniają, aby przed wprowadzeniem takich materiałów do obrotu zostały oznaczone stężenia promieniotwórcze nuklidów promieniotwórczych wymienionych w załączniku VIII oraz aby na wniosek właściwemu organowi zostały przedstawione informacje na temat wyników pomiarów oraz odpowiadającego wskaźnika stężenia promieniotwórczego, a także innych odnośnych czynników, jak określono w załączniku VIII*. W w/w załączniku VIII przedstawiono sposób określenia i stosowania indeksu stężenia promieniotwórczego *I* w odniesieniu do promieniowania gamma emitowanego przez materiały budowlane wyrażonego wzorem:

$$I = C_{Ra226}/300\ Bq/kg + C_{Th232}/200\ Bq/kg + C_{K40}/3\ 000\ Bq/kg,$$

gdzie C_{Ra226}, C_{Th232} i C_{K40} to stężenia promieniotwórcze w Bq/kg odpowiednich nuklidów promieniotwórczych w materiale budowlanym. Materiały, dla których indeks stężenia promieniotwórczego *I* jest mniejszy od jeden mogą być wykorzystywane bez ograniczeń. Istotne jest, że indeks *I* ma zastosowanie dla finalnych wyrobów wykorzystywanych w budownictwie. W przypadku przekroczenia indeksu *I* dla surowców, możliwe jest ich wykorzystanie w produkcji materiałów budowlanych w proporcji nie powodującej przekroczenia wartości indeksu i dla wyrobu gotowego.

Istotny z punktu widzenia postępowania z materiałami zawierającymi naturalne nuklidy promieniotwórcze jest także załącznik VI Dyrektywy zawierający wykaz sektorów przemysłowych, w których wykorzystuje się naturalnie występujący materiał promieniotwórczy obejmujących badania i odpowiednie procesy wtórne. Powyższe wymagania dyrektywy zostały bezpośrednio wdrożone do polskiego prawa.

W art. 4 pkt 1a Ustawy Prawo atomowe przedstawiono rodzaje działalności związanej z narażeniem na promieniowanie jonizujące wymagające powiadomienia w zakresie ochrony radiologicznej. Pośród 16 działalności nie wymieniono eksploatacji węgla kamiennego lub działalności z nią związanych np. usuwania i gromadzenia wód dołowych w osadnikach powierzchniowych lub podziemnych i produktów takiej działalności tj. osadów. W artykule 5.1. w/w Ustawy wskazano, że *powiadomienia w zakresie ochrony radiologicznej dotyczące wydobywania ropy naftowej lub gazu ziemnego, wydobywania rud metali, z wyjątkiem rudy uranu, wykonywania pracy w miejscach pracy pod ziemią, w których, mimo podjęcia działań zgodnie z zasadą optymalizacji, poziom stężenia energii potencjalnej alfa krótkożyciowych produktów rozpadu radonu w tych miejscach pracy wskazuje na możliwość otrzymania przez pracownika dawki skutecznej (efektywnej) większej niż 1 mSv (milisiwert) rocznie oraz wykonywania pracy w miejscach pracy, w których, mimo podjęcia działań zgodnie z zasadą optymalizacji, stężenie radonu wewnątrz pomieszczeń w tych miejscach pracy przekracza poziom odniesienia podlega nadzorowi organów nadzoru górniczego na podstawie przepisów ustawy Prawo geologiczne i górnicze* (Dz. U. z 2024r. poz. 1290 ze zm.)*, są przyjmowane przez dyrektora okręgowego urzędu górniczego*.

Następnie w art. 47 pkt. 4 w/w Ustawy wskazano, że *masy ziemne lub skalne przemieszczane w związku z wydobywaniem kopalin ze złóż, odpady wydobywcze, niezanieczyszczona gleba i inne materiały występujące w stanie naturalnym wydobyte w trakcie robót budowlanych oraz odpady w postaci osadów z oczyszczania ścieków przemysłowych charakteryzujące się sumarycznym stężeniem promieniotwórczym izotopów ^{226}Ra i ^{228}Ra nieprzekraczającym 1000 kBq/kg, nie kwalifikuje się jako odpady promieniotwórcze*. Ponadto w pkt. 5 wskazano, że *do odpadów promieniotwórczych nie kwalifikuje się ścieków przemysłowych zawierających naturalnie występujące izotopy promieniotwórcze, jeżeli sumaryczne stężenie promieniotwórcze izotopów ^{226}Ra i ^{228}Ra nie przekracza 1000 kBq/m^3*.

Kwestie zmniejszenia zagrożenia radiacyjnego wynikającego z występowania promieniotwórczych wód i osadów kopalnianych, odpowiednio do lokalnych warunków w zakładzie górniczym, zostały ujęte w paragrafie 467 Rozporządzenia Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych (Dz. U. z 2017r. poz. 1118 ze zm.). Ujęto w nim zapisy, że *wody kopalniane, w których suma stężenia promieniotwórczego izotopów Ra-226 oraz Ra-228 przekracza 1000 Bq/m^3 - ujmuje się i odprowadza bezpośrednio do kanałów ściekowych lub rurociągów wodnych, natomiast osady kopalniane powstające z wód kopalnianych, w których stężenia C izotopów promieniotwórczych Ra-226 oraz Ra-228, wyrażone w Bq/kg, spełniają warunek:* $C_{Ra\text{-}226} + 2 \cdot C_{Ra\text{-}228} > 1000$ *- wytrąca się i usuwa w sposób określony przez kierownika ruchu zakładu górniczego*. W paragrafie 486 w/w Rozporządzenia podano zapis, że *osady kopalniane, o których mowa w paragrafie 467, składuje się w sposób określony przez kierownika ruchu zakładu górniczego*. W tabeli nr 2 umieszczonej w załączniku 3 w/w Rozporządzenia, podano kryterium prowadzenia częstotliwości pomiarów w związku ze źródłem narażenia w postaci osadów kopalnianych. Jeżeli w przypadku wód dołowych $C_{Ra\text{-}226w} + C_{Ra\text{-}228w} > 1$kBq/m^3 pomiary stężenia izotopów radu w osadach należy prowadzić obligatoryjnie raz w roku, natomiast jeżeli jednocześnie spełnione są warunki, dla których w wodach dołowych $C_{Ra\text{-}226w} + C_{Ra\text{-}228w} \leq 1$kBq/m^3 i w osadach $C_{Ra\text{-}226o} + 2\ C_{Ra\text{-}228o} \leq 1$ kBq/kg, to osady są zwolnione z dalszej kontroli.

1.4.3. Oczyszczanie wód kopalnianych z radu

W rezultacie konieczności ograniczania zagrożenia radiacyjnego załogi odpowiedzialnej za eksploatację węgla kamiennego jak i zmniejszenia obciążenia środowiska naturalnego związanego z odprowadzaniem wód złożowych karbonu produktywnego do cieków powierzchniowych, na przestrzeni lat, regulacje prawne wymusiły na kopalniach obowiązek oczyszczania wód słonych z radu. W 1989r. zgodnie z przepisami zawartymi w Rozporządzeniu Prezesa Polskiej Agencji Atomistyki wody o stężeniach ^{226}Ra większych od 0,7 kBq/m^3 należało traktować jako ciekły odpad promieniotwórczy (Michalik 2011, Wysocka i in. 2021). Ówcześnie obecność takich wód stwierdzono w 10 kopalniach, z których 7 odprowadzało na powierzchnię wody typu A, natomiast pozostałe wody typu B.

W przeszłości, w kopalniach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, wytrącanie się osadów zawierających nuklidy promieniotwórcze zachodziło spontanicznie w miejscach (strefach) mieszania się wód. Obecnie, w kopalniach, gdzie występują wody typu A i B, proces mieszania tych wód prowadzi się w sposób kontrolowany, a powstające osady akumulowane są w zrobach lub izolowanych wyrobiskach podziemnych, w których kontakt pracowników z powstającymi osadami ograniczony jest do minimum (Chałupnik 2007). W kopalniach, gdzie nie występują wody zawierające bar wdrożone zostały metody oczyszczania wód z radu wymagające dodania odpowiedniej ilości związków baru (Lebecka 1994).

W 2004r., po wejściu Polski do UE, na mocy Ustawy Prawo atomowe (Dz. U. z 2001r. Nr 3 poz. 18), anulowane zostały ograniczenia związane z obecnością radu w wodach powierzchniowych. Obecnie oczyszczanie wód dołowych prowadzi się tylko w celu utrzymania drożności systemów odwadniania. Poza dotychczas stosowanymi metodami wciąż poszukiwane są nowe rozwiązania technologiczne, których celem jest skuteczne oczyszczanie wód złożowych węgla kamiennego z nuklidów promieniotwórczych. W rezultacie takich działań na terenie jednej z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego została uruchomiona instalacja pilotażowa (rys. 5) mająca na celu usuwanie radu z wód złożowych karbonu produktywnego z zastosowaniem zeolitów syntetycznych (Chałupnik i in. 2020). W rezultacie uruchomienie oczyszczania wód złożowych węgla kamiennego z radu na szerszą skalę przyczyni się do powstawania odpadów zawierających rad, które w zależności od zastosowanej technologii, mogą odpowiadać składem chemicznym oraz postacią fizyczną osadom powstającym w sposób naturalny w osadnikach wód kopalnianych. W odpadach tych należy spodziewać się znacznie większego stężenia radu, co może stanowić istotny problem z perspektywy późniejszego ich unieszkodliwiania. Z drugiej strony, mogą zostać wykorzystane jako wartościowy surowiec do pozyskiwania radu, między innymi za pomocą technologii będących przedmiotem niniejszej pracy.

Rysunek 5. Pilotażowa instalacja oczyszczania wód z radu przy pomocy zeolitów (źródło: GIG-PIB)

2. Teza

Osadniki wód dołowych, powierzchniowe lub podziemne, w których gromadzone są wody dołowe w celu ich oczyszczenia z transportowanej przez nie fazy stałej, są obiektami o ograniczonej kubaturze. Powstające w procesie sedymentacji osady, uwzględniając warunki geologiczne i hydrogeologiczne rejonu prowadzonej eksploatacji złoża węgla kamiennego, mogą stać się źródłem nuklidów promieniotwórczych. Tego typu osady występują w osadnikach kopalń znajdujących się w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Zgodnie z obecnie obowiązującymi przepisami górniczymi osady charakteryzujące się podwyższoną zawartością nuklidów promieniotwórczych mogą być gromadzone w nieczynnych zrobach górniczych, a w przypadku całkowitego wypełnienia wyrobisk deponowany materiał można pozostawić pod ziemią, gdzie, ze względu na wymagania ochrony radiologicznej, nie stanowią istotnego źródła narażenia na promieniowanie. Natomiast w przypadku osadników powierzchniowych prowadzona eksploatacja złoża wymusza, co kilka lub kilkanaście lat, oczyszczanie tego typu obiektów. Odpowiednia utylizacja osadów stanowi istotny problem techniczny i ekonomiczny, przede wszystkim ze względu na zagrożenie radiacyjne dla otoczenia i ludzi.

Zagrożenie radiacyjne może zostać w znacznym stopniu ograniczone w przypadku podjęcia celowych działań umożliwiających zagospodarowanie takich osadów. Na podstawie dotychczas przeprowadzonych prac stwierdzono, że przedmiotowe osady stanowią mieszaninę wielu minerałów, w szczególności kwarcu oraz minerałów ilastych, a ponadto osady te zawierają średnio ok. 20% barytu, który jak przedstawiono w pierwszym rozdziale niniejszej pracy, jest cenny surowcowo i należy do surowców krytycznych.

Naturalne nuklidy promieniotwórcze, a w szczególności najistotniejsze z nich izotopy radu, są związane z barytem. Kwarc i minerały ilaste mogą stanowić wartościowy surowiec do produkcji materiałów budowlanych, jeżeli nie zawierają zbyt dużego stężenia naturalnych nuklidów promieniotwórczych. Zatem odpowiednia metoda wzbogacania osadów z osadników wód dołowych umożliwi otrzymanie koncentratu barytu i jednocześnie pozwoli na oczyszczenie pozostałej masy osadów z nuklidów promieniotwórczych, umożliwiając jej wykorzystanie jako surowca, który ze względu na odpowiedni skład mineralogiczny, może zostać wykorzystany do produkcji materiałów budowlanych i ceramicznych.

Pozyskany koncentrat barytu, w zależności od zawartości radu, może być wykorzystany w przemyśle, gdzie zawartość naturalnych nuklidów promieniotwórczych jest akceptowalna (np. do produkcji płuczek wiertniczych) lub jako koncentrat radu wykorzystany do pozyskania izotopu ^{226}Ra, na który obecnie istnieje duże zapotrzebowanie, ze względu na możliwości jego wykorzystania w medycynie. Dostępne obecnie technologie umożliwią transmutację ^{226}Ra do ^{223}Ra, charakteryzującego się stosunkowo krótkim okresem rozpadu promieniotwórczego, co pozwala na jego wykorzystanie do produkcji radiofarmaceutyków stosowanych w celowanej terapii alfa.

Niezalenie od wymienionych powyżej możliwości wykorzystania uzyskanego koncentratu barytu, separacja barytu z osadów kopalnianych w stopniu istotnym ograniczy ilość osadów (odpadów) wymagających specjalnego traktowania ze względu na wymagania ochrony radiologicznej.

Wzbogacanie barytu ze złóż naturalnych prowadzi się poprzez stosowanie metod fizycznych i fizykochemicznych. Najskuteczniejszą metodą pozyskania koncentratów barytu, w przypadku drobnoziarnistych kopalin lub mieszanin mineralnych, jest metoda flotacji.

Cel badawczy pracy ma zostać osiągnięty poprzez eksperymentalne udowodnienie następujących tez:

- wzbogacanie barytu charakteryzującego się podwyższoną zawartością nuklidów promieniotwórczych z osadów kopalnianych będących mieszaniną wielu minerałów – głównie kwarcu, minerałów ilastych, skaleni, węglanów, siarczanów i związków żelaza jest możliwe metodą flotacji bezpośredniej dzięki określeniu odpowiedniej konfiguracji czynników mających wpływ na efektywność procesu tj. rodzaju i ilości dodawanych odczynników (kolektorów i depresorów), właściwego pH itp.
- w przypadku małej zawartości barytu w koncentratach (dużej zawartości minerałów płonnych) istnieje możliwość oczyszczenia osadów z barytu jako nośnika nuklidów promieniotwórczych poprzez zastosowanie tzw. flotacji odwróconej; określenie odpowiedniej konfiguracji czynników wpływających na efektywność procesu ma na celu otrzymanie koncentratu minerałów płonnych o możliwie małej zawartości barytu.

3. Metodyka

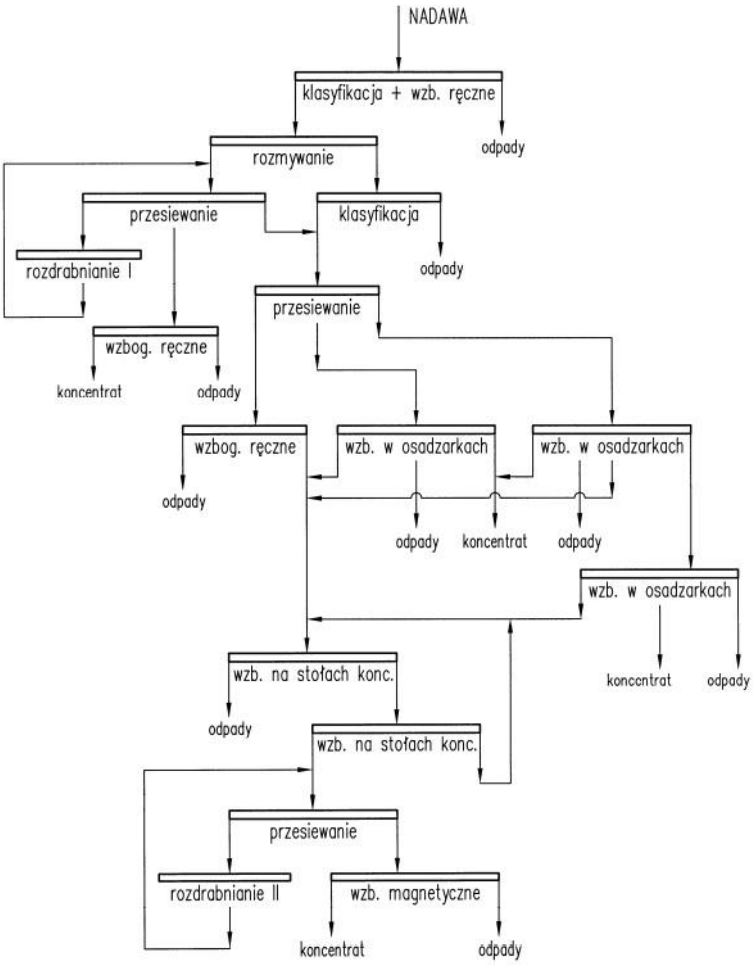
3.1. Metody wzbogacania barytu

Proces wzbogacania (separacji) polega na uzyskaniu dwóch lub więcej produktów różniących się ilościowo lub jakościowo od materiału wyjściowego pod względem co najmniej jednej cechy - wielkości ziarna, jego gęstości, kształtu, zdolności do adhezji, hydrofobowości, właściwości magnetycznych, zdolności do adsorpcji substancji chemicznych itp. (Gaudin 1963, Malewski 1990). Wzbogacanie barytu pochodzącego ze złóż naturalnych prowadzone od lat 30. ubiegłego wieku opierało się początkowo na metodach takich jak oczyszczanie w strumieniu wodnym, frakcjonowanie oraz separacja gęstościowa. Wybór metody wzbogacania kopalin barytowych zależy od ich typu, zwłaszcza od rodzaju minerałów towarzyszących oraz wielkości ziaren barytu. Od lat 50. XX w. najczęściej stosowanym sposobem wzbogacania barytu jest metoda flotacji.

Separację barytu ze złóż zawierających duże ziarna kwarcu lub kalcytu można przeprowadzić z zastosowaniem metod grawitacyjnych (rys. 6). Różnica gęstości barytu oraz współtowarzyszących minerałów płonnych jest wystarczająca, by proces umożliwił osiągnięcie satysfakcjonujących rezultatów. Zastosowanie metod grawitacyjnych charakteryzuje się dużą efektywnością także w przypadku współwystępującej w złożu barytu galeny. W procesie

wzbogacania materiału gruboziarnistego wykorzystywane są osadzarki, natomiast drobnoziarnistego stoły koncentracyjne. Ponadto w ramach wzbogacania złóż gruboziarnistych stosuje się metodę przemywania, a następnie rozdzielania ręcznego.

Dla złóż barytowo-kwarcowych oraz barytowo-kalcytowych o charakterze średnioziarnistym separacja barytu oparta jest na zastosowaniu separacji grawitacyjnej.



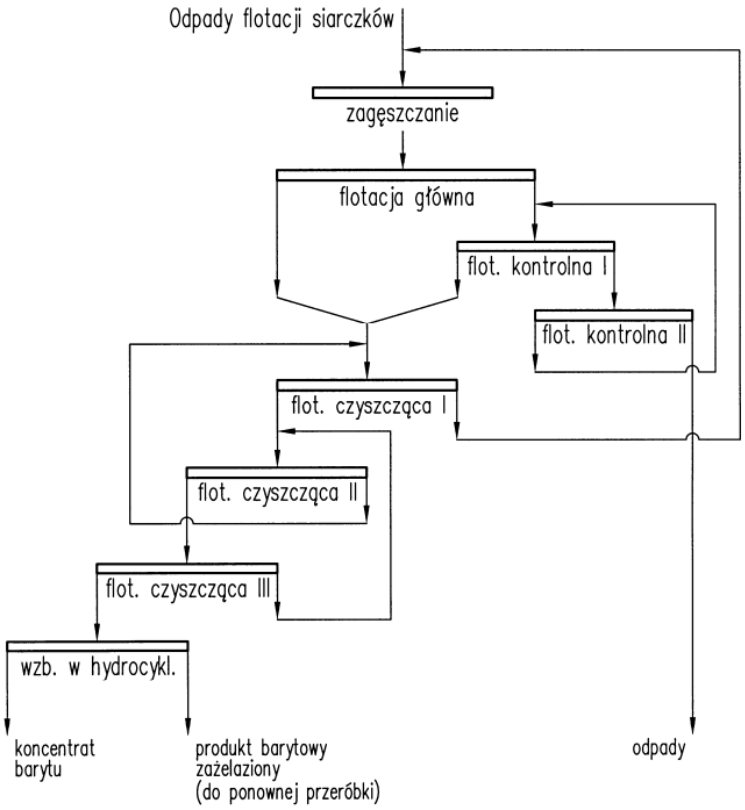
Rysunek 6. Układ technologiczny przedstawiający grawitacyjne wzbogacanie kopalin barytowych (źródło: Polskie Towarzystwo Przeróbki Kopalin: www.potopk.pl)

Usunięcie minerałów ilastych z kopalin barytowych jest możliwe poprzez przemywanie wodą, natomiast bardziej efektywne oczyszczenie eksploatowanego surowca osiągnąć można poprzez przemywanie kopaliny kwasem solnym (HCl) lub stężonym kwasem siarkowym (H_2SO_4).

Trudniejszym wzbogacaniem charakteryzują się kopaliny barytowe zawierające tlenki żelaza. Odmiany gruboziarniste, które zawierają niewielkie zawartości żelaza, po uprzednim przemywaniu, wzbogaca się ręcznie, natomiast w przypadku materiału drobnoziarnistego

wykorzystuje się stoły koncentracyjne lub metodę dekrepitacji. Ponadto współwystępujący z barytem goethyt oraz inne minerały żelaza można usunąć przemywaniem kwasami, a minerały o właściwościach magnetycznych poprzez wykorzystanie separatorów magnetycznych.

Drobnoziarniste kopaliny barytowo-kwarcowe, barytowo-kalcytowe, a także barytowo-fluorytowe oraz barytowo-siarczkowe wzbogaca się jedynie metodami flotacji (rys. 7).



Rysunek 7. Separacja barytu z odpadów siarczkowych rud metali nieżelaznych
(źródło: Polskie Towarzystwo Przeróbki Kopalin: www.potopk.pl)

3.1.1. Metoda flotacji

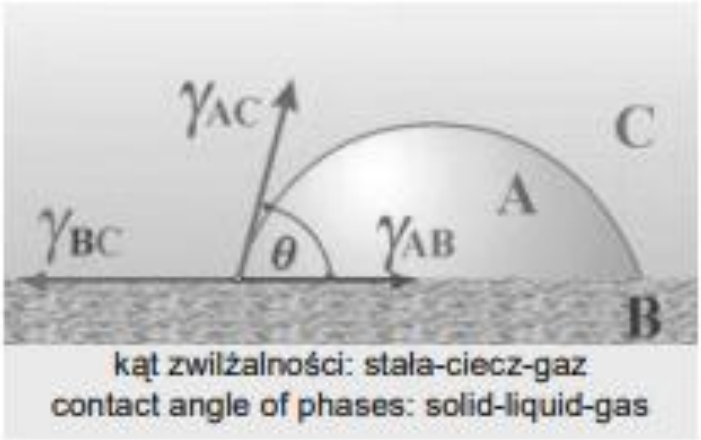
Prowadzone przez autora badania wstępne sepracji barytu z osadów z osadnika wód dołowych przy pomocy metod grawitacyjnych okazały się mało skuteczne, dlatego zdecydowano, że badania nad uzyskaniem koncentratu barytu będą prowadzone z zastosowaniem metody flotacji.

Flotacja to metoda oddzielania ziaren różniących się zdolnością ciał do zwilżania powierzchni wodą w obecności gazu, którym zwykle jest powietrze (Fuerstenau 2007). Wyróżnia się dwa rodzaje substancji: hydrofilne oraz hydrofobowe. Substancje hydrofilne preferują stan całkowitego zwilżenia wodą, natomiast hydrofobowe charakteryzują się łatwością przyłączania się do pęcherzyków gazowych, co skutkuje powstawaniem agregatów typu ziarno-pęcherzyk

gazowy. Agregat charakteryzujący się gęstością mniejszą niż roztwór wodny wznosi się ku górze i podlega procesowi flotacji, natomiast ziarna hydrofilne nie łączą się z pęcherzykami gazowymi opadając w rezultacie na dno naczynia (Kelly, Spottiswood 1982). O charakterze substancji (hydrofobowym lub hydrofilnym) decyduje bilans sił działających na trzech granicach fazowych typu ciało stałe-gaz, ciało stałe-woda oraz gaz-woda. Wynika on z właściwości powierzchniowych ziaren mineralnych, roztworu wodnego i pęcherzyka gazowego. Siły te mają zasadniczy wpływ na przyjęcie przez agregat flotacyjny takiego kształtu połączenia ziarna z pęcherzykiem, by całkowita energia układu była jak najmniejsza (Drzymała 2009).

Wyniki wielu przeprowadzonych badań naturalnej hydrofobowości dowodzą, że większość minerałów to substancje hydrofilne. Ze względu na zdolność do tworzenia hydratów hydrofilność wykazują zwykle ciała stałe typu soli np. halit lub kalcyt (Wells 1993, Bolewski, Manecki 1993). Hydrofilne mogą być substancje charakteryzujące się strukturą cząsteczkową, łańcuchową i warstwową, które wskutek reakcji z wodą mogą tworzyć hydrofilne hydraty. Hydrofilne mogą być także metale w przypadku, kiedy na ich powierzchniach dochodzi do utworzenia grup –OH oraz –H. Natomiast sole nie tworzące hydratów - w tym minerały takie jak baryt ($BaSO_4$) lub jodyryt (AgI), wykazują charakter hydrofobowy (Drzymała 1994a).

Miarą hydrofobowości substancji jest ich graniczny kąt zwilżania (rys. 8), czyli kąt między pęcherzykiem powietrza a powierzchnią ziarna mineralnego utworzonym w wodzie w punkcie wspólnym (punkcie kontaktu) dla wszystkich trzech faz.



Rysunek 8. Kąt zwilżania θ (Blaschke 1972)

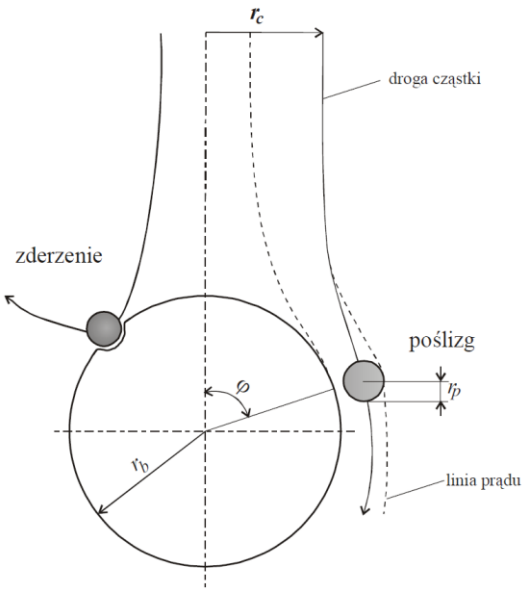
Zwilżanie ziaren lub brak zwilżania opisano przy pomocy następujących zależności:

$$\gamma_{bc} = \gamma_{ab} + \gamma_{ac} \cos\Theta$$

1) $\Theta = 0$, $\cos\Theta = 1$, doskonałe zwilżanie;
2) $\Theta = (0–90)$, $\cos\Theta = (1–0)$, zwilżanie;
3) $\Theta = 90$, $\cos\Theta = 0$, zwilżanie;
4) $\Theta = (90–180)$, $\cos\Theta = (0–(–1))$, zwilżanie;
5) $\Theta = 180$, $\cos\Theta = –1$, brak zwilżania (ciało hydrofobowe).

Kąt zwilżania dla substancji hydrofobowych jest większy od zera. Zwilżanie ziaren tego typu substancji wodą w powietrzu może osiągnąć w przypadku parafiny lub niektórych polimerów (np. teflonu) maksymalną wartość 110°. Natomiast dla substancji hydrofilnych kąt zwilżania wynosi zero. Baryt należy do minerałów słabo hydrofobowych, a kąt zwilżania wynosi 5° (Drzymała i Lekki 1989a, 1989b).

Wpływ na kąt zwilżania mają energie granic fazowych, które biorą udział w tworzeniu agregatu ziarno–pęcherzyk, wielkość pęcherzyka, wielkość ziarna oraz jego gęstość. W niektórych przypadkach utworzenie kąta zwilżania nie zachodzi, ponieważ ziarno jest zbyt ciężkie, co prowadzi do jego odrywania od pęcherzyka. Flotacja także może nie zachodzić w przypadku występowania zbyt lekkich ziaren hydrofobowych i w związku z tym każda metoda flotacji oparta jest na określeniu dolnych oraz górnych limitów rozmiaru flotujących ziaren (Ralston 1992). Proces przyłączania się ziaren do pęcherzyka następuje nie tylko wskutek zderzania, ale także poprzez ocieranie się ziarna o pęcherzyk. W związku z tym, prawdopodobieństwo adhezji, zależy od rodzaju zderzenia mającego dwojaką formę: zachodzącą poprzez zderzenie lub w wyniku poślizgu (rys. 9). Przewaga w/w form kolizji jest uzależniona od wielu czynników, z których nie wszystkie są znane (Schulze 1993). Ogólnie stwierdzić można, że do zderzeń wraz z deformacją dochodzi w przypadku, gdy w kolizji udział biorą duże i ciężkie ziarna mineralne, które poruszają się prostopadle do powierzchni pęcherzyka. Natomiast kontakt przez poślizg występuje, gdy w układzie występują małe i lekkie cząstki poruszające się z niewielką prędkością.



Rysunek 9. Tor poruszania się ziaren w procesie flotacji w wyniku zderzania i poślizgu (Drzymała 2009)

3.1.1.1. Modyfikacja hydrofobowości

Hydrofobowość materiałów może być regulowana poprzez wprowadzenie dodatkowych substancji do układu ciało stałe-woda - zarówno nieorganicznych kwasów, zasad i soli, jak i związków organicznych. Związki te mają wpływ na wszystkie trzy granice fazowe, przy czym zazwyczaj najsilniej oddziałują na jedną z nich.

Wśród związków modyfikujących hydrofobowość (a tym samym flotowalność) materiałów naturalnie hydrofobowych lub trwale zhydrofobizowanych (np. silanowany kwarc), można wyróżnić cztery grupy: kolektory, elektrolity (sole oraz substancje potencjałotwórcze), substancje hydrofilizujące oraz modyfikatory – depresory, aktywatory i spieniacze. Każda z wymienionych grup substancji ma inny wpływ na hydrofobowość.

Kolektory podnoszą hydrofobowość substancji oraz ich kąt zwilżania poprzez obniżanie energii powierzchniowej ciała stałego i mogą podnieść hydrofobowość ciał do maksymalnych wartości (Smolders 1961, de Bruyn, Agar 1962). Większe kąty zwilżania uzyskuje się poprzez zastosowanie wysokich stężeń kolektora lub użycie kolektorów o dłuższych rodnikach węglowodorowych. Wzrost stężenia kolektora równoznaczny z podnoszeniem hydrofobowości skutkuje nie tylko obniżeniem energii powierzchniowej ciała stałego, ale także dochodzi wówczas do zmniejszenia energii międzyfazowej ciało stałe - woda. Ponadto obniżeniu ulega napięcie powierzchniowe wody. w największym stopniu dodanie kolektora powoduje obniżenie energii powierzchniowej ciała stałego prowadząc jednocześnie do wzrostu hydrofobowości, a tym samym skuteczności flotacji.

Elektrolity wpływają na kąt zwilżania i działają głównie na granicę fazową ciało stałe-woda, co może skutkować zmniejszeniem lub zwiększeniem skuteczności flotacji. Jeżeli jako elektrolit stosuje się kwas lub zasadę, które wpływają na pH środowiska procesu, to zmiana hydrofobowości uzależniona jest od właściwości elektrycznych granicy faz ciało stałe-woda. W przypadkach odejścia od wartości pH, dla której granica fazowa jest elektrycznie obojętna, hydrofobowość się zmniejsza powodując obniżenie skuteczności flotacji (Drzymała 1994b).

Związki hydrofilizujące obniżają hydrofobowość głównie przez obniżanie napięcia powierzchniowego cieczy. Natomiast modyfikatory tj. aktywatory, depresory oraz spieniacze działają na granice fazowe powodując różne efekty. Spieniacze w procesie flotacji, dzięki zdolności sorbowania się na granicy faz woda-gaz, powodują dyspergowanie gazu, tworzenie stabilnej piany i w rezultacie przyspieszenie procesu flotacji. Natomiast aktywatory to substancje, które wywołują lub usprawniają flotację w obecności stosowanego kolektora. o możliwości zastosowana substancji jako aktywatora decyduje nie tylko jej bezpośrednie działanie, ale i współdziałanie z kolektorem. Niekiedy aktywator w obecności innego kolektora staje się depresorem. Najczęściej aktywatorami są kationy hydrolizujących wielowartościowych metali, to jest jony Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} i inne (Zhao i in. 2014, Liu i in. 2017, Liu i in. 2019). Depresory stosuje się w celu zmniejszenia zdolności flotacyjnych niektórych substancji w stosunku do pozostałych składników rozdzielanej mieszaniny. Adsorpcja cząsteczek depresora na powierzchni mineralnej powoduje zablokowanie jej hydrofobizacji uniemożliwiając

jednocześnie sorpcję kolektora. Niektóre depresory mają zdolność do destrukcji cząsteczki lub jonu kolektora zasorbowanego na powierzchni minerału.

3.1.1.2. Czynniki mające wpływ na flotację

Układ flotacyjny jest bardzo złożonym systemem oddziaływań o charakterze fizykochemicznym. Wyniki rozdziału (wzbogacania) flotacyjnego zależą od bardzo wielu czynników. Czynniki te można sprowadzić do czterech grup związanych z:

- własnościami chemicznymi i fizycznymi powierzchni mineralnej, składem i własnościami mineralogicznymi i petrograficznymi kopaliny,
- charakterystyką zawiesiny flotacyjnej: pH środowiska, składem jonowym, zagęszczeniem części stałych, temperaturą, składem granulometrycznym,
- charakterem dodawanych do zawiesiny substancji chemicznych – odczynników flotacyjnych (rodzaj, postać, ilość, sposób i kolejność ich dozowania, czas kontaktu),
- charakterystyką pracy flotowników (maszyn flotacyjnych): wydajność, intensywność mieszania i napowietrzania zawiesiny flotacyjnej, poziom zawiesiny w komorze, sposób odbierania piany, czas flotacji.

We flotacji można wyróżnić 4 podstawowe zjawiska, decydujące o jej przebiegu i wyniku:

- zderzenie pęcherzyka powietrza z ziarnem,
- utworzenie trwałego agregatu ziarno – pęcherzyk powietrza,
- wypłynięcie agregatu na powierzchnię zawiesiny i utworzenie warstwy piany,
- mechaniczne zgarnięcie piany z powierzchni zawiesiny.

Z powyższego wynika, że proces flotacji jest procesem dynamicznym i zależnym od czasu. Istotne znaczenie ma tu prawdopodobieństwo zderzenia pęcherzyka powietrza z ziarnami i utworzenia trwałego agregatu ziarno – pęcherzyk powietrza. W praktyce prawdopodobieństwo to zwiększa się poprzez odpowiednie dobranie dawki odczynników flotacyjnych i czasu zatrzymania zawiesiny w procesie.

3.1.1.3. Parametry definiujące proces flotacji oraz skuteczność procesu

Opisując metodę flotacji należy zdefiniować wielkości i parametry związane z samym procesem. Wychodem określa się względny stosunek ilości produktu do zawartości tego produktu w nadawie (materiale wejściowym). Może być wyrażony w jednostkach masy, objętości lub molach.

Miarą jakości procesu jest uzysk określany przez następujące równanie:

$$\varepsilon = \frac{\gamma\lambda}{\alpha}$$

ε – uzysk [%],
λ – zawartość składnika w koncentracie [%],
γ – wychód koncentratu [%],
α - zawartość składnika w nadawie [%].

Uzysk określa jaka część danego składnika została w wyniku separacji przeniesiona z nadawy do danego produktu (Gaudin 1963).

Do oceny procesu wzbogacania niezbędne jest także przedstawienie wyników analiz określających zawartość składnika użytecznego tzn. pierwiastka chemicznego lub minerału w nadawie i w produktach wzbogacania w postaci bilansów.

Bilans masowy i zawartości rozpatrywanego składnika stanowi podstawę do sporządzenia pełnego bilansu procesu wzbogacania (Schulz 1970). Bilanse te wykorzystuje się do przeprowadzenia analizy oraz oceny procesów wzbogacania. Jednocześnie są one niezbędne do sporządzania krzywych wzbogacania przedstawiających: zależność pomiędzy wychodem i zawartością składnika użytecznego w produktach wzbogacania (krzywa Henry'ego), zależność uzysku rozpatrywanego składnika w produkcie od wychodu tego produktu (krzywa Mayera), zależność (na podstawie bilansu wzbogacania) uzysku jako funkcji zawartości rozpatrywanego składnika w produktach wzbogacania (krzywa Halbicha) itp. (Mayer 1951, Mayer 1952, Jia i in. 2002, Konopacka, Drzymała 2002).

3.1.1.4. Sposoby poprawy efektywności procesu flotacji

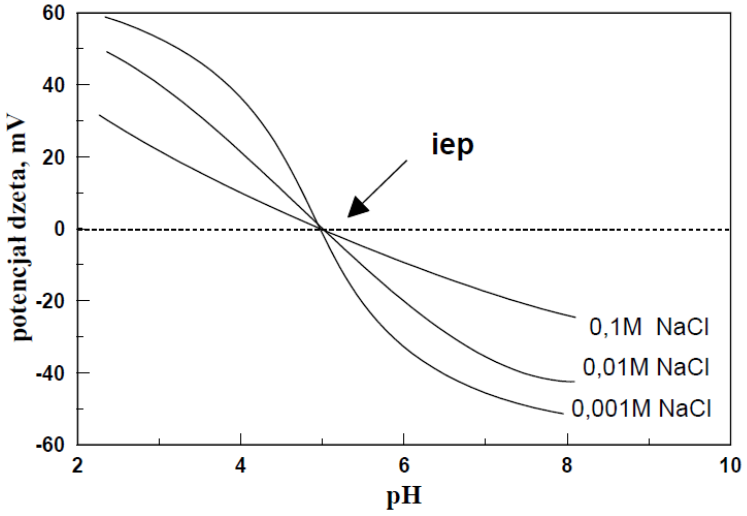
Dla pewnych mieszanin mineralnych konieczne jest zastosowanie bardziej złożonych metod separacji. We flotacji rud najczęściej stosuje się metody zaproponowane przez C. Della (1972). Jedna z nich opiera się na flotacjach frakcjonowanych nadawy, druga natomiast na wielokrotnym flotacyjnym czyszczeniu produktów wzbogacania. Sposób wielokrotnego czyszczenia jest stosowany najczęściej i pozwala na liczne modyfikacje prowadzenia testów (Laskowski, Łuszczkiewicz 1989). Metoda wielokrotnego czyszczenia, stosowana do wyznaczania flotowalności rud, polega na poddaniu rudy flotacji głównej z nadmiarem kolektora oraz prowadzeniu flotacji do momentu, w którym całość pożądanego czynnika pojawi się w koncentracie (produkcie wzbogacania). Następnie otrzymany koncentrat poddaje się flotacji czyszczącej bez dodatku odczynników, a finalnie otrzymany koncentrat poddaje się flotacji frakcjonowanej. Przez różnicowanie warunków flotacji, polegające na stopniowym zwiększaniu ilości powietrza oraz liczby obrotów wirnika, otrzymuje się kolejne koncentraty. Odpady

uzyskane na kolejnych etapach flotacji można dodatkowo, po ich zmieszaniu, poddać flotacji kontrolnej, w wyniku której otrzymuje się końcowe odpady oraz półprodukt.

3.1.1.5. Zjawiska elektryczne zachodzące na granicach faz

We flotacji istotne znaczenie odgrywają oddziaływania elektryczne. Ładunek powierzchniowy ma duży wpływ na kąt zwilżania substancji wodą, a w rezultacie – na skuteczność flotacji. Ładunek elektryczny zależy od pH roztworu oraz stężenia elektrolitu, czyli stężenia soli znajdujących się w roztworze. Dla danego pH ładunek elektryczny jest tym większy, im większe jest stężenie elektrolitu w roztworze.

Badania wskazują, że największe kąty zwilżania, a tym samym największą skuteczność flotacji, obserwuje się w tzw. punkcie zerowego ładunku (pzc) lub punkcie izoelektrycznym (iep) (rys. 10). Dla wielu minerałów zakresy pH, w których stwierdza się punkty zerowego ładunku oraz punkty izoelektryczne nie są takie same, co wynika ze zróżnicowanej adsorpcji kationów i anionów danego elektrolitu w tzw. elektrycznej warstwie podwójnej (warstwie ładunku elektrycznego tworzącego się na powierzchni ciała znajdującego się w wodzie). Zgodnie z danymi zawartymi w pracy G. Parksa (1965) dla barytu punkt izoelektryczny występuje w zakresie pH od 6,0 do 8,1.



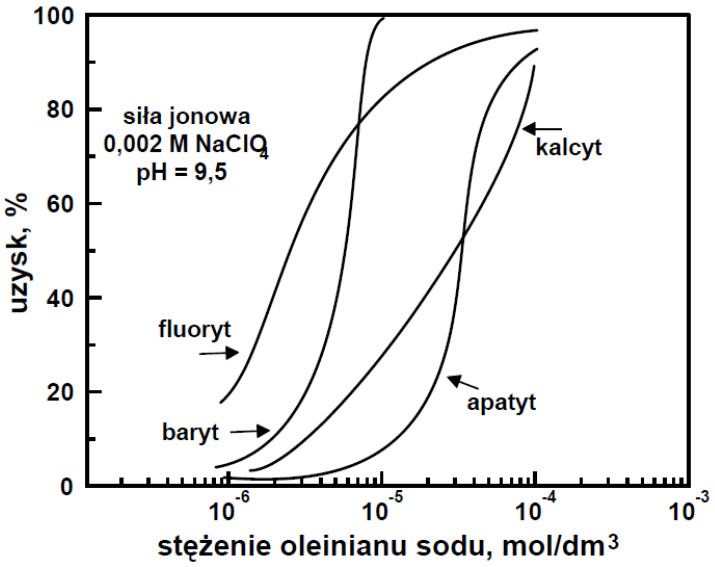
Rysunek 10. Istota punktu izoelektrycznego wraz z typową zależnością potencjału dzeta od pH roztworu i stężenia elektrolitu w roztworze (Drzymała 2009)

Precyzyjny opis wpływu ładunku elektrycznego na kąt zwilżania oraz flotowalność nie jest łatwy. Zmiana składu roztworu skutkuje zmianami zachodzącymi na wszystkich trzech granicach fazowych mających wpływ na kąt zwilżania i flotację. Dla substancji naturalnie hydrofobowych najbardziej czuła na wpływ ładunku elektrycznego jest granica faz ciało stałe - woda.

3.1.1.6. Flotacja trudno rozpuszczalnych soli

Poza barytem ($BaSO_4$) wśród związków typu trudno rozpuszczalnych soli wyróżnić należy: fluoryt (CaF_2), kalcyt ($CaCO_3$), dolomit ($CaMg(CO_3)_2$), celestyn ($SrSO_4$), magnezyt ($MgCO_3$), szelit ($CaWO_4$), bastnäzyt ($(La, Ce)CO_3F$) oraz apatyt ($Ca_5F(PO_4)_3$) i jego odmiany (Drzymała 2009)

Flotację w/w minerałów prowadzi się z zastosowaniem różnorodnych kolektorów jonowych. Skuteczność procesu zależy w dużym stopniu od ilości dodanych do nadawy substancji chemicznych (rys. 11) oraz wartości pH. W przypadku współwystępowania w surowcu związków typu trudno rozpuszczalnych soli, zachodzi konieczność ich rozdziału poprzez zróżnicowanie ilości i stężenia użytego kolektora dla określonej wartości pH. Dodatkowo różnice we flotacji wynikają ze sposobu prowadzenia procesu oraz pochodzenia minerałów. Selektywne wydzielenie minerału użytecznego o charakterze trudno rozpuszczalnych soli z surowca wyjściowego oparte wyłącznie na zastosowaniu substancji typu kolektorów nie przynosi satysfakcjonujących rezultatów. Proces flotacji w takich przypadkach wymaga dodatkowo zastosowania depresorów. W tym celu wykorzystywane są substancje organiczne (szkło wodne), proste kwasy organiczne (kwas cytrynowy) lub złożone kwasy organiczne (humusowe), a także węglowodany (m.in. skrobia, dekstryny) i ekstrakty z drzew (taniny, quebracho).



Rysunek 11. Flotacja wybranych minerałów o charakterze trudno rozpuszczalnych soli (Drzymała 2009)

3.1.1.7. Stosowane sposoby flotacji barytu

Najczęściej stosowanymi w procesie flotacji barytu kolektorami są substancje chemiczne o charakterze kwasów tłuszczowych lub kwasów karboksylowych, wśród których wyróżnić należy m.in. oleinian sodu, kwas oleinowy, oleje talowe, estry kwasów hydroksylowych (Wang i in. 2014). Określenie skuteczności zastosowania oleinianu sodu jako kolektora barytu stanowiło temat wielu prac (Marinakis, Shergold 1985a, 1985b, Chen i in. 2018, Liu i in. 2019, Ren i in. 2021, Qian i in. 2022). Wcześniej przeprowadzone badania wykazały, że osiągnięcie satysfakcjonujących rezultatów jest możliwe poprzez zastosowanie poza w/w kolektorami dodatkowych środków modyfikujących proces flotacji (Ren i in. 2017, Zheng i in. 2018, Liu i in. 2020). Przykładowo, uzysk wynoszący 80,71% oraz wychód o wartości 98,21% otrzymano w wyniku zastosowania kombinacji kolektora - oleinianu sodu w ilości 700 g/t oraz szkła wodnego o stężeniu 500 g/t w lekko zasadowym środowisku (pH=8). Natomiast zmiana stężenia kolektora (800 g/t) oraz zastosowanie szkła wodnego w ilości 500 g/t w tych samych warunkach pH środowiska skutkowało zwiększeniem uzysku do 92,5%. (Zhao i in. 2014). Szkło wodne wykorzystuje się jako depresor kalcytu oraz jest stosowane jako depresor krzemionki (Bhaskar Raju i in. 2005). Ponadto połączenie oleinianu sodu oraz nafty okazało się skuteczne w przypadku separacji barytu od fluorytu w odpadach poflotacyjnych pochodzących z zakładu przeróbczego kopalni barytu w Boguszowie-Gorcach. Zawartość składnika użytecznego $BaSO_4$ mieściła się w zakresie 25-45%. W wyniku przeprowadzonych prac otrzymano koncentrat barytowy o zawartości ok. 96% (uzysk o wartości ok. 70%) i stosunkowo niewielkiej (ok. 14%) zawartości tego składnika w odpadzie (Pradel 1999).

Do flotacji barytu można zastosować również kolektory typu naftowych sulfonianów sodu (*sodium petroleum sulfonates* – SPS). Substancje tego typu są szeroko wykorzystywane we flotacji krzemionki, a zastosowanie SPS o stężeniu 0,3 g/l wraz z heksametafosforanem (SHMP) w roli depresora w ilości $1{,}28 \times 10^{-6}$ mol/dm^3 w środowisku alkalicznym (pH w zakresie 7-11) oraz niskiej temperaturze (5°C), pozwoliło na skuteczną separację barytu z kopalin zawierających fluoryt (Chen i in. 2019). Zastosowanie innego kolektora typu SPS o handlowej nazwie A845 w celu wzbogacenia surowca zawierającego ok. 40% barytu oraz minerały płonne w postaci kwarcu, kalcytu, ortoklazu, serycytu oraz chlorytu, pozwoliło na osiągnięcie uzysku o wartości ok. 94%. Dla porównania uzysk barytu wynikający z zastosowania oleinianu sodu dla w/w kopaliny wynosił 79%. Wśród innych kolektorów barytu wyróżnić można laurylofosforan potasu ($C_{12}H_{26}O_4PK$). Testy flotacji przeprowadzone na czystych próbkach barytu wykazały, że związek ten może być adsorbowany na powierzchni barytu w szerokim zakresie pH (pH 3, pH 6 oraz pH 9), a wraz ze wzrostem wartości pH możliwe jest osiągnięcie wyższych wartości uzysku (Liu i in. 2020). Inny typ kolektora barytu stanowią także utlenione mydła parafinowe ($C_{12\text{-}16}COONa$) pozwalające na osiągnięcie lepszej selektywności (Bhaskar Raju i in. 2005). Utlenione mydła parafinowe wykorzystuje się we flotacji kopalin stanowiących mieszaninę typu baryt-fluoryt, kwarc-fluoryt oraz kalcyt-fluoryt (Gao i in. 2021).

Wysoką skuteczność w procesie flotacji barytu z kopalin zawierających znaczną ilość krzemionki można osiągnąć poprzez zastosowanie w roli kolektora dodecylosiarczanu sodu

(SDS) i szkła wodnego (krzemianu sodu) jako depresora (Klassen, Mokroussov 1963, Hanna, Somasundaran 1976). Przykładowo współdziałanie dodecylosiarczanu sodu (kolektora), kwasu cytrynowego (depresora) oraz dichromianu potasu w roli czynnika modyfikującego pozwoliło na osiągnięcie uzysku o wartości 99% (wychód 97,3%) (Ciccu i in. 1987). Rezultatem zastosowania SDS w procesie flotacji barytu z rudy barytowo-fluorytowo w ilości 10^{-5} mol/dm^3 (Ślączka 1987) było osiągnięcie uzysku i wychodu wynoszące odpowiednio ok. 80% i 99% (tab. 5).

Natomiast skuteczność zastosowania substancji Petronate L (alkilosulfonianu naftowego) w roli kolektora dla sztucznej mieszaniny barytowo-kwarcowej opisano w pracy M. Kecir i A. Kecir (2015). Wysoką efektywność procesu osiągnięto wskutek dodawania omawianego odczynnika do układu w ilości 1000 g/t bez użycia depresora (uzysk barytu wynoszący ok. 88%). Rezultat na takim poziomie wynikał z przeprowadzenia flotacji czyszczących – uzysk barytu w pierwszym etapie flotacji wynosił ok. 40%, natomiast wykonanie dalszej części badań z zastosowaniem połowy ilości odczynnika w tych samych warunkach układu poprzez utrzymanie wartości pH skutkowało osiągnięciem ponad dwukrotnie wyższej wartości uzysku (tab. 5).

Separacja barytu z mieszaniny barytowo-kwarcowej, prowadzona z zastosowaniem kolektora w postaci kwasu palmitynowego o stężeniu 0,01 mol/dm^3 oraz krzemianu sodu w roli depresora w środowisku zasadowym (pH 10), pozwoliła na osiągnięcie wartości uzysku barytu wynoszącego 85% i wychodu koncentratu barytu o wartości 91,1% (Udenko i in. 2011). Natomiast uzysk barytu przekraczający 90% osiągnięto w efekcie przeprowadzenia badań z zastosowaniem w roli kolektora oleinianu sodu (800 g/t) w konfiguracji z krzemianem sodu wykorzystanym jako depresor kwarcu i dodanym do układu w ilości 500 g/t w środowisku zasadowym (pH 9) (Wang i in. 2014).

Tabela 5. Zestawienie stosowanych do flotacji barytu odczynników chemicznych wraz z parametrami osiągniętymi w wyniku przeprowadzonego procesu (Molaei i in. 2018, Penaloza i in. 2023)

Kolektor	Depresor/Inny czynnik modyfikujący	pH procesu	Uzysk (%)	Wychód (%)	Źródło literaturowe
1	2	3	4	5	6
Aero a 845	Szkło wodne	9	-	39,4-77,7	Butte, Harris 1988
Kwas oleinowy (800g/t)	Szkło wodne (200 g/t)	9	88,7	93,2	Bhaskar Raju 2016
Sulfonian naftowy (1000 g/t)	-	6	89,4	95,1	Ciccu i in. 1987
SDS (dodecylosiarczan sodu)	Szkło wodne; HCl, Na_2CO_3 (określenie pH)	9	95,5	24,5	Chen i in. 2019
SDS (dodecylosiarczan sodu)	Kwas cytrynowy – dichromian potasu	6	99	97,3	Ciccu i in. 1987
SDS (dodecylosiarczan sodu)	lignosulfonian	10	-	wysoki	Sadowski 1992
SDS (dodecylosiarczan sodu) ($1x10^{-5}$ mol)	-	10	80	99	Ślączka 1987
SPS (sulfonian naftowy sodu)	SHMP (heksametafosforan) ($1,28x10^{-6}$ mol/dm^3)	11	75	88,7	Chen i in. 2019
Oleinian sodu (800 g/t)	Szkło wodne (500 g/t)	8	92,5	91,5	Zhao i in. 2014
Oleinian sodu (700 g/t)	Szkło wodne (500 g/t)	8	80,7	91,5	Zhao i in. 2014
Oleinian sodu (800 g/t)	Szkło wodne (500 g/t)	9	91,9-96,3	91,5	Zhao i in. 2014
Oleinian sodu (800 g/t)	Szkło wodne (2000 g/t)	9	88,7	93,2	Bhaskar Raju i in. 2005
Oleinian sodu (800 g/t)	Szkło wodne (500 g/t)	9	91,4	96,3	Wang i in. 2014

1	2	3	4	5	6
OMC 199 Aero 845 (400-450 g/t)	Szkło wodne (4-4,5 g/t), spieniacz OrePrep F 501 (10-15 g/t)	9	96,8	32,1	Grigorova i in. 2015
Petroleum L (1000 g/t)	-	6	87,8	93,4	Kecir, Kecir 2015, 2016
Laurylofosforan potasu	-	9,5	95	Czysty minerał	Liu i in. 2020
Kwas palmitynowy (0,01 mol/dm^3)	Szkło wodne	10	85	91,1	Udenko i in. 2011

W przypadku kopalin fluorytowo-barytowo-kalcytowych wzbogacanie kopalin przeważnie odbywa się poprzez depresowanie barytu (Qian, Gao 2014). Wśród substancji najczęściej wykorzystywanych w depresowaniu barytu wyróżnia się: heksametafosforan sodu, sześciofluorokrzemian sodu (Ren i in. 2017), żelatyzowaną skrobię (Yang i in. 2020), dekstryny (Bulatovic 2007) siarczan glinu (Wang i in. 2014), dichromian potasu (Kecir, Kecir 2015) lub chlorek żelaza ($FeCl_3$) w połączeniu z olejem talowym stosowanym jako kolektor fluorytu (Bulatovic 2017).

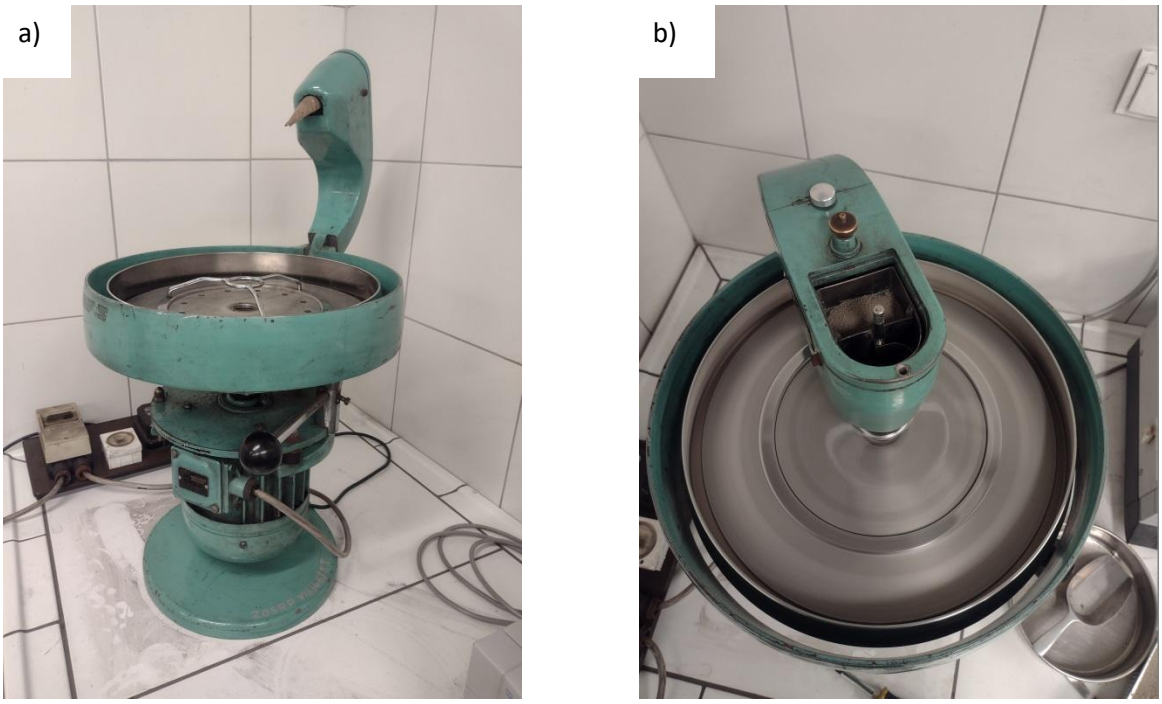
Do regulacji pH środowiska procesu flotacji barytu powszechnie stosuje się m.in. węglan sodu (Na_2CO_3) (Bulatovic 2015), kwas siarkowy (H_2SO_4) oraz kwas solny (HCl) (Liu i in. 2019, Chen i in. 2019). Proces wymaga także zastosowania aktywatorów takich jak chlorek baru ($BaCl_2$), (Andrews 1989), a najczęściej stosowanym spieniaczem jest olej sosnowy (Gurpinar i in. 2004, Kecir, Kecir 2015, 2016, Bhatti 2017, Larachi i in. 2019, Afolayan 2021, Deniz i in. 2022).

Depresowanie barytu z mieszanin mineralnych zawierających krzemionkę lub kwarc wiąże się często z flotacją kwarcu, czyli zastosowaniem tzw. flotacji odwróconej mającej na celu zatrzymanie barytu w odpadzie. Flotacja kwarcu możliwa jest poprzez wykorzystanie kolektorów kationowych np. dodecyloaminy lub odczynników o handlowych nazwach takich jak Armoflote 17, Armac T, Liquid B-50 oraz kwasów tłuszczowych (Zhao 2003, Bulatovic 2017, Deng i in. 2019).

3.1.2. Inne zastosowane metody wzbogacania barytu

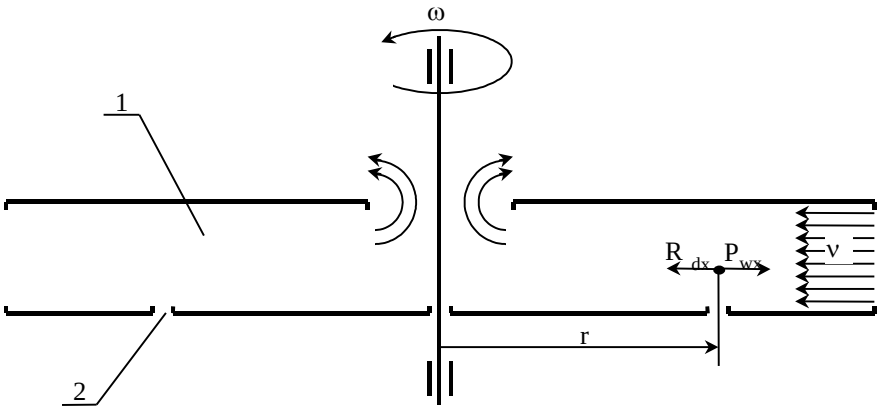
3.1.2.1. Zastosowanie wirówki Bahco

Wśród innych metod wzbogacania fizycznego wyróżnić należy zastosowanie tzw. wirówek. Zasada działania wirówki (w analizowanym przypadku wirówki Bahco przedstawionej na rys. 12) polega na rozdzieleniu poszczególnych frakcji pyłu w przeciwprądzie powietrznym poprzez wykorzystanie respirabilności oraz gęstości pyłu. Na próbkę pyłu w wirówce Bahco, podczas separacji, działają dwie siły: siła odśrodkowa oraz prąd powietrza. Siła odśrodkowa usuwa wszystkie cząstki większe od żądanego rozmiaru, a prąd powietrza porywa wszystkie cząstki mniejsze od żądanej frakcji.



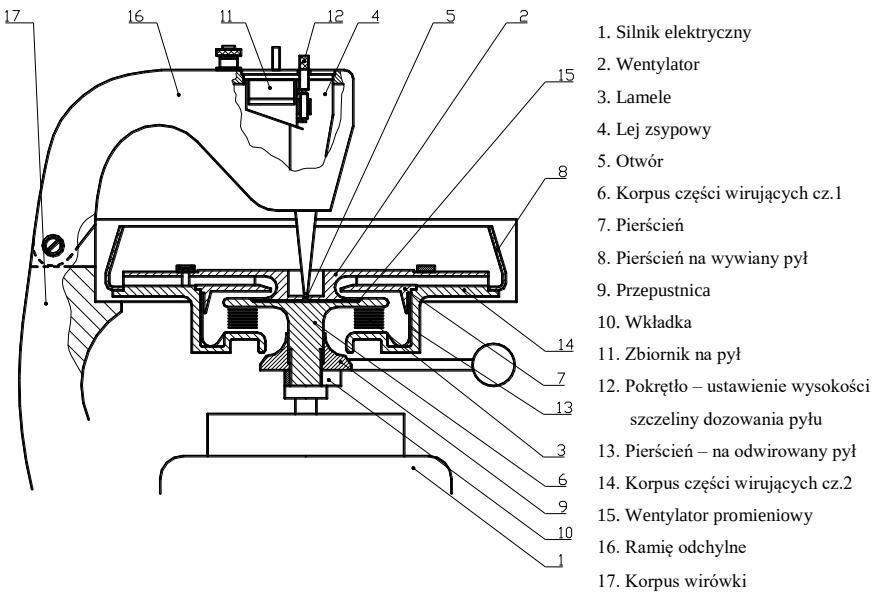
Rysunek 12. Wirówka Bahco – widok ogólny (a) oraz widok z góry podczas pracy (b)

Do kanału (nr 1 na rys. 13), w którym przepływa w kierunku osiowym powietrze o znanej prędkości v, są doprowadzone szczeliną (nr 2 na rys. 13) ziarna pyłu. Wielkość szczeliny, a tym samym objętość przepływającego powietrza, ustala się przy pomocy odpowiednich wkładek (rys. 14b). Kanał wykonuje ruch obrotowy. W związku z tym na poszczególne ziarna pyłu działają dwie przeciwnie skierowane siły: siła odśrodkowa P_{wx} i siła oporu ruchu ziarna pyłu w ośrodku R_{dx}.



Rysunek 13. Zasada metody odwirowywania w przeciwprądzie (źródło: www.imir.agh.edu.pl)

a) b)



Rysunek 14. Budowa wirówki/separatora Bahco (a) oraz wkładki do ustalania przepływu powietrza (b) (źródło: www.imir.agh.edu.pl)

Analizę uziarnienia uzyskanych próbek przeprowadza się na analizatorze laserowym. Uzyskane próbki pyłu - zawierające frakcje lżejsze osadzone na pierścieniu dla wywianego pyłu oraz cięższe osadzone w naczyniu - pierścieniu (rys. 14a) były przedmiotem dalszych badań mineralogicznych mających na celu określenie zawartości barytu oraz pozostałych minerałów.

3.2.2.2. Zastosowanie metod chemicznych

Poza metodami fizycznymi uzyskanie koncentratów pożądanych składników odbywa się z wykorzystaniem metod chemicznych. Ekstrakcja nuklidów promieniotwórczych z materiału badawczego może przebiegać z zastosowaniem surfaktantów lub innych środków powierzchniowo czynnych (Schramm 2000, Rosen 1978). W pracy M. Attallaha (2023) wykazano, że wykorzystanie 2%-roztworu surfaktantu o handlowej nazwie Tweet 20, przy uwzględnieniu czynników mogących mieć wpływ na efektywność procesu takich jak m.in. stężenie odczynnika, wielkość ziaren próbki, czas kontaktu, temperatura układu, a także pH środowiska procesu, umożliwia skuteczne ługowanie izotopów radu z materiałów typu TENORM. Skuteczność procesu wynikała głównie z odpowiedniego doboru odczynnika. Na podstawie badań laboratoryjnych przeprowadzonych w etapie poprzedzającym zastosowanie odczynnika Tweet-20 stwierdzono, że inne surfaktanty o handlowych nazwach CTAB (bromek cetylotrimetyloamoniowy) oraz Triton X-100 (TX100), charakteryzowały się znacznie mniejszą efektywnością (Attallah i in. 2015).

3.2. Skład mineralogiczny i chemiczny osadów pobranych z osadników kopalni GZW

Podstawowy skład chemiczny osadów powstających w podziemnych wyrobiskach górniczych oraz osadnikach wód dołowych, poza zawartością związków baru oraz siarczanów, zbliżony jest do składu karbońskich skał przywęglowych (tab. 6). Skład chemiczny uzupełniają składniki w postaci soli o charakterze wapniowo-magnezowym (wody dołowe) oraz zawierające siarczany i chlorki (solanki). Skład mineralny osadów determinuje wpływ osadów na środowisko.

Tabela 6. Podstawowy skład chemiczny ilastych skał karbońskich pochodzących z kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego [% wag.] (Korczak i in. 1995, Korczak, Bzowski 2010)

Skład chemiczny	Iłowce przywęglowe		Iłowce przywęglowe	
	Pokłady (n=10)		Próbki (n=124)	
	od	do	od	do
SiO_2	40,63	61,44	30,40	65,10
Al_2O_3+TiO_2	18,04	26,87	9,18	29,13
Fe_2O_3	0,02	2,97	0,02	4,40
FeO	0,90	9,34	0,32	12,40
CaO	0,00	0,37	0,00	1,28
MgO	1,06	2,90	0,12	6,13
Na_2O+K_2O	1,23	4,17	0,81	5,49
$S_{całk}$ jako S	0,04	1,43	0,08	9,10
CO_2	0,60	6,16	0,50	7,34
C_{org}	2,25	19,50	2,07	34,10
Straty prażenia	10,82	27,47	7,42	43,84

Przeprowadzone badania mineralogiczne osadów pochodzące z kilkunastu osadników kopalń wykazały zawartość następujących minerałów (Michalik 2011):

- kwarc SiO_2,
- kaolinit $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$,
- illit $(K,H_3O+)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$,
- chloryt - klinochlor $(Mg_5Al)[AlSi_3O_{10}](OH)_8$ – klinochlor żelazisty $(Mg,Fe)_5Al[AlSi_3O_{10}](OH)_8$,
- miki: muskowit $KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$ – biotyt $K(Mg,Fe,Mn)_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$,
- baryt $BaSO_4$, baryt ołowiowy $(Ba,Pb)SO_4$, baryt strontowy $(Ba,Sr)SO_4$,
- gips $CaSO_4$,
- bassanit $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$,
- ałunit $KAl_3[SO_4]_2(OH)_6$,

- syderyt $FeCO_3$,
- kalcyt $CaCO_3$ (trygonalny), aragonit $CaCO_3$ (rombowy),
- dolomit $CaMg[CO_3]_2$ – ankeryt $Ca(Fe,Mg)[CO_3]_2$,
- halit NaCl,
- piryt FeS_2,
- magnetyt $FeFe_2O_4$ – magnesioferryt $MgFe_2O_4$,
- hematyt α-Fe_2O_3,
- goethyt α-FeOOH,
- mullit $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$,
- substancja bezpostaciowa (substancja organiczna, węgiel, sadza).

Na podstawie analizy dotychczas przeprowadzonych badań mineralogicznych osadów z osadników kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego wykazano, że osady stanowiły mieszaninę kwarcu, minerałów ilastych, barytu, skaleni (albit-oligoklaz), kalcytu, gipsu, halitu oraz tlenków żelaza. Pośród siarczanów, poza barytem, stwierdzono obecność gipsu oraz bassanitu będących efektem wtórnej krystalizacji z wód siarczanowych. Halit natomiast powstał w wyniku odparowania słonych wód albo w rezultacie suszenia na etapie przygotowania próbek do badań. Minerały żelaza – hematyt i goethyt – mogą powstawać w osadach na etapie wietrzenia pirytu obecnego w skałach przywęglowych w warunkach hipergenicznych. Obecność magnetycznych związków żelaza wynika z zastosowania naturalnego magnetytu jako obciążnika w procesie wzbogacania węgla kamiennego. Mullit jest obecny w osadach, ale pochodzi z popiołów używanych do prewencji pożarowej wyrobisk podziemnych kopalń węgla kamiennego i po tym procesie przedostaje się z wodami podziemnymi do osadników tych wód. Liczba oraz rodzaj minerałów w osadach w sposób istotny różni się od składu naturalnych rud, z których zazwyczaj pozyskiwany jest baryt, co w sposób istotny wpływa na skuteczność flotacji barytu metodami stosowanymi w przypadku konwencjonalnych złóż.

4.Część badawcza

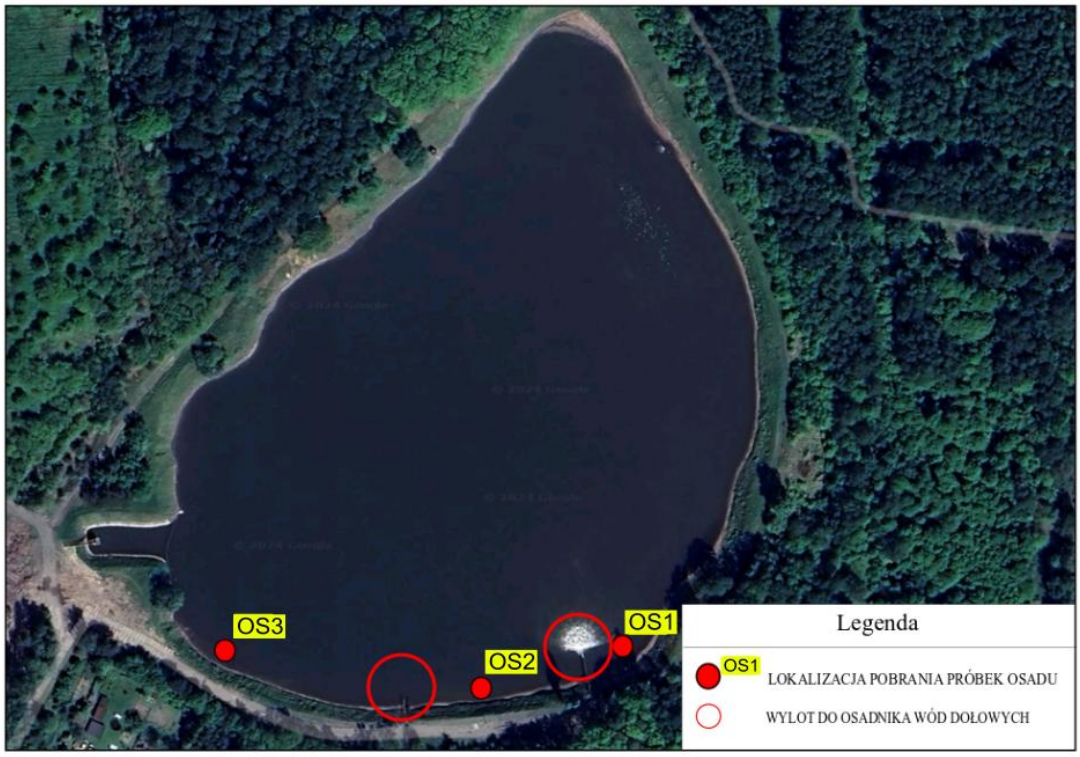
4.1. Charakterystyka materiału do badań

4.1.1. Pobieranie próbek oraz wstępne określenie właściwości osadu

Uwzględniając wysokie zawartości nuklidów promieniotwórczych w osadach oraz geometrię osadnika umożliwiającą stosunkowo łatwe pobranie próbek zdecydowano, że badania w ramach pracy będą prowadzone na próbkach osadu z osadnika kopalni KWK ROW Ruch Jankowice. Na podstawie wcześniej prowadzonych analiz wstępnych dotyczących właściwości osadów pochodzących z tego obiektu stwierdzono, że wysokimi zawartościami nuklidów promieniotwórczych charakteryzują się osady znajdujące się głównie w południowej części

zbiornika. Związane jest to prawdopodobnie z lokalizacją rurociągów, z których prowadzony jest zrzut wód dołowych.

Próbki do badań pobrano w lipcu 2021r. Niski poziom wód umożliwił pobranie osadów znajdujących się poniżej lustra wody przy pomocy łopaty w odległości kilkunastu metrów od brzegu, bez konieczności wykorzystania do tego celu pontonu. Próbki osadu pobrano w trzech punktach (rys. 15). Próbki OS1 oraz OS2 charakteryzowały się masą kilkunastu kilogramów, natomiast w południowo-zachodniej części, gdzie przy pomocy dozymetru stwierdzono najwyższą wartość mocy dawki promieniowania gamma, pobrano próbkę OS3 o masie kilkudziesięciu kilogramów.



Rysunek 15. Lokalizacja miejsc pobrania próbek do badań oraz wskazanie wylotów wód dołowych do osadnika

Próbki osadu po odsączeniu pozostawiono na okres 14 dni do osiągnięcia stanu powietrzno-suchego, a następnie zhomogenizowano. W celu określenia zmian właściwości wynikających ze zróżnicowanej wielkości ziaren z próbek OS1, OS2 i OS3 pobrano 3 próbki laboratoryjne o masie 500 g, oznaczone odpowiednio 1FH, 2FH oraz 3FH. Każdą próbkę laboratoryjną rozdzielono na 7 frakcji otrzymując w rezultacie 21 próbek (tab.7).

Tabela 7. Udziały masowe (wychody) poszczególnych frakcji próbek osadów

Frakcja [mm]	Próbki pobrane z osadnika					
	1FH		2FH		3FH	
	Nazwa próbki	Wychód [%]	Nazwa próbki	Wychód [%]	Nazwa próbki	Wychód [%]
0,5-1,0	1FH1	30,1	2FH1	35,0	3FH1	31,1
0,25-0,50	1FH2	21,6	2FH2	22,5	3FH2	23,6
0,20-0,25	1FH3	7,7	2FH3	4,0	3FH3	6,5
0,125-0,200	1FH4	11,9	2FH4	12,1	3FH4	12,8
0,063-0,125	1FH5	6,5	2FH5	5,5	3FH5	4,8
0,045-0,063	1FH6	7,2	2FH6	6,8	3FH6	7,5
<0,045	1FH7	15,0	2FH7	14,1	3FH7	13,7

W każdej z 21 badanych próbek określono skład mineralogiczny, chemiczny oraz stężenia aktywności nuklidów promieniotwórczych.

Badania mineralogiczne przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich w geometrii Bragga-Brentano z wykorzystaniem dyfraktometru D8 Discover firmy Bruker, detektor LYNXEYE_XE, filtr Ni, promieniowanie CuKα. Ilościowe i jakościowe metody określania składu mineralogicznego przeprowadzono z wykorzystaniem licencjonowanych standardów International Center for Diffraction Data (ICDD) w bazie PDF-4+ 2023 i 2024 RDB oraz baz: Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) oraz National Institute Standard and Technology (NIST). Do celów diagnostycznych wykorzystano program DIFFRAC v.4.2. Bruker AXS. Ilościową zawartość faz krystalicznych oznaczono przy pomocy programu Topas.v.4.2 Bruker AXS wykorzystującej metodę Rietvelda (Rietveld 1969, Bish, Post 1993, Rodriguez-Carvajal 1997, Mahieux i in. 2010, Bortolotti i in. 2017). Do obliczeń zawartości substancji amorficznej, jako wzorzec wewnętrzny, zastosowano ZnO.

Skład chemiczny osadów określono metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej o długości fali dyspersyjnej (XRF) wykorzystując aparaturę XRF Primus 2 firmy Rigaku Corporation.

Do pomiarów stężenia promieniotwórczego izotopów radu wykorzystano metodę spektrometrii gamma HPGe o wysokiej rozdzielczości. Dolny limit detekcji zastosowanej metody nie przekraczał 1 Bq/kg dla każdego mierzonego bezpośrednio nuklidu promieniotwórczego. Niepewność pomiaru podano na poziomie 1-sigma, zgodnie z certyfikowaną procedurą wewnętrzną Śląskiego Centrum Radiometrii Środowiskowej GIG-PIB. Ponieważ w próbkach osadów nie stwierdzono obecności ^{235}U oraz znaczących ilości ^{232}Th, zawartość ^{226}Ra mierzono bezpośrednio przy fotopiku energii 186 keV. Dodatkowo, po osiągnięciu równowagi, produkty rozpadu ^{226}Ra tj. ^{214}Pb i ^{214}Bi mierzono przy kolejnych fotopikach energii gamma, odpowiednio 295 i 351 keV oraz 609 keV. Aktywność ^{228}Ra oceniono na podstawie bezpośredniego pomiaru ^{228}Ac przy fotopiku 911 keV. Stężenie ^{228}Th i ^{224}Ra, przy założeniu, że w mierzonych próbkach znajdują się one w stanie wiekowej równowagi promieniotwórczej z pozostałymi elementami szeregu torowego, zmierzono na podstawie produktów ich rozpadu tj. ^{212}Pb (przy 238 keV)

i ^{208}Tl (przy 583 keV). Próbki suszono w piecu w temperaturze 105°C do uzyskania stabilnej masy, następnie przesiano przez sito o średnicy oczek 2 mm i zapakowano do pojemników Marinelli. Stężenia promieniotwórcze dla wszystkich mierzonych nuklidów obliczono dla suchej masy.

Badania ziaren osadu (nadawy w testach flotacji) wykonano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego SEM SU3500 (Hitachi, Ltd), który jest połączony ze spektrometrem promieniowania X z dyspersją energii EDS UltraDry (Thermo Fisher Scientific Inc.). Zdjęcia SEM ziaren osadu, po napyleniu złotem, wykonano przy różnych powiększeniach, od 1500 do 3 000 razy. W baniach zastosowano detektor BSE (backscattered electron).

Największe udziały masowe w próbkach osadu pobranych w przedstawionych na rys. 15 lokalizacjach przypadają ziarnom frakcji 0,5-1,0 mm (30,1-35,0%). Ziarna frakcji 0,25-0,50 mm stanowiły ok. 20,0%, natomiast ziarna frakcji 0,125-0,200 mm oraz poniżej 0,045 mm stanowiły 11,9-15,0% całkowitej masy badanych próbek (tab. 7).

Badania mineralogiczne wykonane metodą XRD pozwoliły na zidentyfikowanie w każdej z 21 próbek obecności: kwarcu, barytu, minerałów ilastych (kaolinitu, illitu i chlorytu), węglanów – kalcytu i dolomitu oraz skaleni – albitu i mikroklinu. W badanych próbkach w śladowych ilościach stwierdzono obecność halitu oraz pirytu. Otrzymany skład mineralogiczny koreluje z wynikami wcześniej prowadzonych badań (Michalik 2011, Michalik i in. 2022).

Analizy ilościowe metodą XRD wykazały, że im mniejszy rozmiar ziaren, tym zawartość barytu wzrasta i jednocześnie zmniejsza się zawartość kwarcu (tab. 8). Zależność ta widoczna jest głównie w przypadku frakcji mniejszych od 0,2 mm (próbki 1FH4-1FH7, 2FH4-2FH7 oraz 3FH4-3FH7). Ponadto zawartości barytu w próbkach 3FH4-3FH7 są prawie dwukrotnie większe od stwierdzonych w próbkach 1FH4-1FH7 oraz 2FH4-2FH7, co może wiązać się z warunkami sedymentacji w osadniku. Próbki osadu FH1 i FH2 pobrano w stosunkowo niewielkiej odległości od miejsca zrzutu wód dołowych do osadnika (po obu stronach wylotu), natomiast próbka FH3 została pobrana w południowej części zbiornika w odległości kilkudziesięciu metrów od rurociągu (rys. 15).

Tabela 8. Zawartość minerałów we frakcjach próbek osadu określona metodą XRD

Nazwa próbki	Kwarc	Baryt	Suma minerałów ilastych	Kalcyt	Skalenie	Substancja amorficzna	Suma składników
	[%]						
1FH1	46,5	18,0	21,0	4,5	3,0	6,5	99,5
1FH2	42,5	18,0	23,0	4,5	2,0	9,5	99,5
1FH3	40,5	17,0	17,0	4,5	3,0	16,5	98,5
1FH4	44,5	22,0	18,0	5,5	3,0	5,5	98,5
1FH5	40,5	21,0	19,0	6,5	3,0	8,5	98,5
1FH6	38,5	23,0	18,0	6,5	5,0	7,5	98,5
1FH7	24,5	34,0	18,0	9,5	5,0	8,5	99,5
2FH1	28,5	16,0	25,0	7,5	3,0	18,5	98,5
2FH2	34,5	16,0	24,0	7,5	3,0	13,5	98,5
2FH3	32,5	16,0	23,0	7,5	4,0	15,5	98,5
2FH4	29,5	18,0	22,0	8,5	3,0	18,5	99,5
2FH5	26,5	18,0	23,0	9,5	3,0	18,5	98,5
2FH6	20,5	22,0	24,0	10,5	5,0	16,5	98,5
2FH7	15,5	27,0	25,0	12,5	4,0	15,5	99,5
3FH1	54,0	13,0	10,0	4,5	2,0	16,0	99,0
3FH2	53,5	14,0	11,0	5,5	3,0	12,5	99,5
3FH3	39,5	24,5	14,0	7,5	3,0	11,0	99,5
3FH4	22,5	34,0	20,0	9,5	3,0	10,5	99,5
3FH5	10,5	38,0	16,0	11,5	4,0	18,5	98,5
3FH6	9,5	49,0	15,0	12,5	4,0	9,5	99,5
3FH7	8,5	51,0	14,0	11,5	4,0	9,5	98,5

Zawartość minerałów ilastych w zbadanych próbkach nie ulega wyraźnym zmianom i brak jest zależności wynikającej z rozmiaru ziaren. W próbkach 1FH1-1FH7 suma minerałów ilastych (kaolinitu, illitu oraz chlorytu) mieści się w zakresie 17-23%, w próbkach 2FH1-2FH7 w przedziale 22-25%, a w próbkach badawczych 3FH1-3FH7 w zakresie 10-20%. Zawartość kalcytu wahała się od 4,5% do 12,5% i wiązała się z wielkością ziaren, natomiast takiej zależności nie stwierdzono w przypadku skaleni, których udział w poszczególnych frakcjach był zbliżony i wynosił średnio ok. 3%. Zawartość substancji amorficznej we wszystkich próbkach badawczych mieściła się w zakresie 6,5-18,5%.

Badania chemiczne wykazały obecność SrO mieszczącą się w zakresie 0,81-2,52% (tab. 9). Obecność strontu w badanych próbkach wiąże się bezpośrednio z barytem, co zostało potwierdzone badaniami mineralogicznymi. Na podstawie przeprowadzonych analiz XRD stwierdzono, że w próbkach osadu, poza formą barytu $BaSO_4$ niezawierającą domieszek innych

jonów, obecny jest także tzw. baryt strontowy (Jirašek i in. 2020). Zawartości Fe wskazują, że obecność żelaza nie może być utożsamiana jedynie z pirytem (FeS_2). Substancję amorficzną stanowią również niekrystaliczne tlenowodorotlenki manganu, o czym świadczą zawartości manganu w badanych próbkach (tab. 10) lub tlenowodorotlenki żelaza. W badanych osadach z osadnika wód dołowych kopalni Jankowice, w odróżnieniu od osadów pochodzących ze zbiorników gromadzących wody dołowe innych kopalń GZW (Michalik i in. 2022), w żadnej z próbek nie stwierdzono obecności ołowiu.

Tabela 9. Skład chemiczny frakcji próbek osadu

Nazwa próbki	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	CaO	MgO	SrO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	LOI
	[%]												
1FH1	45,44	0,41	10,24	3,54	10,96	4,44	0,97	1,12	1,23	1,98	0,10	7,92	11,65
1FH2	46,01	0,38	9,43	3,14	10,86	4,42	0,93	1,11	1,30	1,82	0,09	7,91	12,59
1FH3	46,01	0,35	9,52	3,03	10,86	4,44	0,94	1,11	1,41	1,80	0,09	7,90	12,54
1FH4	37,65	0,42	9,97	3,36	14,33	5,84	1,00	1,56	1,43	1,87	0,09	9,88	12,60
1FH5	36,58	0,49	10,86	3,82	13,26	6,09	1,09	1,53	1,41	2,05	0,10	10,06	12,68
1FH6	39,37	0,47	10,07	3,26	13,57	6,23	0,99	1,61	1,28	2,06	0,09	9,44	11,56
1FH7	29,06	0,40	8,93	2,91	19,69	8,15	0,91	2,16	0,98	1,59	0,09	11,64	13,48
2FH1	39,70	0,54	14,28	2,93	9,10	6,07	0,88	0,81	1,05	2,24	0,13	6,01	16,27
2FH2	41,48	0,47	12,75	2,68	9,10	6,05	0,80	0,84	1,11	2,06	0,12	6,23	16,32
2FH3	39,36	0,49	13,35	2,93	9,10	6,49	0,83	0,87	1,33	2,18	0,12	6,41	16,56
2FH4	31,79	0,59	14,96	3,57	11,56	7,58	0,92	1,08	1,11	2,30	0,13	8,05	16,36
2FH5	31,96	0,58	14,54	3,32	11,56	8,04	0,94	1,11	1,24	2,26	0,13	7,83	16,49
2FH6	31,54	0,56	13,52	3,05	12,84	8,84	0,87	1,26	1,05	2,16	0,12	7,89	16,32
2FH7	27,80	0,50	13,18	2,92	15,30	10,54	0,90	1,45	0,88	1,94	0,12	8,50	15,99
3FH1	44,05	-	5,46	1,27	10,53	4,50	0,46	0,92	0,81	1,09	0,09	7,34	23,48
3FH2	42,05	-	6,71	1,64	12,14	5,60	0,52	1,02	0,92	1,21	0,09	8,56	19,54
3FH3	29,99	-	7,72	2,21	16,95	7,50	0,63	1,48	1,16	1,30	0,10	11,08	19,89
3FH4	20,70	-	8,23	2,64	21,43	8,80	0,69	1,91	1,11	1,26	0,10	13,28	19,84
3FH5	17,92	0,26	8,23	2,58	22,27	9,44	0,69	2,10	1,15	1,19	0,10	13,32	20,74
3FH6	14,88	-	7,04	2,20	27,54	10,03	0,64	2,51	0,85	0,99	0,09	14,47	18,76
3FH7	14,02	-	6,72	2,10	28,36	9,70	0,63	2,52	0,78	0,91	0,09	14,83	19,34

Tabela 10. Zawartość metali we frakcjach próbek osadu

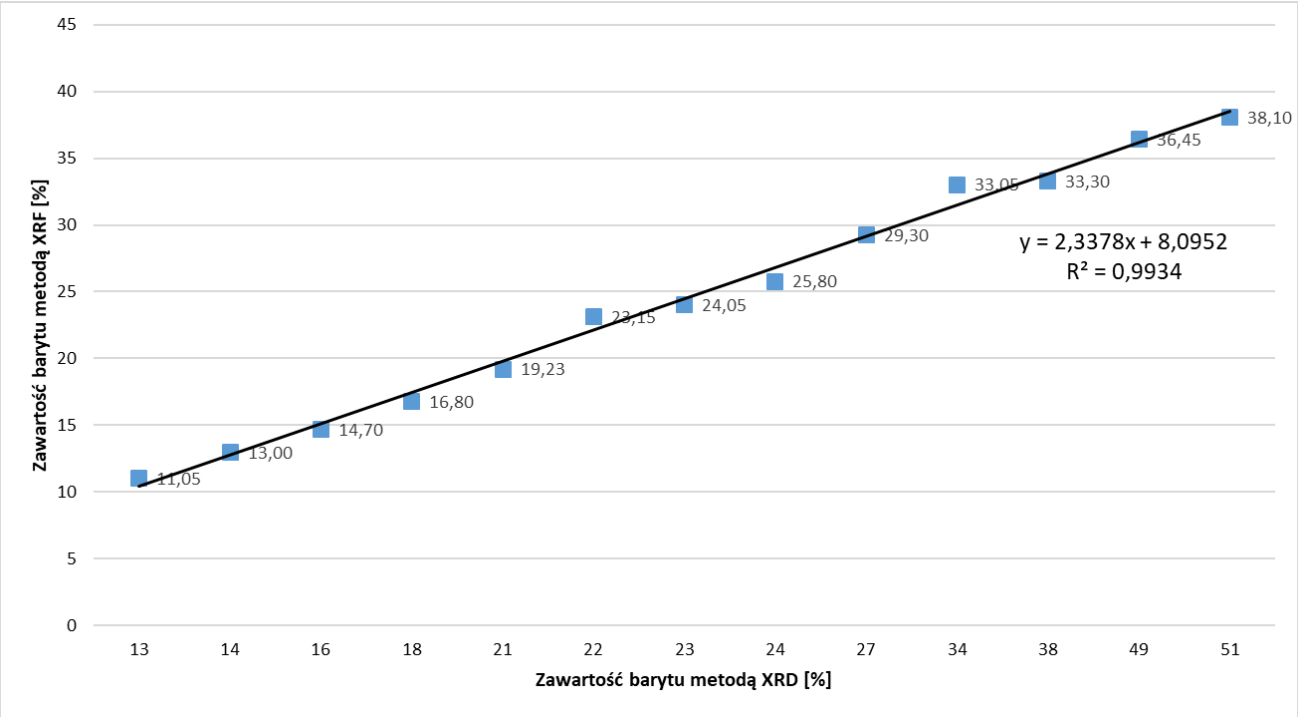
Nazwa próbki	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Rb	Zn	Zr
	[ppm]								
1FH1	24	<2	144	<2	1287	61	144	148	120
1FH2	<2	<2	124	<2	1262	56	150	166	<2
1FH3	16	<2	149	<2	1207	64	123	130	98
1FH4	12	<2	128	<2	1627	64	120	169	153
1FH5	<2	<2	152	<2	1551	60	155	182	207
1FH6	26	<2	122	<2	1685	62	189	182	291
1FH7	<2	28	111	<2	2156	53	94	189	244
2FH1	<2	50	142	78	599	61	197	161	<2
2FH2	<2	<2	104	72	607	49	205	171	<2
2FH3	<2	<2	106	<2	653	66	197	195	<2
2FH4	<2	<2	144	110	751	79	206	212	140
2FH5	<2	<2	124	<2	810	75	208	216	156
2FH6	<2	<2	158	82	889	62	242	177	174
2FH7	<2	<2	116	<2	975	66	211	181	164
3FH1	<2	<2	98	<2	590	40	76	83	<2
3FH2	<2	<2	104	<2	631	46	88	118	<2
3FH3	<2	<2	94	57	909	51	<2	171	<2
3FH4	<2	<2	112	<2	1130	58	56	228	102
3FH5	28	<2	120	58	1307	63	139	218	<2
3FH6	<2	<2	106	<2	1382	56	30	204	<2
3FH7	<2	<2	93	<2	1294	58	39	171	<2

Przeprowadzone badania radiometryczne wykazały że wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru ziaren stężenie nuklidów wzrasta (tab. 11). Jest to zgodne z opisywaną wcześniej zależnością dotyczącą zawartości barytu. W czasie współstrącania z wody radu i baru zjawisko diadochii umożliwia jonom Ra zastępowanie jonów Ba w strukturze barytu tworząc tzw. radiobaryt (Chałupnik 2007, Michalik 2011, Brandt i in. 2015).

Tabela 11. Zawartość nuklidów promieniotwórczych we frakcjach próbek osadu

Nazwa próbki	^{226}Ra	^{228}Ra	^{224}Ra
	Bq/kg		
1FH1	12860±881	741±45	888±55
1FH2	12646±923	744±44	1055±67
1FH3	12950±869	762±48	1084±77
1FH4	16190±1130	1382±110	1609±118
1FH5	14488±982	1101±89	1521±115
1FH6	13906±958	1118±90	1752±125
1FH7	12755±853	816±64	1045±77
2FH1	9887±692	463±25	633±48
2FH2	10026±643	515±38	627±47
2FH3	11281±748	551±43	731±49
2FH4	12885±867	696±59	883±60
2FH5	14549±1025	720±58	1085±70
2FH6	15078±1010	810±67	1121±77
2FH7	19501±1462	1351±102	1513±110
3FH1	10710±620	608±45	824±62
3FH2	10910±780	625±46	846±67
3FH3	16489±1181	1058±78	1511±110
3FH4	23427±1645	1684±120	2141±162
3FH5	27631±1941	1777±131	1933±141
3FH6	33824±2387	2238±167	2900±215
3FH7	36442±2550	2543±185	3557±257

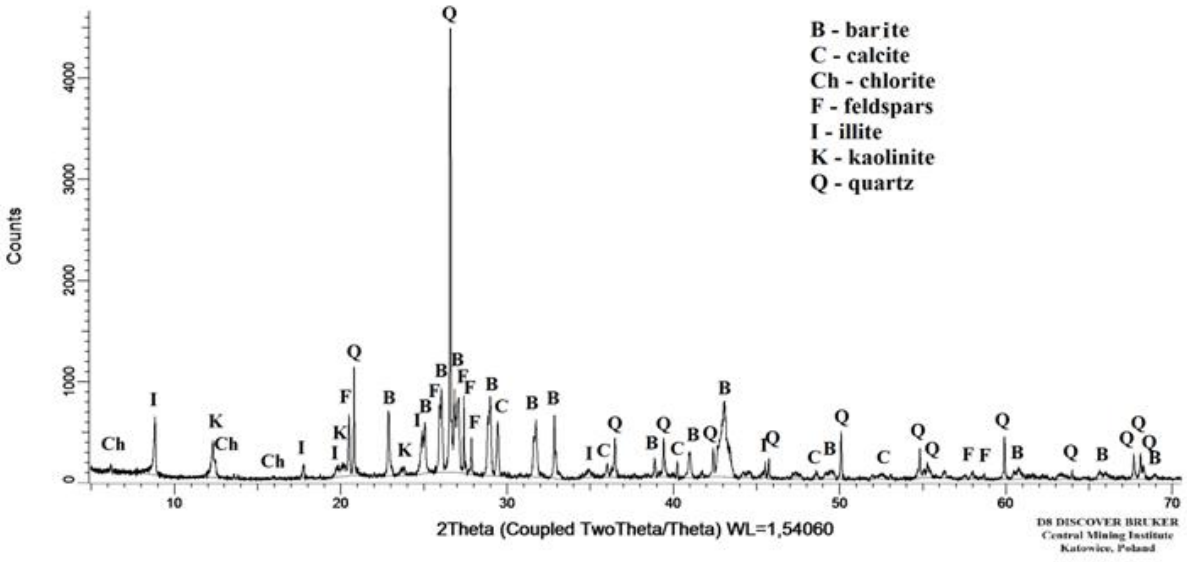
Korelacja wyników badań dotyczących zawartości barytu określonych metodą XRD oraz składu chemicznego otrzymanego w wyniku przeprowadzonych analiz z wykorzystaniem metody XRF (rys. 16), pozwoliła na wskazanie metody XRD jako skutecznej i bezpośredniej do określenia zawartości barytu w próbkach osadu badanych w kolejnych etapach prac.



Rysunek 16. Korelacja wyników pomiaru zawartości barytu w próbkach osadu wykonanyach metodami XRD oraz XRF

4.1.2. Charakterystyka materiału (nadawy) wykorzystanego w testach flotacji

Frakcje próbek poniżej 0,2 mm (próbki od 1FH3 do 1FH7, od 2FH3 do 2FH7 oraz od 3FH3 do 3FH7) zostały zhomogenizowane. w rezultacie uzyskano materiał badawczy, tzw. nadawę, do prowadzenia testów flotacji. Próbki pobrane z nadawy (R1, R2, R3) zostały zbadane w celu określenia składu mineralogicznego oraz chemicznego. Skład mineralogiczny próbki osadu przeznaczonej do testów flotacji przedstawiono na rysunku 17.



Rysunek 17. Skład mineralogiczny nadawy w testach flotacji

Wyniki jakościowych i ilościowych badań mineralogicznych próbek R-1, R-2 i R-3 pobranych z nadawy wraz z obliczoną średnią zawartością minerałów przedstawiono w tabeli 12. Otrzymane rezultaty świadczą o jednorodności przygotowanego do flotacji materiału.

Tabela 12. Wyniki analizy ilościowej wykonanej metodą XRD

Minerał	Zawartość minerałów w nadawie [%]			
	R-1	R-2	R-3	Średnia zawartość minerału
Kwarc SiO_2	42,0	41,1	42,7	41,9
Baryt strontowy $BaSrSO_4$	12,5	13,3	12,8	12,9
Baryt $BaSO_4$	8,7	8,1	7,8	8,2
Kalcyt $CaCO_3$	2,6	2,8	3,2	2,9
Kaolinit $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	5,5	5,1	5,2	5,3
Illit $(K,H_3O+)Al_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	4,7	4,9	5,4	5,0
Chloryt $(Mg_5Al)[AlSi_3O_{10}](OH)_8$	1,9	1,5	2,0	1,8
Albit $NaAlSi_3O_8$	0,9	2,7	1,4	1,7
Mikroklin/Ortoklaz $KAlSi_3O_8$	3,7	2,2	2,8	2,9
Substancja amorficzna	16,9	17,6	16,2	16,9
Suma minerałów	99,4	99,3	99,5	99,4

Skład chemiczny nadawy zaprezentowano w tabelach 13 oraz 14. Potwierdzono korelację zawartości barytu w badanym osadzie określone metodami XRD i XRF.

Tabela 13. Skład chemiczny próbki osadu wykorzystanej w procesie flotacji

	Zawartość [%]
SiO_2	43,85
Al_2O_3	10,15
TiO_2	0,43
Fe_2O_3	4,90
BaO	13,8
CaO	3,85
MgO	1,05
SrO	1,85
MnO	0,25
Na_2O	1,44
K_2O	1,86
SO_3	7,26
P_2O_5	0,10
Cl	1,28
CO_2	2,87
OH	1,88
LOI 515°C	2,49
Suma	99,31

Tabela 14. Zawartość metali (ilości śladowe) w próbce osadu wykorzystanej w procesie flotacji

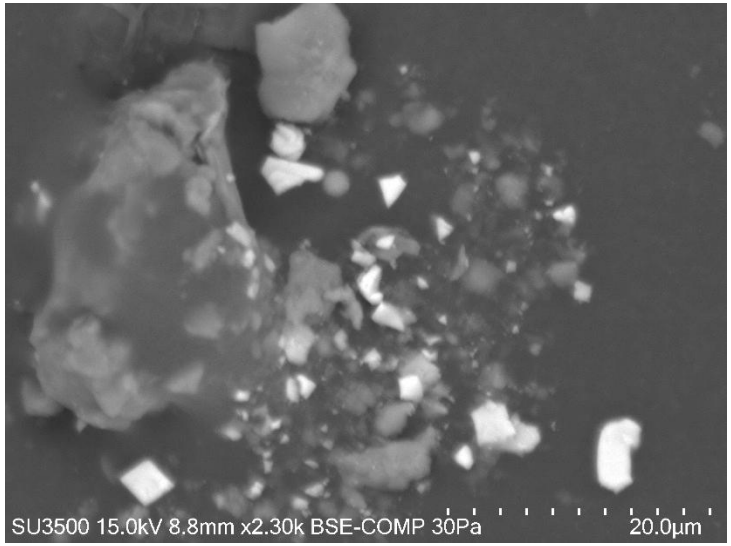
As	Co	Cr	Cu	Ni	Rb	Zn	Zr
[ppm]							
< 2	< 2	97	< 2	62	143	147	< 2

Zdjęcia SEM wybranych ziaren osadu przedstawiono na rysunku 18, natomiast analizę chemiczną w mikroobszarach wybranych ziaren badanego materiału przedstawiono w tabeli 15. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że pośród ziaren o nieregularnym kształcie, występują skupienia o pokroju tabliczkowym charakterystyczne dla barytu. Analizowane obszary można podzielić na dwie grupy: obszary w których występuje bar (A) oraz obszary, w których nie stwierdzono obecności baru (B). Średnia zawartość baru w przeliczeniu na BaO w obszarach (A) wynosi 50,1%. W obszarach (A) zidentyfikowano również obecność następujących pierwiastków:

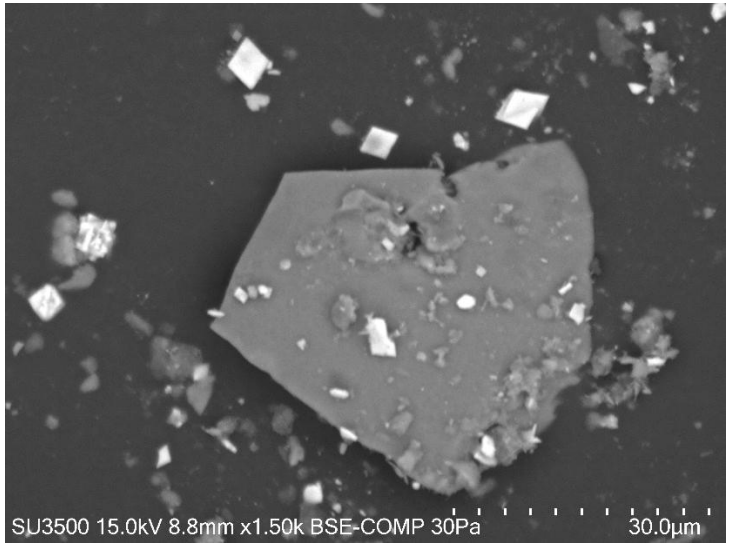
- siarka - zawartość w przeliczeniu na SO_3 od 15,1 do 33,9%,
- krzem - zawartość w przeliczeniu na SiO_2 od 4,4 do 62,9%,
- glin - zawartość w przeliczeniu na Al_2O_3 od 1,2 do 26,5%,
- stront - zawartość w przeliczeniu na SrO od 6,5 do 12,4%,
- sód - zawartość w przeliczeniu na Na_2O od 1,1 do 9,4%,

- żelazo - zawartość w przeliczeniu na Fe_2O_3 od 1,2 do 8,2%,
- potas - zawartość w przeliczeniu na K_2O od 0,5 do 4,4%,
- wapń - zawartość w przeliczeniu na CaO od 0,7 do 2,2%,
- magnez - zawartość w przeliczeniu na MgO od 0,4 do 1,9%.

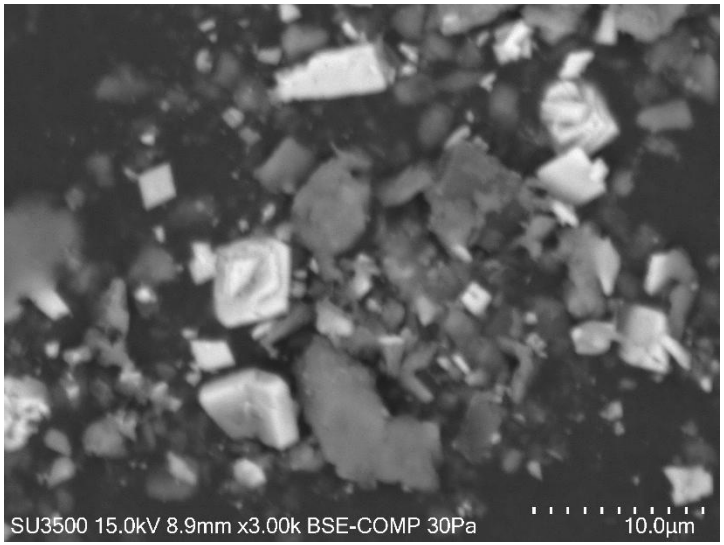
W obszarach ziaren o wysokiej zawartości baru (w przeliczeniu na BaO od 12,7% do 60,2%) zawsze występuje także siarka (w przeliczeniu na SO_3 od 15,1% do 33,9%).



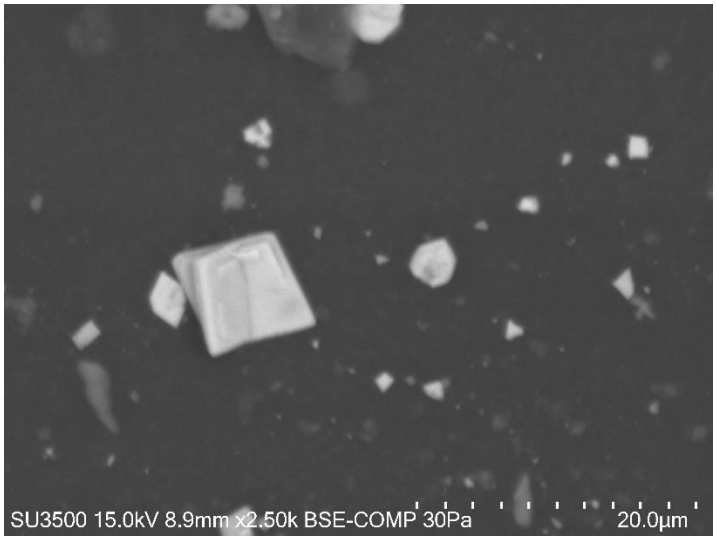
(a)



(b)



(c)

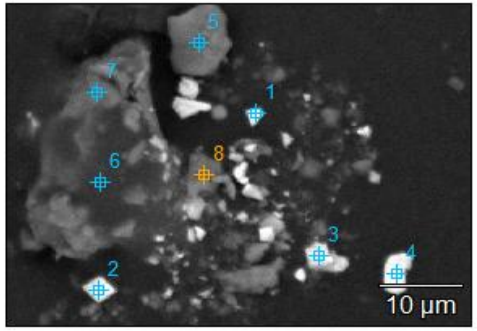


(d)

Rysunek 18. Zdjęcia SEM wybranych ziaren osadu (nadawy)

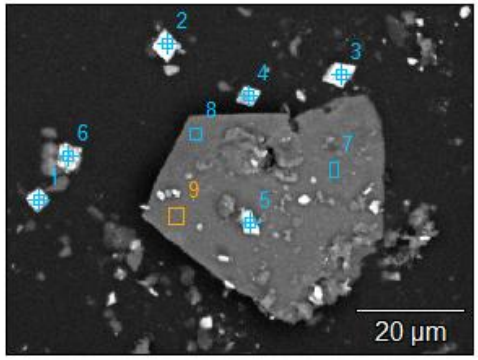
Tabela 15. Skład chemiczny w mikroobszarach wybranych ziaren osadu

P1-obs1(1)



Mikroobszar	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SrO	BaO
P1	2,7	-	1,9	-	31,9	-	0,7	-	-	11,5	51,5
P2	-	-	-	-	35,2	-		-	-	7,0	57,8
P3	-	-	2,1	-	32,5	-	1,4	-	-	12,4	51,6
P4	-	-	-	-	33,9	-	1,0	-	-	8,5	56,6
P5	0,6	-	37,9	56,7	-	1,2	-	1,6	2,0	-	-
P6	3,4	-	8,0	88,7	-		-	-	-	-	-
P7	0,7	1,1	13,3	81,3	-	2,2	-	-	1,4	-	-

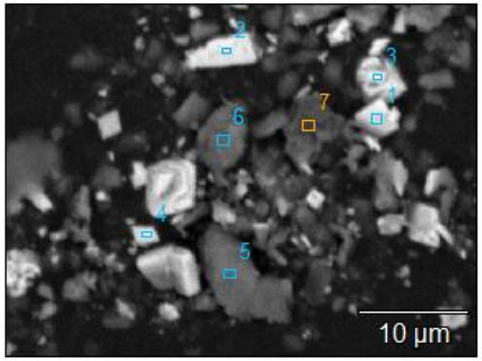
P1-obs1(2)



Mikroobszar	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3	SrO	BaO
P1	1,5	-	-	-	32,5	-	1,4	-	-	6,5	58,0
P2	2,1	0,6	4,2	8,3	29,8	-	1,4	-	-	-	53,6
P3	1,3	-	4,3	8,9	24,7	0,6	1,7	-	-	-	58,5
P4	2,3	0,5	9,4	15,9	23,2	1,2	0,9	-	1,2	-	45,5
P5	1,3	0,4	15,0	20,6	17,7	1,1	1,2	-	-	-	42,7
P6	-	-	3,4	6,5	30,9	0,7	1,9	-	-	-	56,7
P7	1,3	1,0	26,5	62,9	-	4,4	-	-	2,2	-	1,7
P8	1,3	1,1	34,5	56,0	-	3,6	-	1,1	2,5	-	-
P9	0,9	1,2	37,5	53,3	-	3,3	-	1,1	2,7	-	-

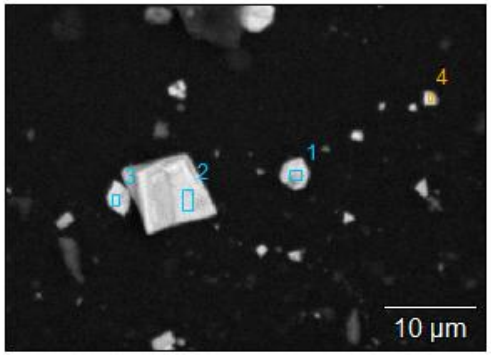
Tabela 15 (cd.). Skład chemiczny w mikroobszarach wybranych ziaren osadu

P1-obs3(1)



Mikroobszar	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	Cl	K_2O	CaO	Fe_2O_3	BaO
P1	1,1	-	4,1	8,3	23,5	-	0,5	2,2	-	60,2
P2	-	-	1,6	5,8	31,6	-	-	1,6	-	59,4
P3	-	-	1,8	7,1	33,2	-	-	1,7	-	56,3
P4	2,8	-	2,6	5,5	31,6	-	-	1,5	-	56,0
P5	1,7	3,9	1,7	4,3	-	-	-	88,5	-	-
P6	1,5	1,9	23,2	60,6	-	0,4	2,0	0,7	8,2	1,4
P7	9,4	-	19,3	41,9	15,1	-	1,6	-	-	12,7

P1-obs4(1)



Mikroobszar	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	SO_3	CaO	SrO	BaO
P1	2,2	-	-	30,7	1,0	6,5	59,6
P2	-	1,2	5,3	32,1	1,4	-	59,9
P3	2,3	1,9	4,4	30,9	0,8	-	59,8
P4	-	-	-	32,4	0,8	11,0	55,8

4.2. Testy flotacji

4.2.1. Dobór odczynników do testów flotacji

W testach flotacji barytu wykorzystano 12 kolektorów. Połowę z nich stanowiły kolektory wykorzystane w opublikowanych badaniach (źródła literaturowe podane przy opisach poszczególnych kolektorów) charakteryzujące się wysoką skutecznością separacji barytu z rud naturalnych lub ze sztucznych mieszanin mineralnych o określonym składzie. Pozostałe 6 odczynników chemicznych pozyskano bezpośrednio od producentów. Kolektory te wykorzystywane są do flotacji barytu w skali przemysłowej, ale ich skuteczność nie jest powszechnie znana.

W ramach pierwszego etapu badań zastosowano następujące kolektory:

- SDS (dodecylosiarczan sodu) – surfaktant anionowy, często wykorzystywany jako kolektor minerałów niemetalicznych, substancja sypka barwy białej, łatwo rozpuszczalna w wodzie (Ciccu i in. 1987, Sadowski 1992, Chen i in. 2019),
- AeroPromoter 827 - mieszanina sulfonianu sodu, mazutu oraz wody, substancja płynna, mazista barwy brunatnej, łatwo rozpuszczalna w substancjach organicznych (nafcie) lub w gorącej wodzie (Molaei i in. 2018);
- Petronate L – alkilosulfonian nafty/ropy naftowej (petroleum alkylsulfonate) o zawartości ok. 62% sulfonianów, substancja częściowo wykorzystywana jako emulsja, rozpuszczalny w substancjach organicznych (nafta) lub w gorącej wodzie (Kecir, Kecir 2015, 2016);
- Oleinian sodu – sól sodowa kwasu oleinowego – substancja ciekła, bezbarwna, łatwo rozpuszczalna w wodzie (Zhao i in. 2014, Bhaskar Raju i in. 2005, Wang i in. 2014);
- CustoFloat 5919 – odczynnik używany jako kolektor do flotacji barytu, mieszanina sulfonianów oraz mazutu, substancja mazista barwy brunatnej, trudno rozpuszczalna w wodzie;
- CustoFloat B 108 – odczynnik używany jako kolektor do flotacji barytu, mieszanina sulfonianów, substancja mazista barwy jasnobrązowej, trudno rozpuszczalna w wodzie;
- Lupromin FPB 715 – mieszanina soli sodowych, laurylosulfonianów sodu, kwasów tłuszczowych oraz dodatków estrów, substancja mazista barwy beżowej, łatwo rozpuszczalna w wodzie;
- Lupromin FPB 252 – mieszanina soli sodowych, laurylosulfonianów sodu oraz kwasów tłuszczowych (w tym kwasów tłuszczowych oleju talowego oraz trietylenotetraaminy), bezbarwna ciecz, łatwo rozpuszczalna w wodzie;
- Flotinor 7580 – siarczan alkilowy, ciemnobrunatna ciecz, trudno rozpuszczalna w wodzie (łatwo rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych);
- Flotinor 7089 - siarczan alkilowy, bezbarwna ciecz, łatwo rozpuszczalna w wodzie;
- Sulfonian naftowy – mazista ciecz barwy brunatnej, nierozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych (Ciccu i in. 1987);
- Kwas palmitynowy – substancja stała koloru białego, trudno rozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w alkoholu etylowym i eterze (Udenko i in. 2011).

4.2.2. Flotacja bezpośrednia – etap pierwszy

Badania flotacji przeprowadzono w maszynce flotacyjnej typu Mechanobr o pojemności komory wynoszącej 1 dm^3 (rys. 19). Każdy z przeprowadzonych eksperymentów flotacji polegał na zalaniu próbki (nadawy) o masie 200 g wodą destylowaną, a następnie pozostawieniu jej na okres 24 godzin celem dokładnego zwilżenia ziaren. Po tym czasie zawiesinę przenoszono ilościowo do komory maszynki flotacyjnej, dodawano odczynniki i uruchamiano mieszadło. Prędkość mieszadła wynosiła 1200 obrotów/minutę, a czas mieszania 1 min. Dawki zastosowanych odczynników (kolektorów) wynosiły: 100 g/t, 200 g/t, 500 g/t, 1000 g/t oraz 2000 g/t. Zgodnie z danymi literaturowymi (Molaei i in. 2018, Penaloza i in. 2023) badania efektywności procesu flotacji prowadzi się zazwyczaj z zastosowaniem dawek odczynników nie większych od 1000 g/t. Wprowadzenie dawki kolektora w ilości 2000 g/t stanowiło uzupełnienie wiedzy na temat skuteczności zastosowania, w procesie separacji, dużej ilości kolektora.

Rysunek 19. Maszynka flotacyjna typu Mechanobr o pojemności komory 1 dm^3
(źródło: www.dbc.wroc.pl)

W ramach badań wstępnych dla każdego z odczynników przeprowadzono pojedyncze eksperymenty z zastosowaniem w/w kolektorów, w dawkach wynoszących 50 g/t. W przypadku wszystkich zastosowanych odczynników chemicznych, koncentraty barytu charakteryzowały się

małym wychodem nieprzekraczającym 8%, dlatego w programie badań zrezygnowano z zastosowania w/w dawki.

Różnice w efektywności procesu flotacji barytu z osadów obserwowano także w wyniku regulacji pH środowiska procesu. Odpowiednią wartość pH uzyskiwano poprzez dodawanie do zawiesiny roztworu kwasu solnego (HCl) lub roztworu wodorotlenku sodu (NaOH). Testy flotacji prowadzono w zakresie pH od 6 do 10. Dla wszystkich przeprowadzonych eksperymentów ustalono określony czas mieszania wynoszący 3 minuty. Zbieranie produktu prowadzono do momentu stwierdzenia pustej piany. Powyższe założenia wprowadzono w celu ograniczenia liczby parametrów mogących mieć wpływ na efektywność procesu. Produkty poszczególnych eksperymentów odsączano, suszono, a następnie ważono. Wartości wychodów koncentratów, zawartości w nich barytu oraz wartości uzysków barytu, charakteryzujących efektywność procesu wzbogacania, zestawiono w tabelach 16, 17 oraz 18.

Koncentraty barytu, w przypadku zastosowania wszystkich kolektorów, cechowały się małymi wartościami wychodów. W większości przypadków masy koncentratów stanowiły od 20 do 30% masy nadawy. Spośród 300 wykonanych eksperymentów (12 kolektorów, 5 dawek odczynników oraz 5 wartości pH), tylko w ok. 40 przypadkach masy koncentratów charakteryzowały się wartościami przekraczającymi 30% nadawy. Największą ilość koncentratów spełniających to kryterium stwierdzono w obrębie serii badań związanych z wykorzystaniem kolektora CustoFloat B 108. Nieco ponad 1/3 wszystkich eksperymentów charakteryzowała się wychodami mniejszymi od 20%. Największe masy koncentratów uzyskano w przypadku kolektorów CustoFloat B 108 oraz Lupromin FPB 252 – odpowiednio 38,87% oraz 38,01%. Najmniejsze wartości, nieprzekraczające 11%, otrzymano w seriach badań prowadzonych z wykorzystaniem kolektorów AeroPromoter 827 oraz Petronate L (odpowiednio 10,83% oraz 10,34%).

Największe różnice pomiędzy minimalnymi i maksymalnymi wartościami wychodów, w obrębie serii badań przeprowadzonych z wykorzystaniem poszczególnych odczynników chemicznych, stwierdzono w przypadku kolektorów AeroPromoter 827 oraz Petronate L (odpowiednio 23,23% oraz 23,67%), Lupromin FPB 715 (20,64%), a także Custo Float B 108 i Lupromin FPB 252 (nieco ponad 18%). W przypadku pozostałych siedmiu zastosowanych kolektorów różnice pomiędzy minimalnymi i maksymalnymi wartościami omawianego parametru nie przekraczały 15% wskazując, że wartości wychodów nie zależały istotnie od ilości użytego kolektora lub pH środowiska (tab. 16).

Tabela 16. Wartości wychodów osiągniętych w pierwszym etapie badań

Rodzaj kolektora	Dawka kolektora [g/t]	Wychód [%]				
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
1	2	3	4	5	6	7
SDS	100	20,15	20,24	19,23	24,66	21,00
	200	17,86	23,80	20,68	26,40	22,46
	500	15,41	19,73	23,02	22,66	15,33
	1000	18,47	18,33	19,17	23,07	14,07
	2000	15,33	23,25	21,75	26,44	18,46
AeroPromoter 827	100	22,63	21,51	14,50	12,77	10,83
	200	17,83	20,68	14,72	12,90	19,52
	500	29,14	34,06	26,10	29,37	19,77
	1000	24,75	20,88	21,53	20,05	18,47
	2000	25,26	24,17	21,53	21,86	24,72
Petronate L	100	19,92	12,84	12,23	13,49	20,53
	200	21,92	14,21	14,21	10,34	18,58
	500	18,15	17,38	17,38	16,98	24,68
	1000	34,01	30,73	28,89	19,58	29,75
	2000	21,61	24,42	22,89	13,75	23,16
Oleinian sodu	100	25,75	25,39	28,11	28,11	20,35
	200	25,15	24,51	30,86	32,88	21,55
	500	23,30	28,57	30,62	33,51	22,84
	1000	26,12	30,35	27,89	31,89	21,80
	2000	24,36	31,76	30,55	34,03	20,40
CustoFloat 5919	100	16,58	13,31	15,46	25,99	28,37
	200	20,31	17,46	21,94	21,73	25,98
	500	16,72	18,70	17,62	21,33	18,58
	1000	19,08	20,30	22,98	24,85	18,18
	2000	20,21	18,17	18,14	14,25	19,36
Custo Float B 108	100	27,37	28,13	30,43	33,48	36,81
	200	23,86	24,13	35,70	38,30	38,34
	500	21,86	22,68	36,94	36,02	38,87
	1000	25,43	21,32	34,87	33,83	37,16
	2000	26,51	20,56	33,46	34,34	34,49

1	2	3	4	5	6	7
Lupromin FPB 715	100	16,90	17,89	18,36	17,98	19,90
	200	18,01	17,99	17,10	16,49	20,80
	500	34,12	25,64	23,73	23,40	21,89
	1000	37,04	30,11	23,65	19,98	25,55
	2000	23,72	30,17	16,40	18,86	23,95
Lupromin FPB 252	100	28,18	27,85	26,20	27,87	22,88
	200	25,43	27,82	28,85	28,50	23,18
	500	26,78	32,85	38,01	33,01	24,33
	1000	33,04	34,83	36,62	31,01	20,46
	2000	31,35	26,05	25,31	23,14	19,40
Flotinor 7580	100	19,76	21,82	23,15	22,22	25,24
	200	20,43	23,33	21,46	23,54	26,64
	500	23,51	24,66	22,90	25,64	24,76
	1000	19,73	25,36	22,83	26,59	25,23
	2000	17,77	25,08	24,47	25,74	22,33
Flotinor 7089	100	20,58	25,32	27,88	25,33	24,56
	200	19,22	24,70	25,72	24,10	22,09
	500	20,52	25,49	25,70	23,42	21,40
	1000	20,30	26,88	27,48	26,06	28,08
	2000	19,90	26,46	25,38	21,50	22,86
Sulfonian naftowy	100	22,29	20,15	19,07	15,33	15,33
	200	23,30	21,93	17,95	15,98	14,49
	500	24,47	17,29	18,70	12,73	12,74
	1000	21,71	20,83	14,80	14,18	14,42
	2000	18,45	19,96	13,38	15,21	13,27
Kwas palmitynowy	100	19,61	21,27	18,52	15,62	16,92
	200	21,10	20,26	19,46	17,68	17,76
	500	19,24	17,52	18,66	18,01	19,37
	1000	16,31	18,29	17,03	16,15	17,28
	2000	15,29	18,02	17,54	14,34	16,46

Zawartości barytu w koncentratach mieściły się w zakresie 17,18%-63,81% (tab. 17). Największą zawartość barytu w koncentracie uzyskano z wykorzystaniem kolektora Flotinor 7580 (dawka 500 g/t, pH 8). W ponad 1/3 wszystkich przeprowadzonych eksperymentów otrzymano koncentraty charakteryzujące się zawartością barytu mieszczącą się w zakresie 30-40%. Koncentraty, w których zawartość barytu wynosiła od 40% do 50%,

otrzymano w niemal 1/3 wszystkich przeprowadzonych testów (94 eksperymenty), koncentraty o zawartości barytu z zakresu 50-60% stwierdzono w 40 przypadkach, a powyżej 60% tylko jeden raz (odczynnik Flotinor 7580, 500 g/t, pH 8).

Dla określonej dawki odczynnika, w większości wykonanych serii badań, wzrost wartości pH miał wpływ na otrzymanie większych zawartości barytu w koncentratach. Zależność taką zaobserwowano w przypadku zastosowania kolektora SDS (dawka 200 g/t), Custo Float B 108 (dawka 1000 g/t) lub Lupromin FPB 252 (dawka 500 g/t). Zależność przeciwną, tj. spadek zawartości barytu w koncentratach wynikającą ze zwiększania wartości pH, stwierdzono w badaniach, w których wykorzystano kolektor Petronate L w ilości 500 g/t.

W obrębie poszczególnych serii badań, w kilku przypadkach, stwierdzono zależność stopniowego zwiększania lub obniżania zawartości barytu w koncentratach niewynikającą ze zmian pH, lecz związaną ze zmianą dawki odczynnika. Zastosowanie większych dawek odczynników miało wpływ na większą zawartość barytu w koncentratach w przypadku użycia następujących kolektorów: SDS (pH 6), Petronate L (pH 6), oleinianu sodu (pH 7, pH 8 i pH 9) lub Custo Float B 108 (pH 9), natomiast tendencję odwrotną (wzrost dawki skutkował obniżeniem zawartości barytu) zanotowano m. in. w przypadku kolektorów Custo Float 5919 (pH 6), sulfonianu naftowego (pH 7 oraz pH 9) oraz kwasu palmitynowego (pH 9 i pH 10) (tab. 17).

Poza w/w zależnościami zawartości barytu w koncentratach miały charakter nieregularny. Zazwyczaj różnice wartości w obrębie np. określonego pH, przy zróżnicowanej ilości dodawanego odczynnika chemicznego, nie przekraczały kilkunastu procent.

Tabela 17. Zawartości barytu w próbkach osadu po wzbogacaniu prowadzonym w pierwszym etapie badań

Rodzaj kolektora	Dawka kolektora [g/t]	Zawartość barytu w koncentracie [%]				
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
1	2	3	4	5	6	7
SDS	100	35,89	37,59	40,99	44,39	43,71
	200	37,62	42,72	44,25	50,66	47,88
	500	41,26	39,56	42,08	47,35	44,58
	1000	44,98	36,48	39,98	42,79	41,96
	2000	48,39	34,10	40,92	40,85	39,29
AeroPromoter 827	100	30,78	34,18	41,07	38,32	36,57
	200	34,85	36,55	43,03	41,60	40,44
	500	32,52	49,53	53,90	50,53	46,94
	1000	29,46	37,96	44,49	42,62	41,99
	2000	27,94	35,80	43,25	41,02	39,47

1	2	3	4	5	6	7
Petronate L	100	40,26	41,96	41,50	43,20	34,05
	200	41,68	43,39	42,86	33,59	31,43
	500	47,82	42,52	42,91	38,50	30,36
	1000	52,16	40,26	39,97	46,00	32,31
	2000	51,23	35,77	37,65	48,44	31,57
Oleinian sodu	100	36,23	37,04	37,81	38,67	33,62
	200	34,66	38,91	41,92	39,05	30,09
	500	36,67	42,72	43,86	43,81	30,32
	1000	35,36	46,86	45,89	47,09	33,16
	2000	38,74	49,71	48,70	48,67	34,56
CustoFloat 5919	100	37,62	42,14	38,66	28,50	26,50
	200	34,98	37,67	34,64	30,65	28,49
	500	30,85	35,36	35,73	32,65	48,69
	1000	30,05	36,91	32,59	35,99	50,21
	2000	29,83	34,98	31,29	34,69	36,51
Custo Float B 108	100	28,22	32,74	36,36	37,96	38,10
	200	28,95	32,02	41,14	38,88	39,64
	500	30,63	32,35	44,92	41,19	43,39
	1000	32,59	38,40	42,84	48,22	41,12
	2000	31,16	32,65	42,54	44,53	36,07
Lupromin FPB 715	100	21,57	24,97	28,37	25,58	24,86
	200	18,45	25,58	32,96	29,97	25,95
	500	17,18	24,34	34,05	31,06	36,16
	1000	20,82	23,16	29,18	28,42	27,30
	2000	24,81	20,44	36,70	30,70	24,52
Lupromin FPB 252	100	25,85	25,48	26,31	25,60	25,54
	200	25,95	26,11	25,60	26,02	30,72
	500	32,76	36,79	34,27	43,05	49,25
	1000	33,25	36,58	31,38	40,53	48,16
	2000	28,95	37,65	41,24	44,24	42,65
Flotinor 7580	100	37,48	45,10	51,63	51,74	49,39
	200	35,07	49,54	55,12	51,79	54,87
	500	37,01	51,92	63,81	52,98	53,83
	1000	38,15	48,54	56,89	50,02	52,47
	2000	39,42	46,41	51,21	42,76	46,82

1	2	3	4	5	6	7
Flotinor 7089	100	48,79	34,56	47,40	49,90	51,23
	200	53,64	34,05	48,03	54,05	53,54
	500	51,84	35,10	53,42	56,92	54,05
	1000	41,02	39,51	57,31	57,01	53,68
	2000	39,95	29,97	51,11	48,45	50,41
Sulfonian naftowy	100	33,37	51,09	51,24	36,48	38,18
	200	36,96	47,35	57,74	34,22	30,66
	500	38,37	44,05	52,67	32,25	31,16
	1000	35,46	43,22	50,65	27,31	27,60
	2000	29,07	39,58	48,45	25,90	23,86
Kwas palmitynowy	100	50,09	47,71	46,16	44,13	42,14
	200	58,98	49,87	50,19	39,22	35,80
	500	43,35	44,61	47,37	35,07	31,41
	1000	34,98	34,44	43,35	32,71	28,27
	2000	35,77	33,59	32,19	28,37	27,25

Wartości uzysków mieściły się w zakresie 19,33-72,92%. Największą wartość uzysku w ramach pierwszego etapu badań osiągnięto z zastosowaniem oleinianu sodu w ilości 2000 g/t oraz pH 9.

Uzyski mieszczące się w zakresie 40-50% stwierdzono w ponad 1/3 przeprowadzonych eksperymentów. Wartości uzysków z zakresu 50-70% zanotowano dokładnie w 100 przypadkach, natomiast powyżej 70% tylko w 3. Uzyski nieprzekraczające 30% stanowiły ok. 15% wszystkich eksperymentów wykonanych w pierwszym etapie badań flotacji bezpośredniej. W obrębie poszczególnych serii badań obejmujących 25 eksperymentów, najwięcej koncentratów charakteryzujących się uzyskiem o wartości przekraczającej 50% otrzymano w wyniku zastosowania kolektorów Flotinor 7580, Flotinor 7089 oraz oleinianu sodu. Dla porównania najmniej koncentratów spełniających w/w warunek stwierdzono w seriach badań obejmujących zastosowanie kolektorów CustoFloat 5919 oraz Lupromin FPB 715 (po jednym dla każdego z odczynników).

Maksymalne wartości uzysków większych od 60% stwierdzono w przypadku 9 odczynników. Najwyższe uzyski wynikające z zastosowania trzech pozostałych kolektorów - SDS, CustoFloat 5919 oraz Lupromin FPB 715 wynosiły odpowiednio 50,70%, 50,21% oraz 36,70% (tab. 18).

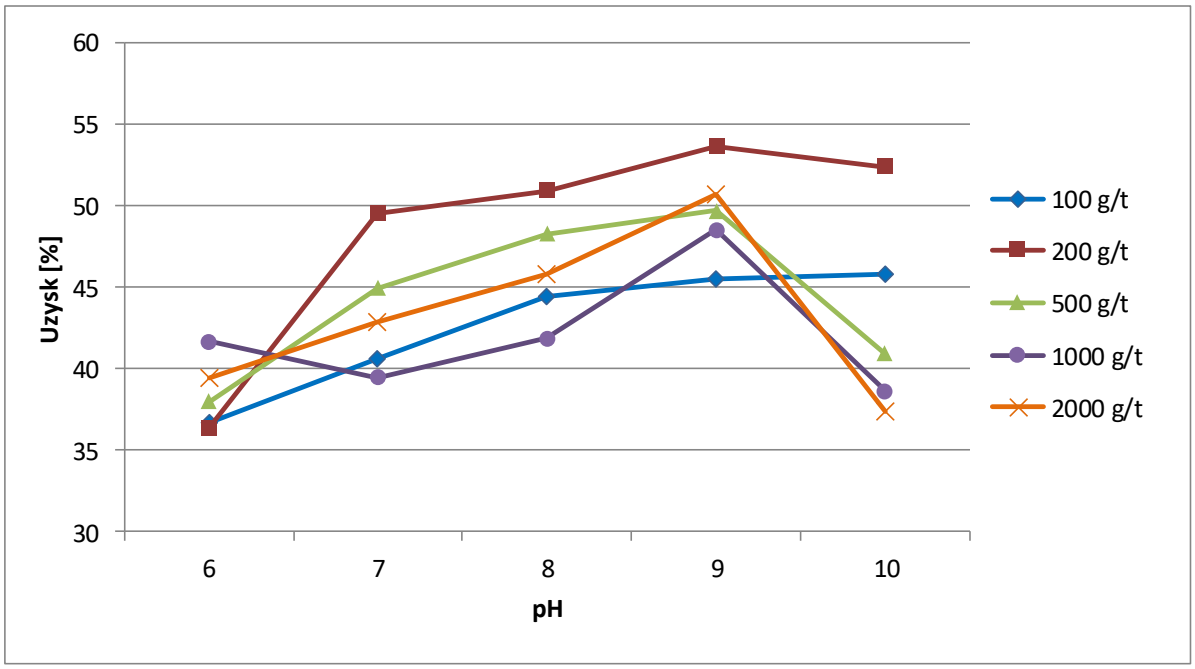
Tabela 18. Wartości uzysków osiągniętych w pierwszym etapie badań

Rodzaj kolektora	Dawka kolektora [g/t]	Uzysk [%]				
		pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
1	2	3	4	5	6	7
SDS	100	36,74	40,62	44,48	45,56	45,77
	200	36,40	49,55	50,92	53,71	52,41
	500	38,00	44,96	48,31	49,69	40,93
	1000	41,68	39,47	41,87	48,53	38,62
	2000	46,02	42,87	45,83	50,70	37,41
AeroPromoter 827	100	32,91	35,28	30,72	34,55	30,33
	200	34,33	36,31	33,35	31,87	44,76
	500	44,55	63,36	60,92	59,83	46,42
	1000	35,44	40,95	46,67	47,15	42,98
	2000	56,72	42,79	44,40	48,23	48,00
Petronate L	100	38,61	27,88	26,28	32,95	33,96
	200	40,18	31,67	31,56	30,01	29,86
	500	46,25	39,61	40,31	40,17	37,62
	1000	64,44	56,77	53,82	46,04	45,09
	2000	44,47	43,49	43,05	39,91	38,15
Oleinian sodu	100	49,75	51,50	61,11	59,11	41,17
	200	48,12	54,67	67,54	65,06	36,32
	500	45,16	62,89	66,17	69,79	39,36
	1000	46,52	68,58	64,75	70,48	43,71
	2000	57,25	72,13	69,78	72,92	46,02
CustoFloat 5919	100	38,13	35,58	37,66	42,94	46,05
	200	32,46	38,84	40,15	43,26	50,43
	500	29,44	37,71	43,14	48,24	46,55
	1000	30,28	34,13	33,72	35,88	33,74
	2000	32,46	34,13	33,72	35,88	33,74
Custo Float B 108	100	40,64	45,70	50,96	57,99	61,07
	200	36,92	43,94	62,43	63,98	64,44
	500	37,22	42,56	68,16	63,55	69,23
	1000	43,92	48,50	65,29	69,87	66,75
	2000	43,59	40,49	63,85	64,42	56,72

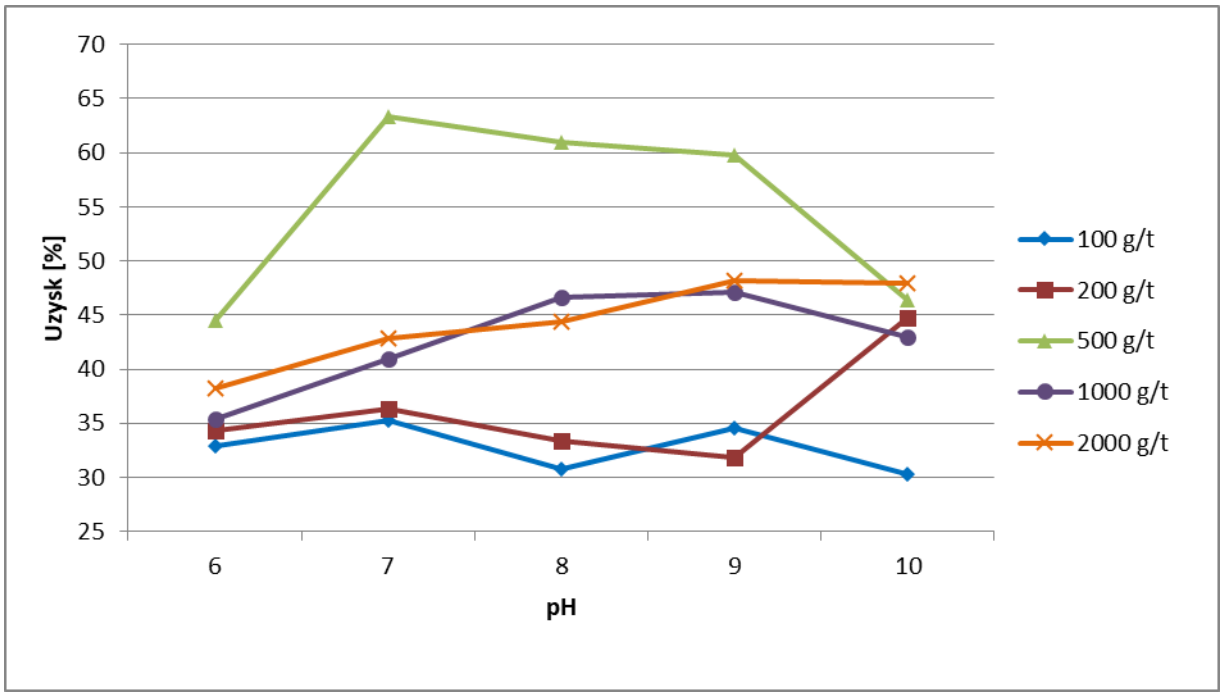
1	2	3	4	5	6	7
Lupromin FPB 715	100	25,74	28,53	33,98	31,25	35,61
	200	24,89	30,48	35,66	33,09	37,70
	500	39,61	40,26	46,45	47,21	49,92
	1000	44,52	45,68	43,73	41,53	46,84
	2000	57,03	40,66	39,51	39,16	42,30
Lupromin FPB 252	100	39,59	38,77	40,11	38,73	38,73
	200	36,51	40,20	41,93	40,74	39,90
	500	40,15	54,90	60,05	61,13	57,80
	1000	47,89	57,64	54,78	56,64	49,54
	2000	47,50	48,27	52,45	53,26	44,47
Flotinor 7580	100	41,85	51,33	62,48	55,95	61,33
	200	40,41	57,62	61,60	60,98	65,68
	500	46,42	59,27	67,28	60,85	63,15
	1000	43,34	57,29	63,91	58,69	64,70
	2000	41,92	54,72	60,78	50,81	56,27
Flotinor 7089	100	52,90	45,21	60,21	61,50	64,83
	200	56,06	43,21	58,73	62,56	63,55
	500	56,98	50,11	66,15	65,29	63,55
	1000	43,53	53,24	67,85	66,47	66,81
	2000	42,98	42,20	65,12	57,96	57,03
Sulfonian naftowy	100	41,75	52,22	56,34	33,91	34,06
	200	48,50	55,78	57,54	32,11	25,43
	500	47,34	48,44	54,95	24,37	23,67
	1000	41,95	45,46	47,89	25,34	23,68
	2000	30,23	40,18	40,85	22,48	19,33
Kwas palmitynowy	100	58,15	55,20	49,49	40,60	41,77
	200	60,40	56,31	54,56	39,54	36,10
	500	46,17	45,60	47,33	36,97	34,01
	1000	31,67	42,84	42,47	32,44	28,03
	2000	31,02	32,71	32,23	23,85	25,33

Graficzne przedstawienie uzysków koncentratów barytu zaprezentowano na rysunkach 20-31. W przypadku takich kolektorów jak Custo Float B108 (rys. 25), Flotinor 7580 (rys. 28), Flotinor 7089 (rys. 29) lub sulfonian naftowy (rys. 30) krzywe uzysków charakteryzowały się zbliżonym kształtem. Wartości uzysków dla różnych dawek kolektorów w pełnym, założonym w ramach badań, zakresie pH (od pH 6 do pH 10) były prawie identyczne lub różnice między

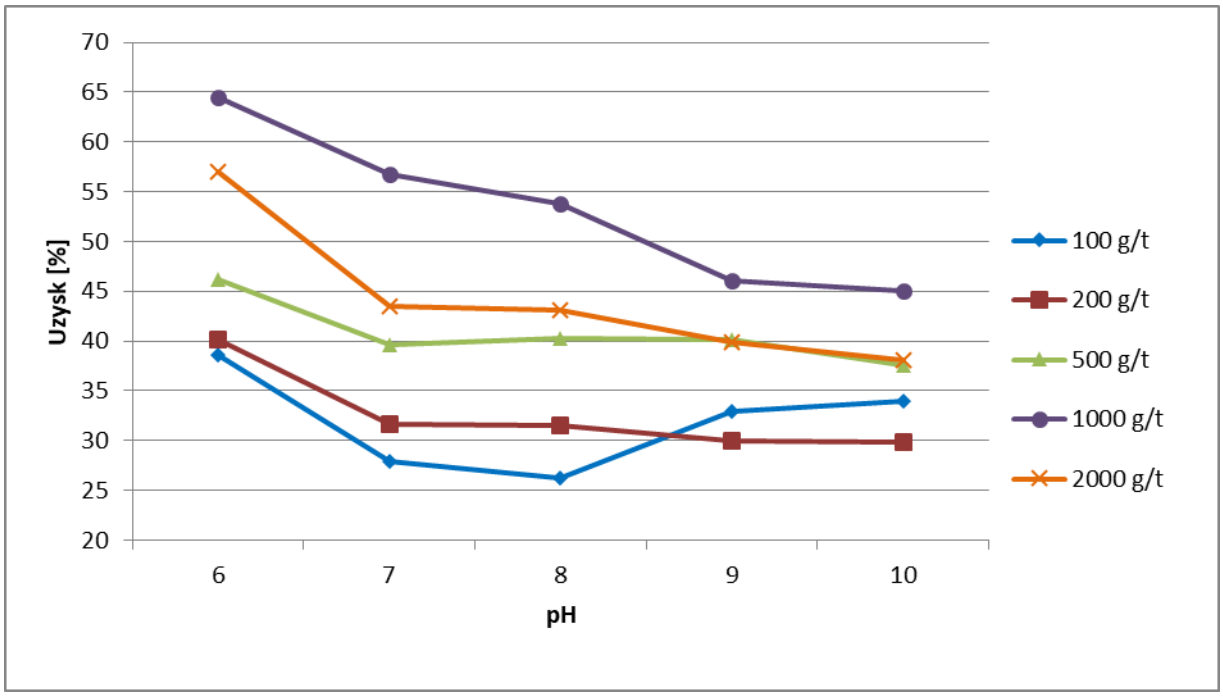
nimi nie przekraczały kilku procent. W związku z tym stwierdzono, że głównym czynnikiem determinującym efektywność procesu była dawka odczynnika. W ramach pierwszego etapu badań najwyższe wartości uzysku osiągnięto przy zastosowaniu kolektorów w ilościach 200 g/t (kolektory: SDS, sulfonian naftowy, kwas palmitynowy) 500 g/t (kolektory: AeroPromoter 827, CustoFloat 5919, Lupromin FPB 715, Lupromin FPB 252, Flotinor 7580) lub 1000 g/t (kolektory Petronate L, CustoFloat B108, Flotinor 7089). Spośród 12 wykorzystanych odczynników tylko w przypadku oleinianu sodu dodanie do nadawy kolektora w dawce 2000 g/t umożliwiło osiągnięcie najwyższych wartości uzysku. W pozostałych przypadkach zastosowanie w poszczególnych seriach badań dużej ilości kolektora skutkowało otrzymaniem pośrednich (rys. 21, 26, 27), niemal najniższych lub najniższych wartości uzysku (rys. 25, 28, 29, 30, 31). Przebieg krzywych uzysku dla większości zastosowanych kolektorów odpowiadających dawkom 100 g/t i 200 g/t były do siebie zbliżone, jednak we wszystkich seriach badań zastosowanie odczynników w ilości 100 g/t charakteryzowało się mniejszą efektywnością.



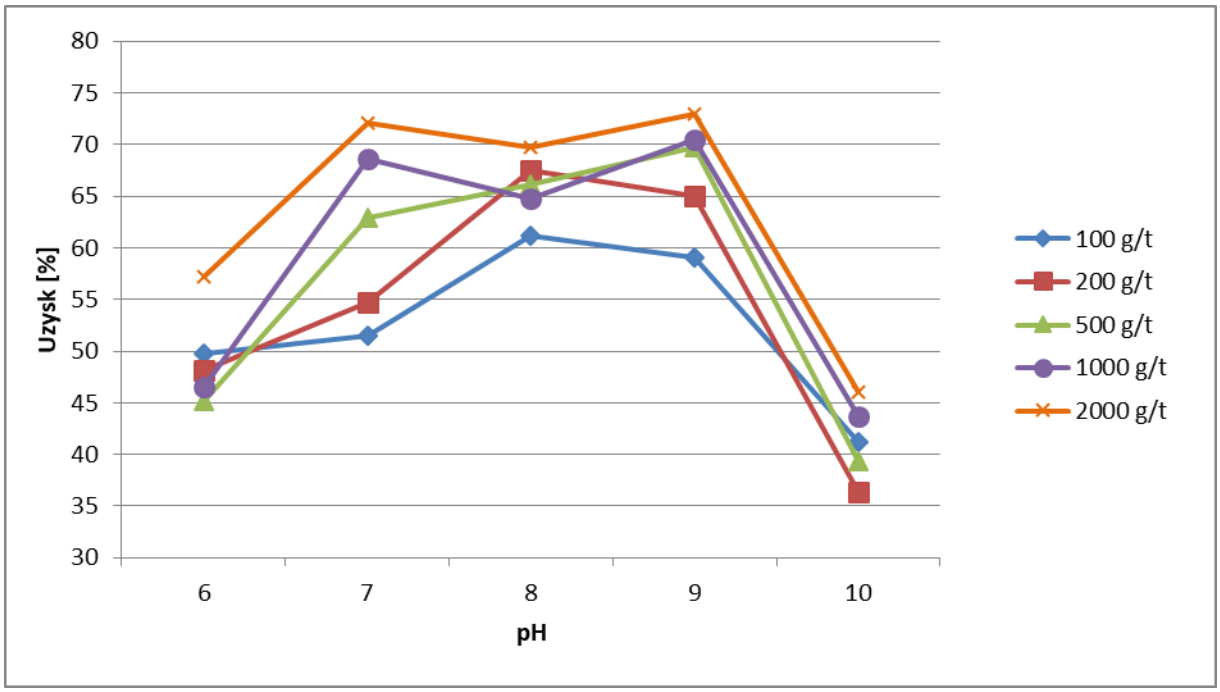
Rysunek 20. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora SDS



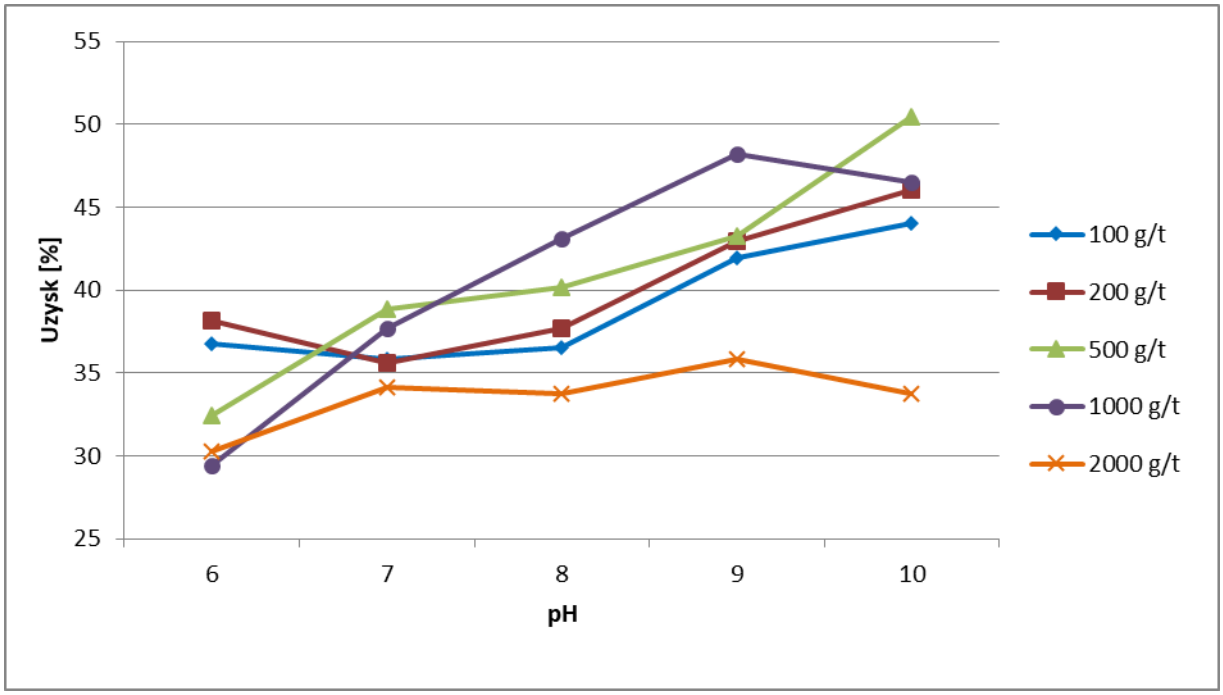
Rysunek 21. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora AeroPromoter 827



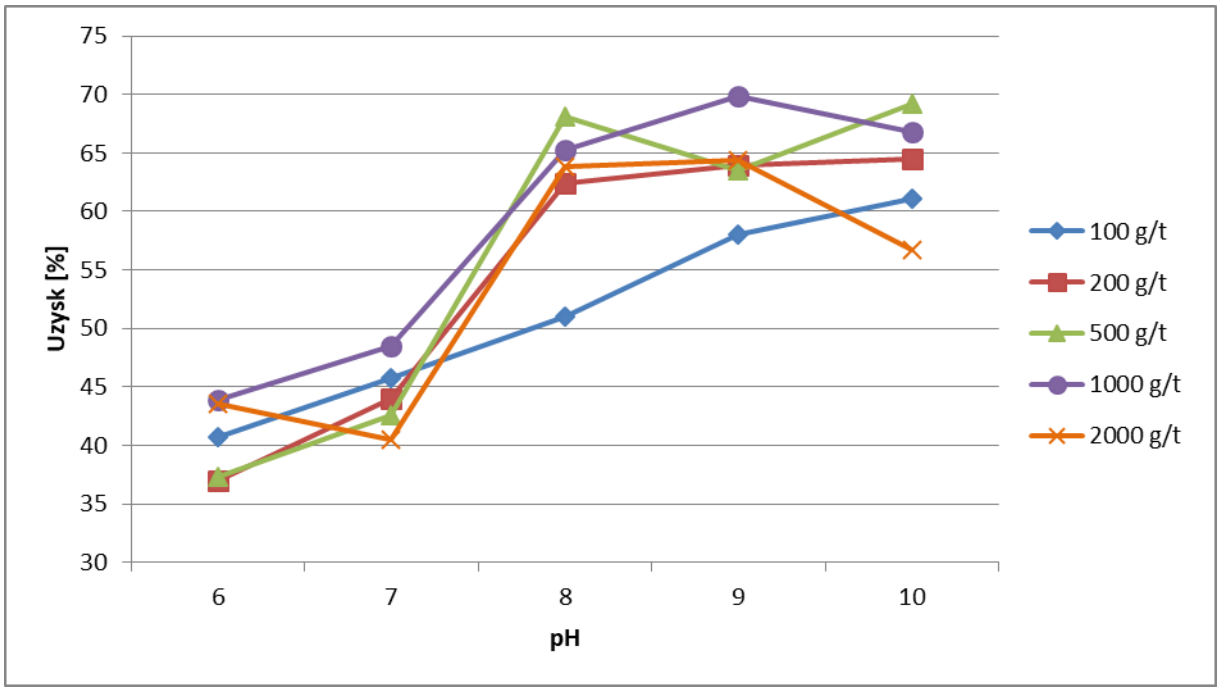
Rysunek 22. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Petronate L



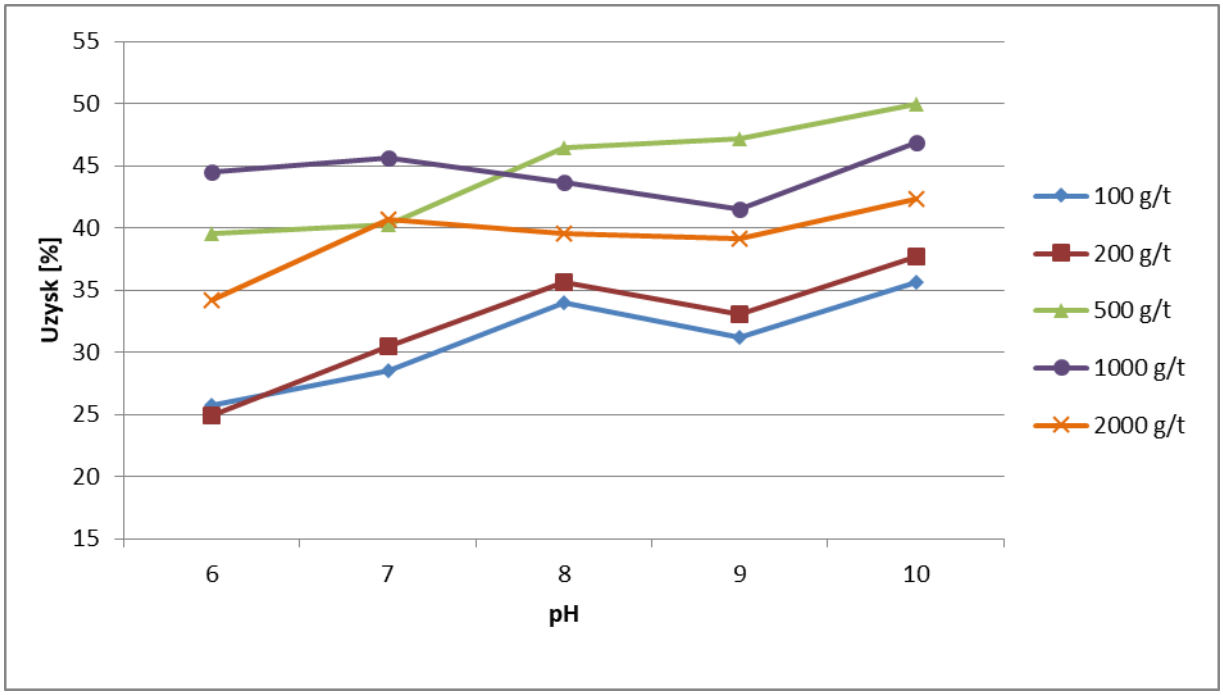
Rysunek 23. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora w postaci oleinianu sodu



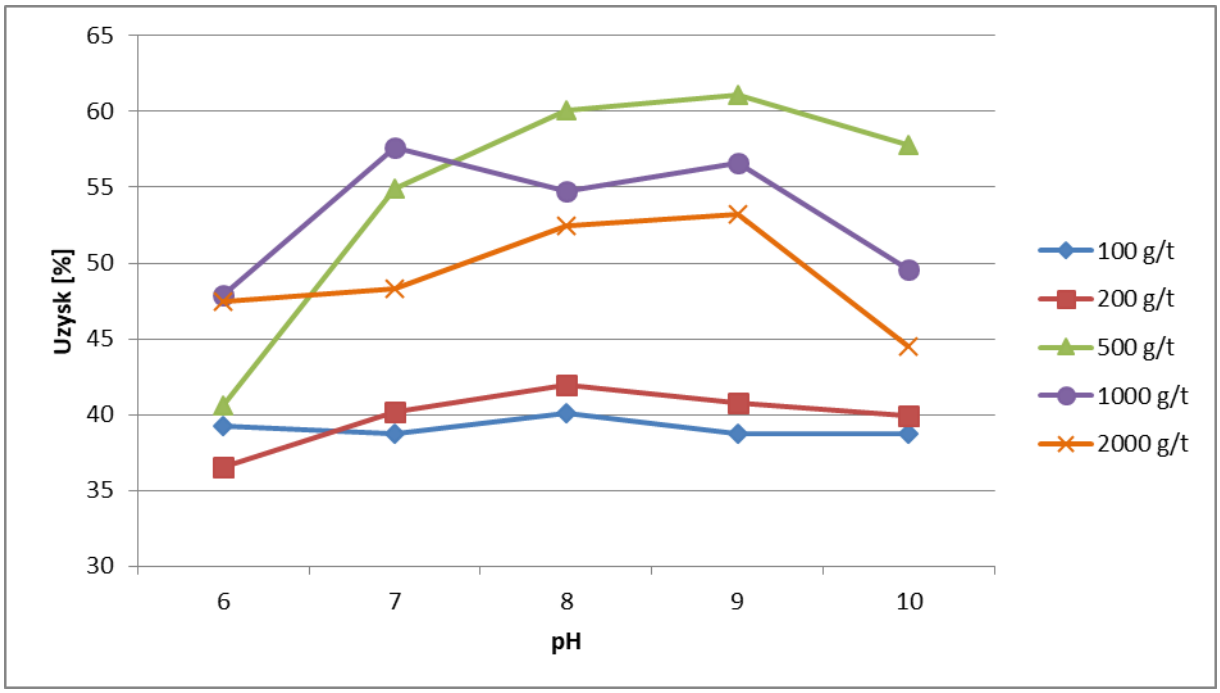
Rysunek 24. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Custo Float 5919



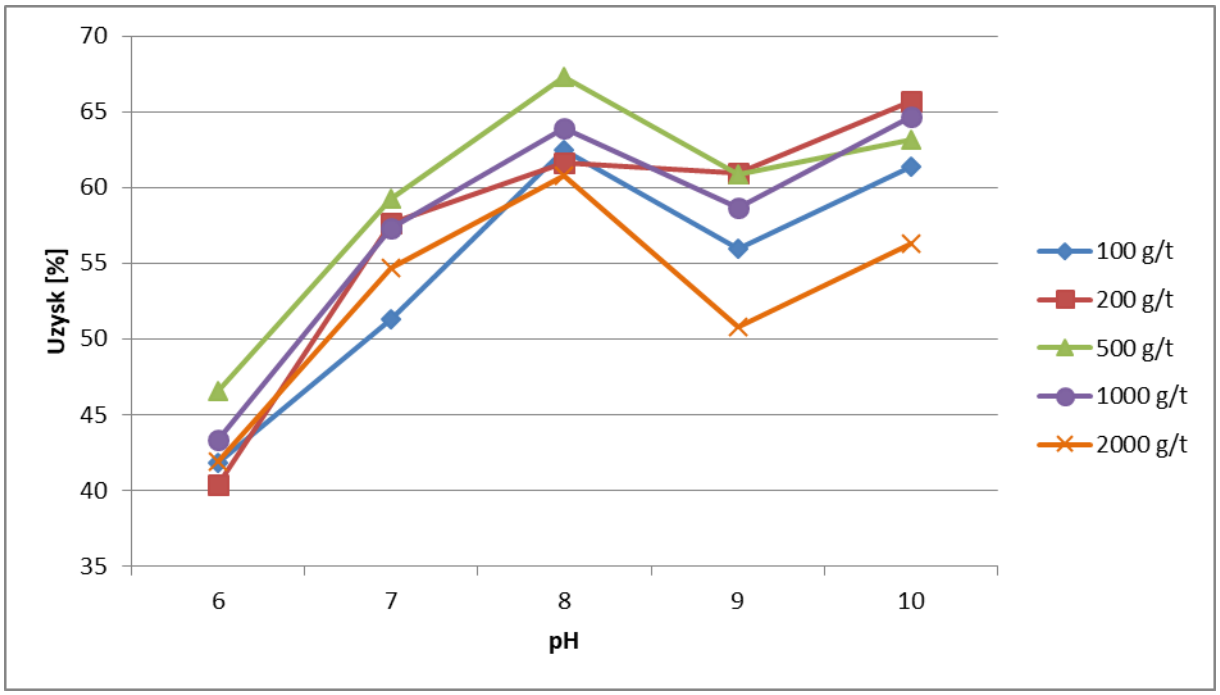
Rysunek 25. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Custo Float B108



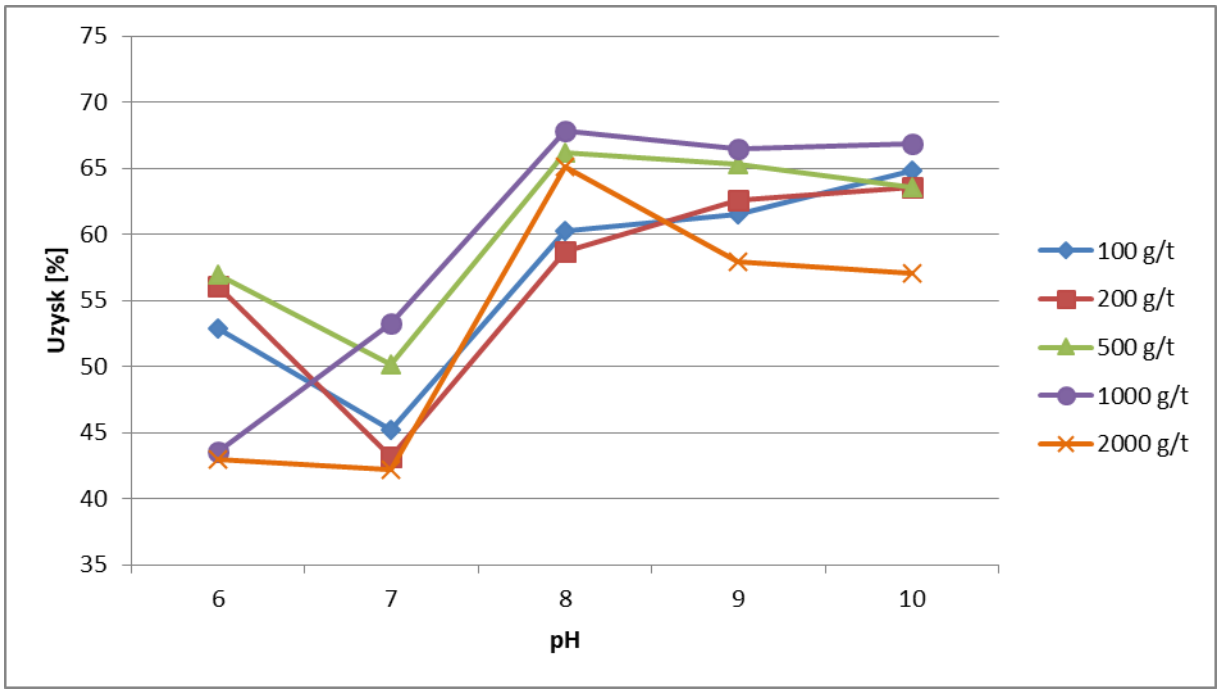
Rysunek 26. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Lupromin FPB 715



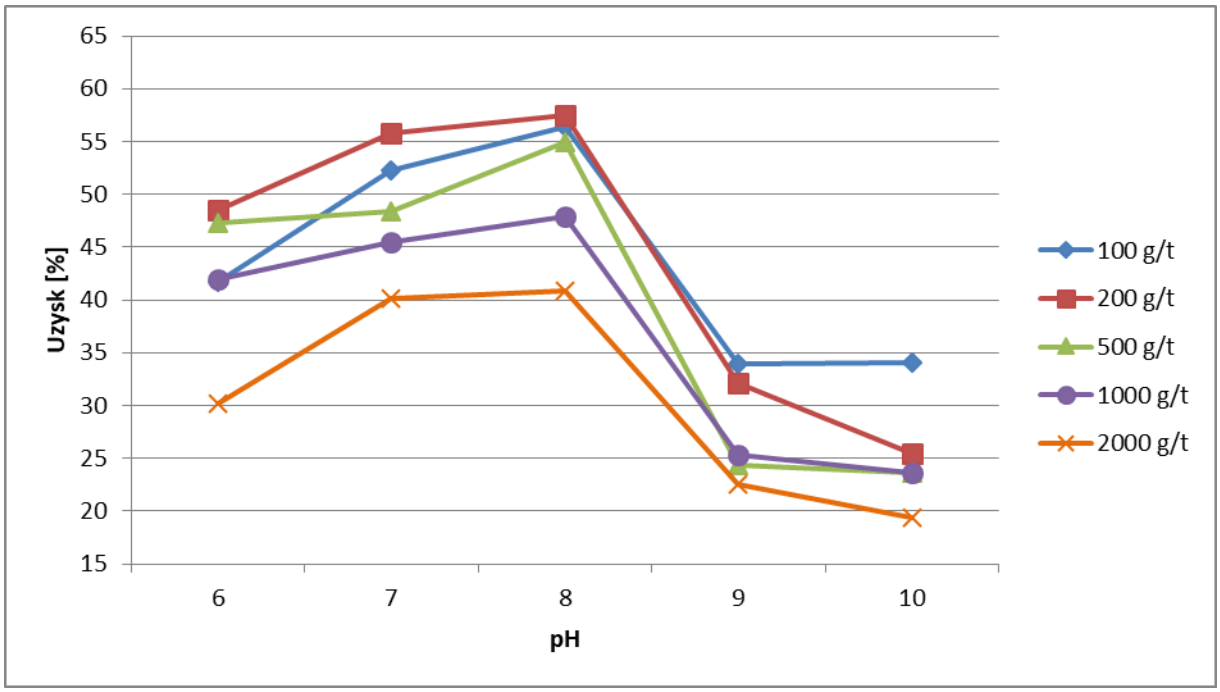
Rysunek 27. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Lupromin FPB 252



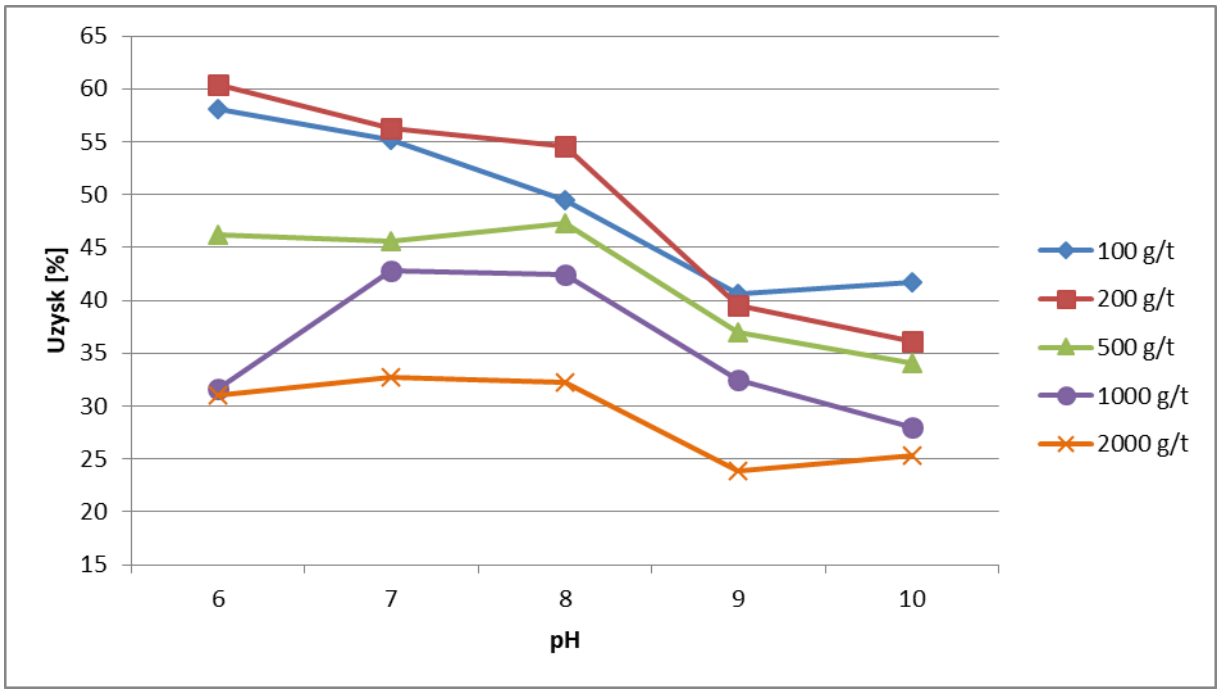
Rysunek 28. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Flotinor 7580



Rysunek 29. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora Flotinor 7089

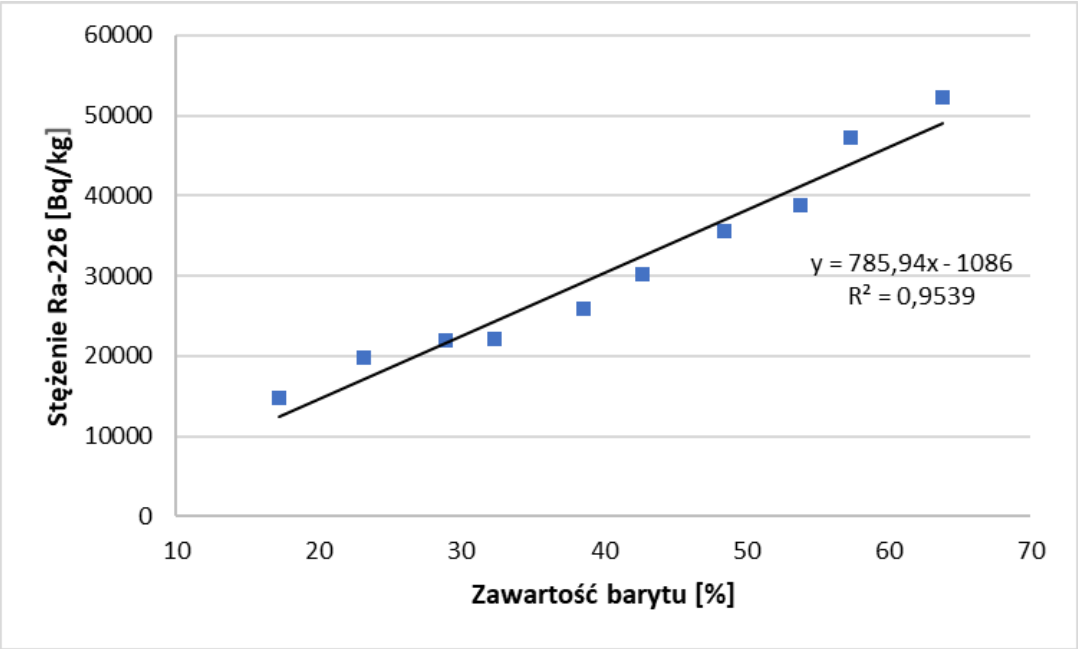


Rysunek 30. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora w postaci sulfonianu naftowego

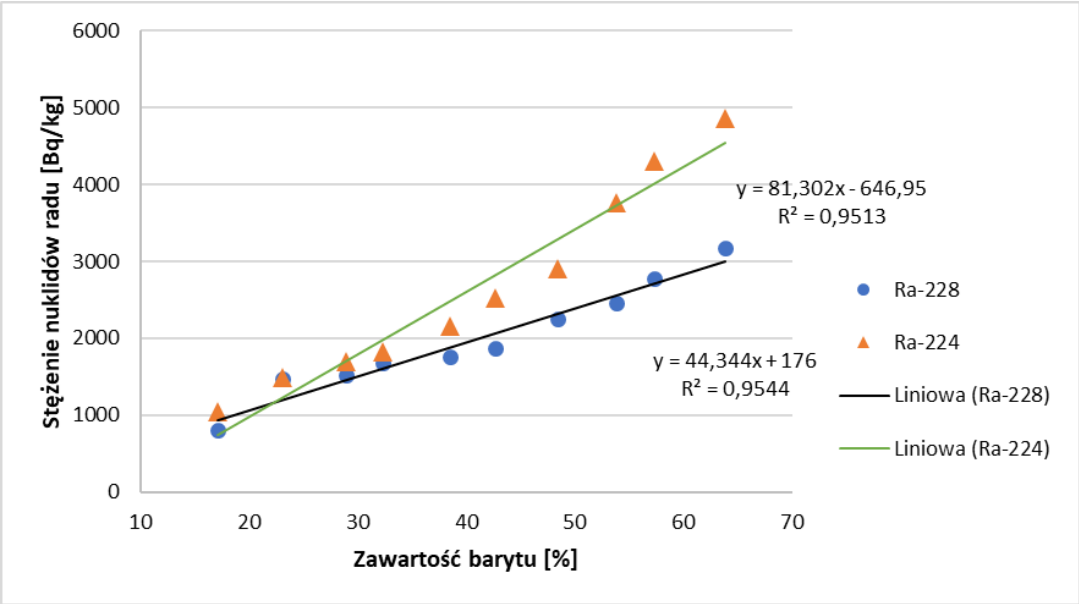


Rysunek 31. Zależność uzysku barytu od wartości pH zawiesiny oraz dawki kolektora w postaci kwasu palmitynowego

W celu potwierdzenia poprawności wykonanych analiz i stwierdzenia w badanych próbkach zależności pomiędzy ilością barytu a zawartością nuklidów promieniotwórczych, wytypowano próbki charakteryzujące się zróżnicowaną zawartością barytu. Na podstawie przeprowadzonej analizy wykazano, że większe zawartości barytu warunkują większe stężenia nuklidów promieniotwórczych (tab. 19), potwierdzając jednocześnie taką zależność stwierdzoną w etapie badań wstępnych dotyczących materiału przeznaczonego do testów flotacji (tzw. nadawy). Korelację pomiędzy ^{226}Ra a zawartością barytu przedstawiono na rys. 32, natomiast korelację pomiędzy stężeniem ^{228}Ra oraz ^{224}Ra a zawartością barytu przedstawiono na rys. 33.



Rysunek 32. Korelacja pomiędzy stężeniem ^{226}Ra a zawartością barytu w wybranych próbkach koncentratów barytu



Rysunek 33. Korelacja pomiędzy stężeniem ^{228}Ra oraz ^{224}Ra a zawartością barytu w wybranych próbkach koncentratów barytu

Tabela 19. Zawartości barytu oraz nuklidów promieniotwórczych w wytypowanych próbkach koncentratów barytu

Kolektor	Dawka [g/t]	pH	Zawartość barytu [%]	Zawartość nuklidów promieniotwórczych [Bq/kg]		
				^{226}Ra	^{228}Ra	^{224}Ra
Lupromin FPB 715	500	6	17,18	14727±1030	810±50	1042±75
Lupromin FPB 715	1000	7	23,16	19824±1395	1468±95	1489±110
Custo Float B 108	200	6	28,95	21988±1548	1517±98	1698±118
Custo Float B 108	500	7	32,35	22042±1563	1685±124	1820±130
Custo Float 5919	100	8	38,57	25979±1830	1752±129	2159±155
SDS	200	7	42,72	30140±2125	1874±134	2520±183
Petronate L	2000	9	48,44	35539±2492	2259±168	2909±215
Flotinor 7580	500	10	53,83	38756±2701	2458±142	3757±254
Flotinor 7089	1000	8	57,31	47283±3290	2784±205	4307±295
Flotinor 7580	500	8	63,81	52204±3641	3171±241	4864±332

4.2.3. Flotacja bezpośrednia – etap drugi

Drugi etap badań polegał na określeniu skuteczności testów flotacji w wyniku zastosowania kolektorów w konfiguracji z depresorem. W każdej serii badań (po 5 doświadczeń dla każdego kolektora) stosowano niezmienną dawkę kolektora, natomiast regulacjom ulegała ilość dodawanego do nadawy depresora oraz wartość pH. W tym etapie badań zastosowano dawki kolektorów, które w etapie pierwszym umożliwiły osiągnięcie najwyższych, dla każdego z zastosowanych odczynników, wartości uzysku.

Dodany do nadawy kolektor mieszano przez 1 minutę, następnie dodawano depresor w dawkach: 100 g/t, 200 g/t, 500 g/t, 1000 g/t lub 2000 g/t i ponownie mieszano przez 1 minutę. Eksperymenty wzbogacania barytu polegającego na wspólnym zastosowaniu kolektora i depresora prowadzono w zakresie pH obejmującym trzy wartości (np. pH 7, pH 8 i pH 9), dla których w pierwszym etapie badań osiągnięto najwyższe wartości uzysków. Dla odczynników Petronate L, sulfonianu naftowego oraz kwasu palmitynowego drugi etap badań prowadzono w zakresie pH 6-8, kolektorów SDS, AeroPromoter 827 oraz oleinianu sodu w pH 7-9, natomiast dla pozostałych sześciu odczynników - CustoFloat 5919, Custo Float B 108, Lupromin FPB 715, Lupromin FPB 252, Flotinor 7580 oraz Flotinor 7089 w zakresie pH 8-10.

Ograniczając ilość przeprowadzonych eksperymentów związanych z wykorzystaniem kilku depresorów, w drugim etapie badań w roli depresora wykorzystano tylko szkło wodne. Odczynnik ten charakteryzuje się wysoką skutecznością w depresowaniu kwarcu oraz kalcytu w naturalnych rudach barytowych (Udenko i in. 2011, Zhao i in. 2014, Chen i in. 2019). Wybór szkła wodnego jako depresora wynikał także z przeprowadzonych w etapie wstępnym badań

mineralogicznych i chemicznych nadawy. W osadzie największy udział pośród minerałów płonnych, poza minerałami ilastymi, stanowią bowiem kwarc oraz kalcyt.

Na podstawie analizy rezultatów testów przeprowadzonych w drugim etapie badań stwierdzono, że koncentraty, analogicznie jak w etapie pierwszym, stanowiły głównie 20-30% masy nadawy. Zawartość barytu w koncentratach wynosiła przeważnie 30-50%. Koncentraty charakteryzujące się zawartością barytu przekraczającą 50% stwierdzono w ponad 30 spośród 180 eksperymentów (tab. 20). Najwyższą zawartość barytu w koncentracie w drugim etapie badań wynoszącą 58,64% osiągnięto dzięki zastosowaniu kolektora SDS w ilości 200 g/t oraz szkła wodnego w dawce 1000 g/t i pH 7.

Wartości wychodów osiągniętych w wyniku zastosowania depresora z odczynnikiem SDS w zakresie pH od 7 do 9, dla większości przeprowadzonych eksperymentów z zastosowaniem w/w odczynników, były mniejsze od wartości osiągniętych w pierwszym etapie badań (brak depresora). Jednocześnie stwierdzono, że dla pH 7 oraz pH 8 zastosowanie szkła wodnego w mniejszych dawkach tj. od 100 g/t do 500 g/t umożliwiło osiągnięcie większych niż w etapie pierwszym zawartości barytu w koncentratach (maksymalnie o ok. 16%).

Zastosowanie dużych dawek depresora (1000 g/t oraz 2000 g/t) miało wpływ na osiągnięcie większych zawartości barytu w koncentratach o ok. 6-8% w porównaniu do rezultatów z pierwszego etapu badań w seriach badań dotyczących wykorzystania jako kolektora oleinianu sodu. Rezultatem współdziałania przedstawionych odczynników były także zróżnicowane wartości wychodów. Zastosowanie mniejszych dawek szkła wodnego miało wpływ na otrzymanie koncentratów charakteryzujących się mniejszymi, w porównaniu do poprzedniego etapu badań, wychodami (o ok. 10%), natomiast zastosowanie większych dawek depresora pozwoliło na osiągnięcie wartości wychodów zbliżonych do otrzymanych w pierwszym etapie flotacji bezpośredniej.

Większe zawartości barytu w koncentratach w porównaniu do rezultatów z etapu pierwszego, maksymalnie o ok. 9%, otrzymano w wyniku zastosowania w zakresie pH 8-10 kolektora Custo Float B108 oraz szkła wodnego w ilości 1000 g/t. Natomiast w drugim etapie badań flotacji bezpośredniej różnice wartości wychodów, będące rezultatem zastosowania w/w odczynników, były mniejsze od notowanych w etapie pierwszym i nie przekraczały 5%.

Szkło wodne, dla serii badań obejmujących użycie odczynnika AeroPromoter, w pełnym zastosowanym dla tego kolektora zakresie pH (od 7 do 9), miało ujemny wpływ na wartości wychodów oraz zawartości barytu w koncentratach. Maksymalne różnice wartości wychodów oraz zawartości barytu w koncentratach wynosiły odpowiednio ok. 20% oraz ok. 14%. Negatywny wpływ depresora na wartości wychodów oraz zawartości barytu w koncentratach zanotowano również w przypadku zastosowania konfiguracji szkła wodnego z dwoma kolektorami, pochodzącymi od tego samego producenta, tj. Flotinoru 7580 oraz Flotinoru 7089. W porównaniu do pierwszego etapu badań wartości wychodów były o kilka procent mniejsze (maksymalnie o ok. 9%), natomiast różnice dotyczące zawartości barytu w koncentratach były wyraźne (kilkanaście procent). Największy ujemny wpływ zastosowania szkła wodnego na zawartość barytu w koncentracie stwierdzono w serii badań związanych z użyciem kolektora Flotinor 7580 (różnica wynosząca 22%).

Współdziałanie szkła wodnego i kolektorów w postaci sulfonianu naftowego oraz kwasu palmitynowego, dla większości testów, wpłynęło na obniżenie zawartości barytu w koncentratach. Porównując rezultaty eksperymentów wykonanych w obu etapach badań, w przypadku sulfonianu naftowego, maksymalne różnice dotyczące ilości barytu dla testów przeprowadzonych w pH 6, pH 7 i pH 8 wynosiły odpowiednio 4%, 9% oraz 14%. Wartości wychodów były bardzo zbliżone (różnice sięgające ok. 3%). Niewielkie różnice dotyczące wartości wychodów stwierdzono także w przypadku kwasu palmitynowego (wynoszące maksymalnie ok. 7% dla pH 6 oraz ok. 2% dla pH 7 i pH 8). Dla pH 6 i pH 8 zanotowano negatywny wpływ zastosowanego depresora na zawartość barytu w koncentracie (różnice wynoszące maksymalnie ok. 7%), natomiast dla pH 7 większe dawki szkła wodnego umożliwiły osiągnięcie nieco lepszych rezultatów dotyczących zawartości barytu w koncentratach (o ok. 4%).

W przypadku pozostałych czterech kolektorów (Petronate L, CustoFloat 5919, Lupromin FPB 715 oraz Lupromin FPB 252) nie stwierdzono, aby stopniowe zwiększanie ilości depresora lub wartości pH miało wpływ na większe zawartości barytu w koncentratach.

Tabela 20. Flotacja barytu – wartości wychodów koncentratów, zawartości barytu w koncentratach oraz wartości uzysków osiągniętych w wyniku użycia odpowiednich kolektorów z depresorem w postaci szkła wodnego

Dawka depresora [g/t]	Wychód (konc.) [%]	Zawartość barytu (konc.) [%]	Uzysk [%]	Wychód (konc.) [%]	Zawartość barytu (konc.) [%]	Uzysk [%]	Wychód (konc.) [%]	Zawartość barytu (konc.) [%]	Uzysk [%]
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Odczynnik i dawka: SDS (200 g/t)									
	pH 7			pH 8			pH 9		
brak depresora	23,80	42,72	49,57	20,68	44,25	50,91	26,40	50,66	53,70
100	21,27	52,94	57,36	20,76	55,27	62,77	19,70	43,61	50,57
200	21,72	57,40	60,21	27,84	54,86	69,12	17,39	46,09	48,94
500	26,20	53,56	63,34	18,61	52,94	57,78	16,42	45,09	47,58
1000	17,52	58,64	58,34	16,24	51,02	50,43	16,67	46,19	48,10
2000	20,67	43,61	48,65	15,61	48,57	46,02	17,90	47,69	52,73
Odczynnik i dawka: AeroPromoter 827 (500 g/t)									
	pH 7			pH 8			pH 9		
brak depresora	34,06	49,53	63,35	26,10	53,90	60,93	29,37	50,53	59,84
100	24,15	43,06	56,37	20,94	44,56	52,66	22,45	43,45	54,61
200	16,82	44,93	47,22	16,73	46,69	46,45	17,27	46,34	47,61
500	15,47	48,22	44,43	16,28	46,12	46,08	18,55	45,92	50,41
1000	16,61	44,53	48,54	15,48	45,65	45,74	18,70	45,78	51,21
2000	15,79	41,92	40,64	16,07	40,90	39,00	20,72	40,19	51,57

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Odczynnik i dawka: Petronate L (1000 g/t)									
	pH 6			pH 7			pH 8		
brak depresora	34,01	52,16	64,45	30,73	40,26	56,67	28,89	39,97	53,80
100	24,62	43,96	60,30	17,01	45,83	50,43	17,81	48,39	50,89
200	22,76	48,78	61,01	16,93	46,31	51,63	16,59	45,10	48,86
500	20,72	46,69	58,92	17,84	48,33	54,61	17,01	43,32	47,42
1000	22,96	45,22	59,84	15,62	42,57	45,55	18,41	49,85	51,61
2000	22,97	45,23	49,46	16,55	39,54	39,38	17,48	47,69	47,60
Odczynnik i dawka: Oleinian sodu (2000 g/t)									
	pH 7			pH 8			pH 9		
brak depresora	31,76	49,71	72,13	30,55	48,67	69,78	34,03	48,67	72,92
100	28,08	46,63	65,58	22,93	46,65	58,20	22,97	41,97	54,48
200	28,48	45,38	64,72	21,88	42,76	57,09	24,64	39,05	55,42
500	30,48	52,18	72,08	21,42	44,80	55,44	24,14	40,02	53,41
1000	32,33	55,89	76,14	33,52	51,82	74,86	32,04	50,72	74,54
2000	31,16	56,12	76,73	32,69	53,76	77,38	31,68	54,10	75,55
Odczynnik i dawka: CustoFloat 5919 (500 g/t)									
	pH 8			pH 9			pH 10		
brak depresora	17,62	35,73	40,14	21,33	32,65	43,25	18,58	48,69	50,44
100	21,72	31,89	42,49	24,35	29,32	40,24	29,19	33,86	54,54
200	25,77	29,61	45,60	23,42	26,33	37,18	26,49	37,93	56,73
500	24,72	29,90	48,34	29,81	30,53	48,96	28,23	37,76	59,28
1000	22,90	33,54	47,32	31,50	31,06	50,62	23,46	34,97	50,20
2000	23,31	30,75	44,84	32,71	28,01	49,10	20,41	33,22	43,51

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Odczynnik i dawka: Custo Float B 108 (1000 g/t)									
	pH 8			pH 9			pH 10		
brak depresora	34,87	42,84	65,29	33,83	48,22	69,87	37,16	41,12	66,75
100	32,73	46,69	67,27	28,68	52,35	71,43	34,42	46,82	68,13
200	31,96	48,91	69,11	30,53	50,82	70,37	31,39	48,90	69,99
500	34,72	47,71	69,88	28,48	53,06	72,46	32,76	45,99	71,31
1000	32,91	51,75	71,95	27,83	53,57	72,97	34,49	48,47	68,66
2000	33,72	50,05	71,44	29,25	52,64	71,48	32,17	47,62	67,98
Odczynnik i dawka: Lupromin FPB 715 (500 g/t)									
	pH 8			pH 9			pH 10		
brak depresora	23,73	34,05	46,45	23,40	31,06	47,20	21,89	36,16	49,91
100	28,95	25,34	40,69	32,09	34,42	54,27	26,91	37,82	56,38
200	24,67	25,24	34,55	36,47	38,23	60,55	28,61	45,04	64,86
500	32,90	26,28	45,70	38,10	42,43	66,84	22,50	40,73	57,45
1000	33,41	27,04	47,78	28,08	36,16	52,44	19,16	36,16	42,13
2000	30,50	28,50	53,12	28,45	35,31	51,26	17,85	32,74	36,42
Odczynnik i dawka: Lupromin FPB 252 (500 g/t)									
	pH 8			pH 9			pH 10		
brak depresora	38,01	34,27	60,05	33,01	43,05	61,13	24,33	49,25	57,80
100	36,01	41,75	68,85	34,08	43,35	66,17	30,54	46,60	65,09
200	37,16	44,92	70,58	33,02	47,30	69,31	32,11	48,86	69,37
500	38,23	48,91	74,79	33,72	48,35	72,35	31,23	51,04	70,32
1000	35,81	43,25	66,27	32,87	42,91	62,22	27,88	44,39	56,31
2000	34,76	39,18	61,73	31,94	43,84	61,42	24,56	40,89	49,03

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Odczynnik i dawka: Flotinor 7580 (500 g/t)									
	pH 8			pH 9			pH 10		
brak depresora	22,90	63,81	67,28	25,64	52,98	60,85	24,76	53,83	63,15
100	20,75	44,83	50,04	21,93	42,35	46,03	21,59	43,25	45,47
200	19,61	48,32	55,67	19,75	48,37	47,45	22,72	45,99	51,95
500	19,05	50,27	57,22	21,09	48,83	52,87	20,80	47,54	50,84
1000	20,53	47,71	56,18	19,78	50,70	54,17	19,91	49,56	51,70
2000	21,61	41,07	46,05	20,59	43,32	46,31	17,45	40,83	39,27
Odczynnik i dawka: Flotinor 7089 (1000 g/t)									
	pH 8			pH 9			pH 10		
brak depresora	27,48	57,31	67,85	26,06	57,01	66,47	28,08	53,68	66,81
100	25,47	41,51	51,04	23,43	45,60	54,32	20,42	48,40	53,89
200	24,56	42,59	51,10	22,42	48,73	57,57	21,22	51,80	62,85
500	26,97	44,13	56,26	20,71	49,41	56,59	22,05	51,96	64,83
1000	23,77	41,80	49,24	23,19	45,53	51,66	20,66	48,93	57,09
2000	22,81	41,55	48,05	20,30	42,48	49,57	19,77	44,49	48,86

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Odczynnik i dawka: Sulfonian naftowy (200 g/t)									
	pH 6			pH 7			pH 8		
brak depresora	23,30	36,96	48,50	21,93	47,35	55,78	17,95	57,74	57,54
100	23,12	35,48	45,38	21,25	46,14	51,67	19,07	45,68	50,03
200	22,65	36,55	46,56	24,44	44,29	53,91	20,32	47,03	54,03
500	22,54	32,82	39,89	22,38	42,77	49,40	18,68	43,50	47,28
1000	21,30	32,36	37,43	21,45	40,82	46,37	19,30	42,45	46,82
2000	20,55	32,65	37,07	19,08	38,71	41,07	19,39	43,03	47,19
Odczynnik i dawka: Kwas palmitynowy (200 g/t)									
	pH 6			pH 7			pH 8		
brak depresora	21,10	58,98	60,40	20,26	49,87	56,31	19,46	50,19	54,56
100	24,96	50,39	62,17	22,78	44,95	55,08	20,93	36,62	48,00
200	28,26	50,24	62,46	21,64	45,89	49,38	21,73	38,01	47,82
500	26,87	44,01	58,05	20,14	48,42	52,78	19,61	37,42	45,05
1000	28,34	50,90	69,97	20,61	51,41	57,47	21,48	44,29	53,36
2000	28,03	51,06	70,85	19,05	53,10	60,50	19,14	43,88	50,34

Na rysunkach 34-45 zaprezentowano maksymalne wartości uzysków będących rezultatem zastosowania w drugim etapie badań flotacji bezpośredniej odpowiedniej dawki depresora oraz wartości pH. Dla porównania każda seria badań, dla poszczególnych wartości pH, przedstawia maksymalną wartość uzysku osiągniętą w etapie pierwszym.

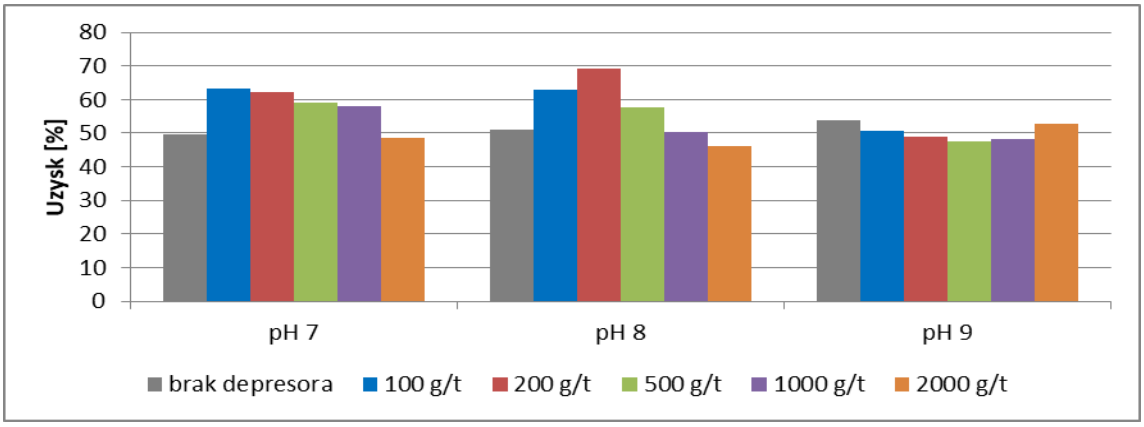
Na podstawie analizy wykresów stwierdzono, że tylko w przypadku kolektora CustoFloat B108 zastosowanie szkła wodnego, dla wszystkich dawek wykorzystanego depresora, umożliwiło osiągnięcie większych wartości uzysków w porównaniu do rezultatów osiągniętych w etapie pierwszym. Różnice pomiędzy wartościami z obu etapów badań mieściły się w zakresie od 3 do 6% (rys. 39).

W przypadku kolektorów Custo Float 5919, Lupromin FPB 715 oraz Lupromin FPB 252 stwierdzono, że wartości uzysków w drugim etapie badań są większe od uzysków z etapu pierwszego niemal dla wszystkich wariantów dawek depresora oraz wartości pH. Dla pierwszego z wymienionych kolektorów powyższej zależności nie stwierdzono jedynie dla dawki depresora wynoszącej 100 g/t i pH 8 oraz w przypadku pH 9 dla dawek 100 g/t oraz 200 g/t (rys. 38), dla drugiego kolektora mniejsze uzyski stwierdzono dla mniejszych dawek depresora (100 g/t, 200 g/t oraz 500 g/t) w pH 8 oraz dużych dawek szkła wodnego (1000 g/t, 2000 g/t) w pH 10 (rys. 40), natomiast dla trzeciego z wymienionych kolektorów opisywanej zależności nie stwierdzono w przypadku dużych dawek depresora (1000 g/t oraz 2000 g/t) i pH 10 (rys. 41). Największe różnice pomiędzy maksymalnymi wartościami uzysku osiągniętymi w drugim etapie badań, w porównaniu do wartości z etapu pierwszego, dla kolektora Custo Float 5919 wynosiły ok. 20% (rys. 38), natomiast dla Luprominu FPB 252 ok. 14% (rys. 41).

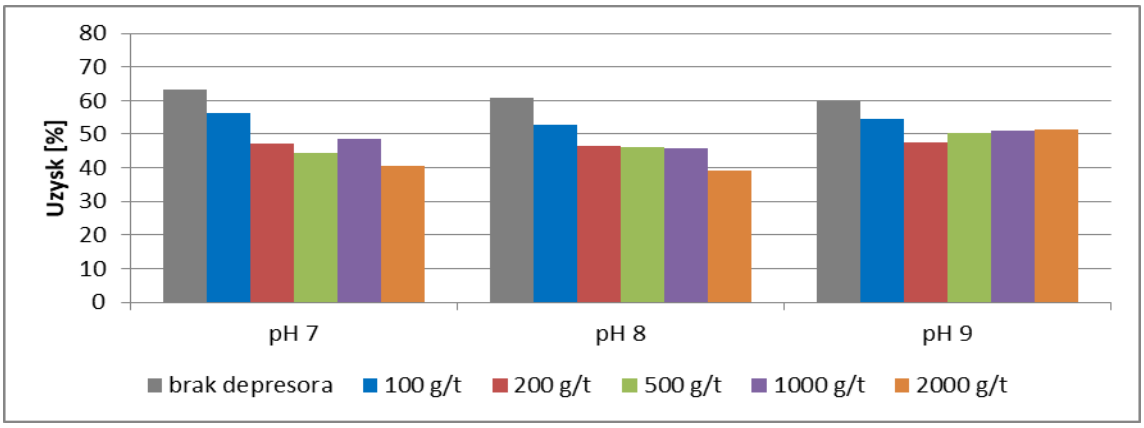
Zastosowanie szkła wodnego z kolektorem SDS umożliwiło w drugim etapie badań zwiększenie lub osiągnięcie prawie identycznych wartości uzysku dla dawek od 100 g/t do 1000 g/t dla pH 7 oraz pH 8 w porównaniu do maksymalnych wartości uzysku z etapu pierwszego (rys. 34).

Duże dawki depresora (1000 g/t oraz 2000 g/t) miały wpływ na zwiększenie uzysków w serii badań związanych z wykorzystaniem oleinianu sodu jako kolektora. Dla pH 7, pH 8 oraz pH 9 różnice pomiędzy maksymalnymi wartościami uzysków osiągniętymi w obu etapach badań były bardzo niewielkie i wynosiły odpowiednio ok. 4%, ok. 7% oraz ok. 3% (rys. 37). Zastosowanie dużych dawek szkła wodnego zwiększyło wartości uzysku także w przypadku wspólnego zastosowania w pH 6 i pH 7 depresora oraz kolektora w postaci kwasu palmitynowego. Dla pH 6 oraz pH 7 wartości uzysków przy zastosowaniu szkła wodnego w ilości 2000 g/t były większe od wartości uzysków osiągniętych bez depresora odpowiednio o ok. 10% oraz ok. 4% (rys. 45).

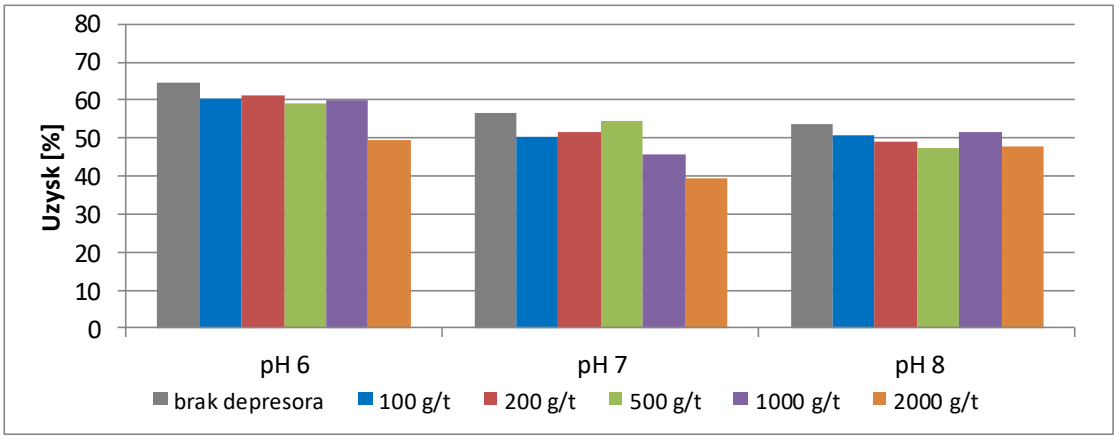
Zastosowanie szkła wodnego w konfiguracji z pięcioma pozostałymi kolektorami, bez względu na wartość pH środowiska procesu lub dawkę depresora, nie wpłynęło na poprawę wartości uzysku (rys. 35, 36, 42, 43 i 44). Maksymalne różnice pomiędzy wartościami uzysku z etapu pierwszego oraz eksperymentów przeprowadzonych w etapie drugim, dla kolektorów AeroPromoter 827, Petronate L, Flotinor 7580, Flotinor 7089 oraz sulfonianu naftowego, wynosiły odpowiednio ok. 23%, 17%, 24%, 19% oraz 14%.



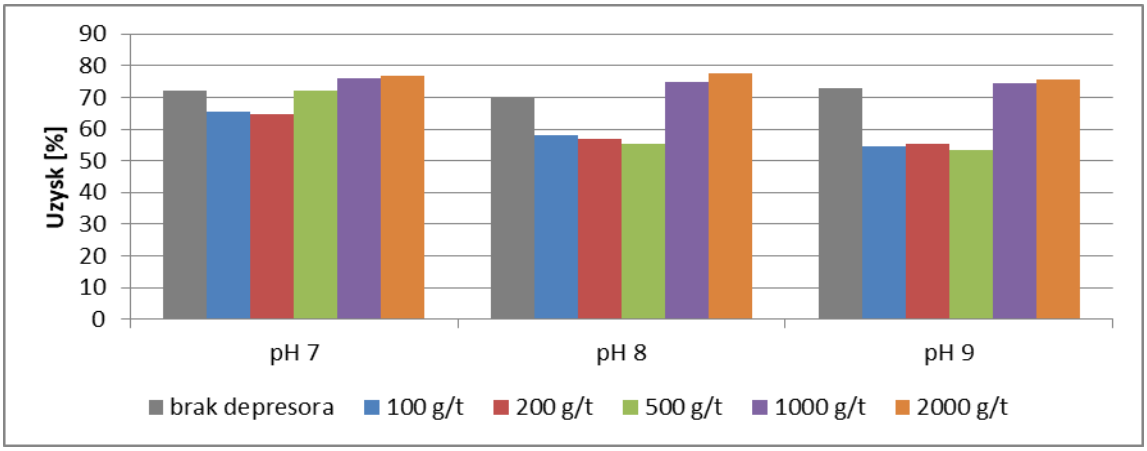
Rysunek 34. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora SDS w funkcji dawki depresora i wartości pH



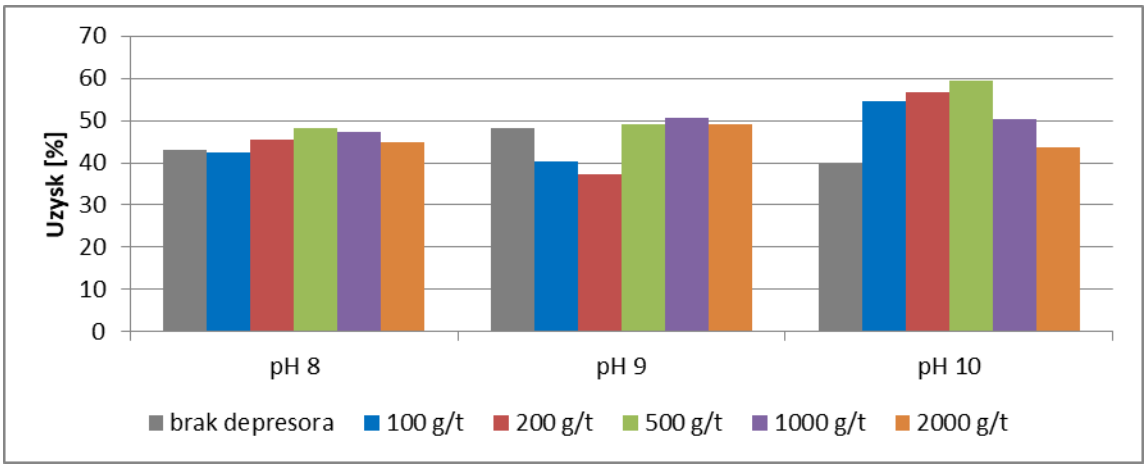
Rysunek 35. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora AeroPromoter 827 w funkcji dawki depresora i wartości pH



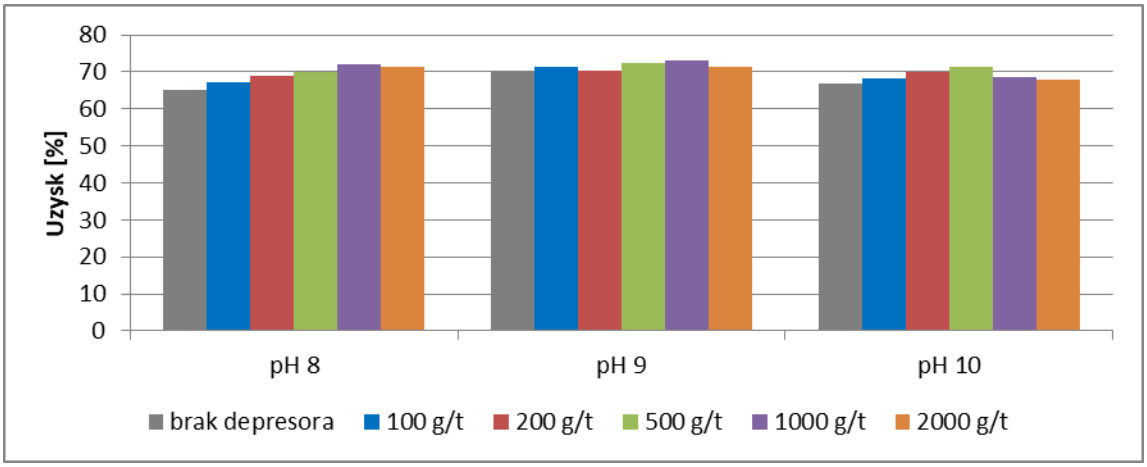
Rysunek 36. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Petronate L w funkcji dawki depresora i wartości pH



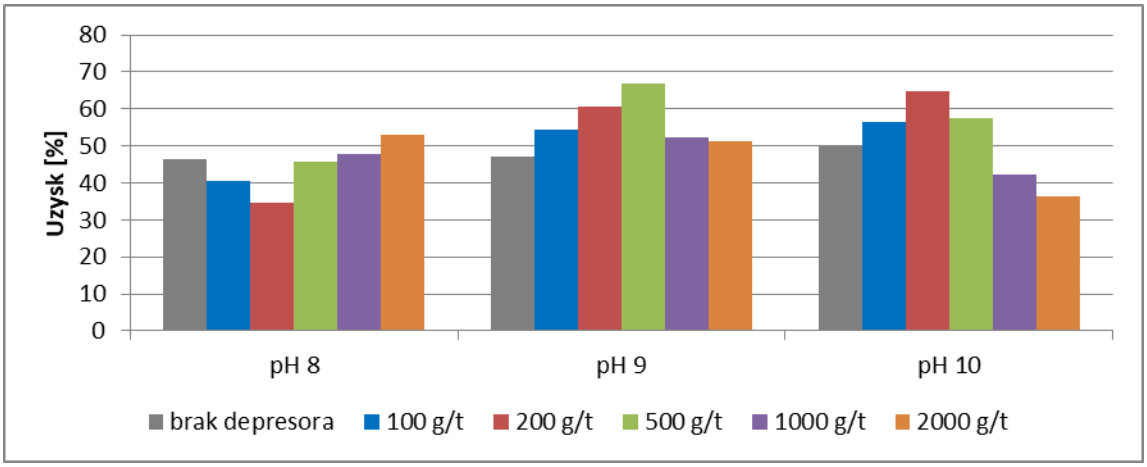
Rysunek 37 . Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora w postaci oleinianu sodu w funkcji dawki depresora i wartości pH



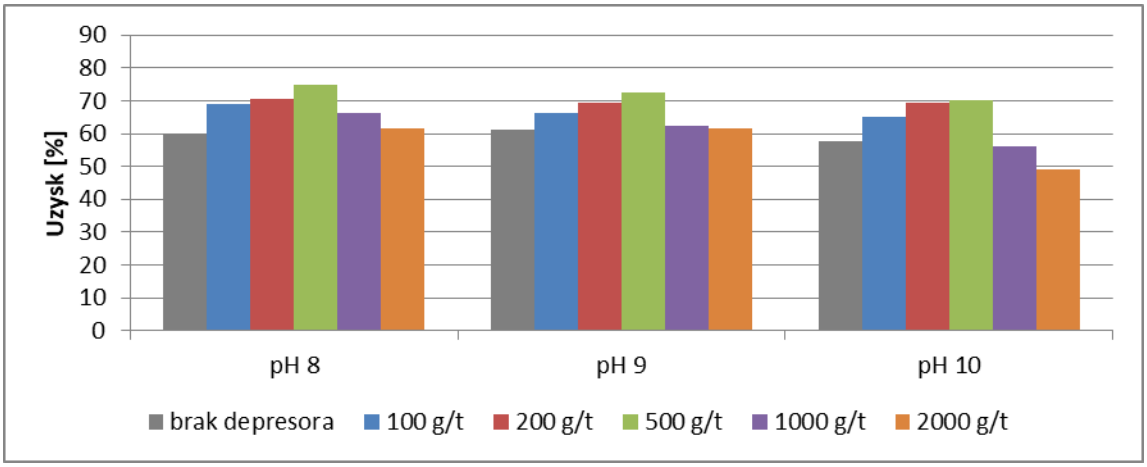
Rysunek 38. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Custo Float 5919 w funkcji dawki depresora i wartości pH



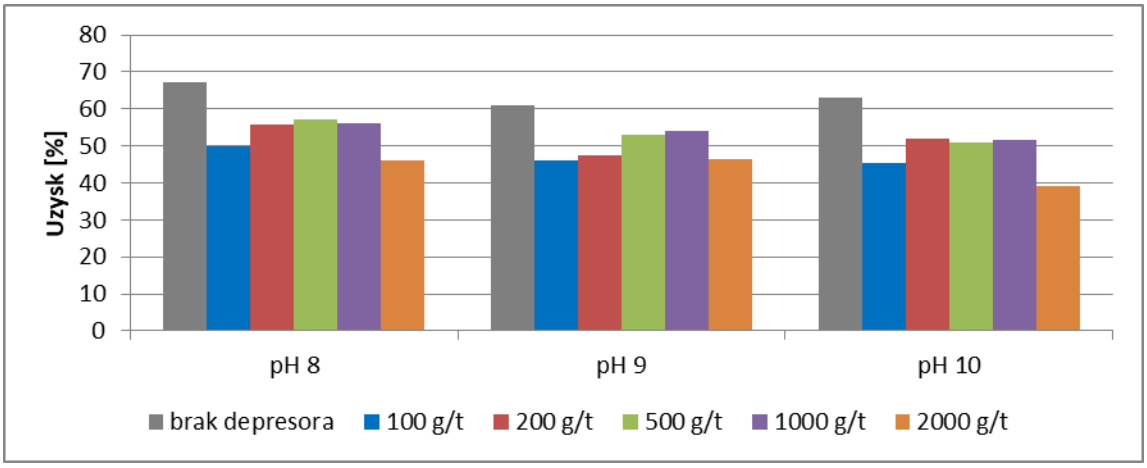
Rysunek 39. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Custo Float B108 w funkcji dawki depresora i wartości pH



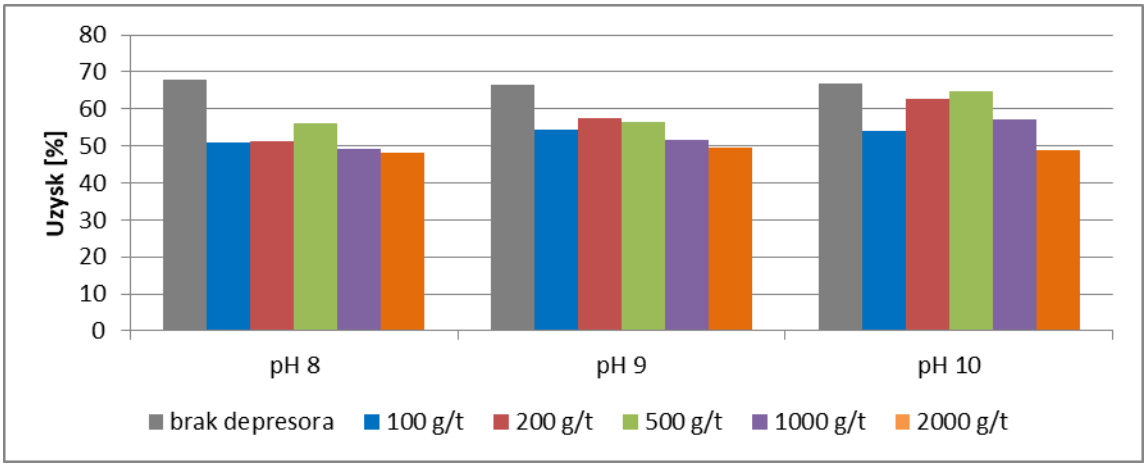
Rysunek 40. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Lupromin 715 w funkcji dawki depresora i wartości pH



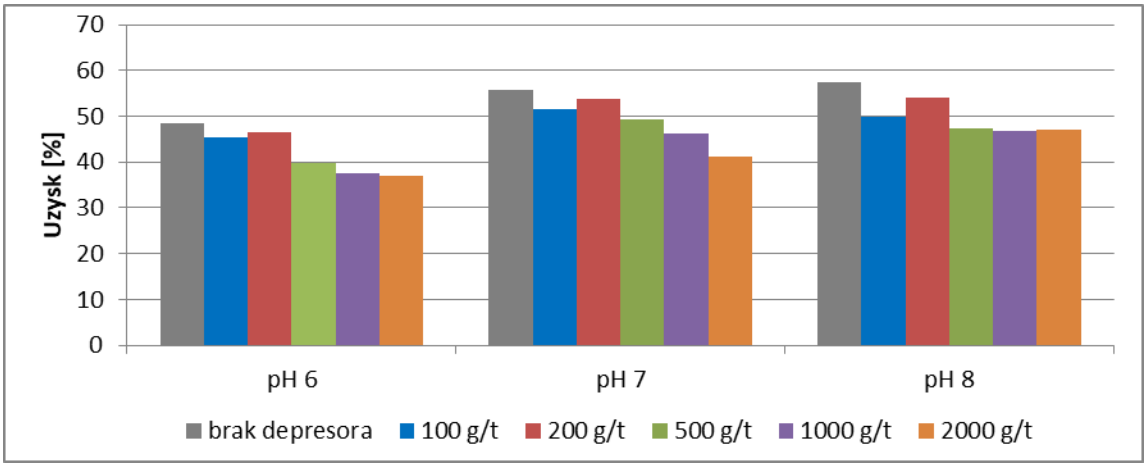
Rysunek 41. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Lupromin FPB 252 w funkcji dawki depresora i wartości pH



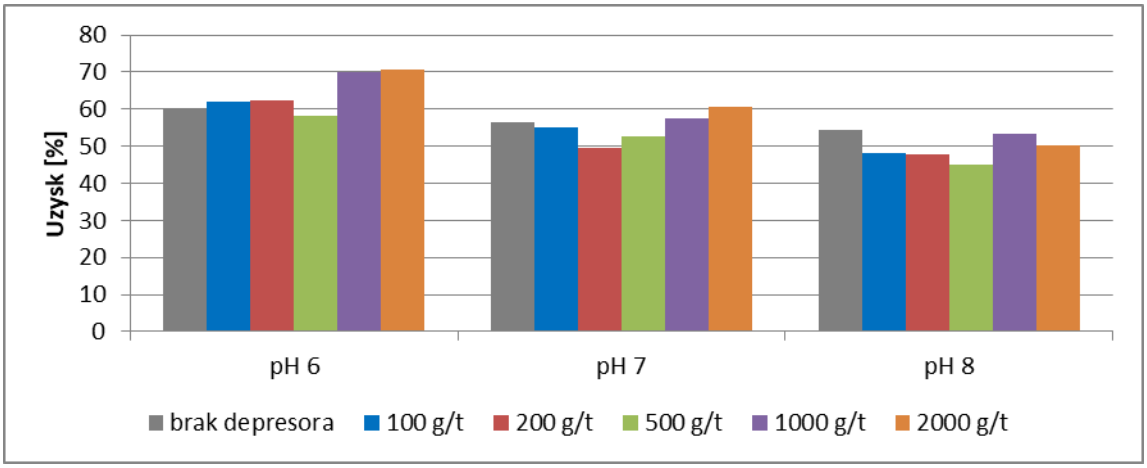
Rysunek 42. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Flotinor 7580 w funkcji dawki depresora i wartości pH



Rysunek 43. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora Flotinor 7089 w funkcji dawki depresora i wartości pH



Rysunek 44. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora w postaci sulfonianu naftowego w funkcji dawki depresora i wartości pH



Rysunek 45. Uzyski barytu przy zastosowaniu kolektora w postaci kwasu palmitynowego w funkcji dawki depresora i wartości pH

4.3 Testy flotacji – flotacja odwrócona

Wzbogacanie rud można prowadzić również metodą tzw. flotacji odwróconej. Zastosowanie odpowiednich odczynników chemicznych umożliwia separację składnika użytecznego poprzez flotację minerałów płonnych przy jednoczesnej koncentracji pożądanego składnika w odpadzie. Testy flotacji odwróconej przeprowadzono w związku z osiągnięciem w wyniku flotacji bezpośredniej stosunkowo niewielkich uzysków koncentratów barytu. Pomimo zawartości barytu w koncentratach mieszczących się w zakresie 40-60%, małe wartości uzysków wynikały z małych wychodów koncentratów.

Głównym minerałem płonnym w osadzie jest kwarc o zawartości przekraczającej 40%. Otrzymanie koncentratów o dużej zawartości kwarcu jest możliwe dzięki zastosowaniu kolektorów kationowych. w związku z tym wykorzystano 5 odczynników chemicznych: Armoflote 17 (Bhaskar Raju i in. 2005), Armoflote 18 (odczynnik pozyskany bezpośrednio od producenta), Armac T (Jing i in. 2020), dodecyloaminę (DDA) (Bulatovic 2017) oraz Liquid B-50 (Bhaskar Raju i in. 2005). Techniczne aspekty prowadzenia procesu (czas mieszania, czas zbierania produktu) nie uległy zmianie. Testy flotacji odwróconej dla wszystkich kolektorów prowadzono w 5 dawkach: 200 g/t, 400 g/t, 600 g/t, 800 g/t oraz 1000 g/t. Dla wszystkich wykorzystanych odczynników zastosowano ten sam zakres zmian pH środowiska procesu – od 7 do 9.

Wychody koncentratów kwarcu mieściły się w zakresie 31-50%, w związku z tym o stosunkowo wysokich wartościach uzysków koncentratów minerałów płonnych (kwarcu) decydowały zawartości kwarcu w koncentratach (tab. 21).

Minimalne zawartości kwarcu w koncentratach mieściły się w zakresie od 40% (kolektor DDA) do 58% (kolektor Armoflote 17), natomiast maksymalne zawartości kwarcu w koncentratach wahały się od 68% (kolektor Armac T) do 86% (kolektor Armoflote 18).

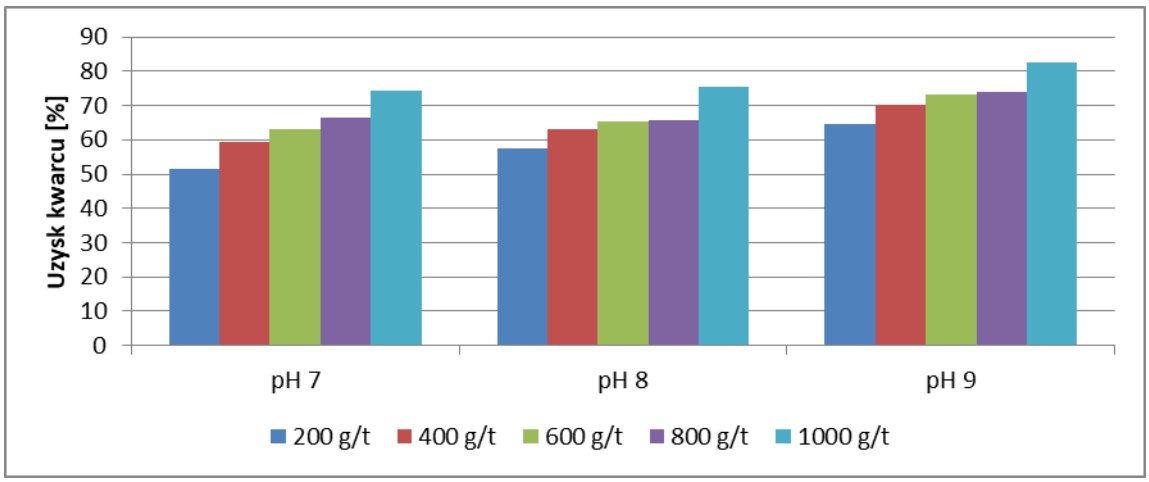
Na podstawie wszystkich przeprowadzonych w ramach flotacji odwróconej eksperymentów stwierdzono, że wartości uzysków koncentratów kwarcu mieściły się w zakresie 31-83% (tab. 21). W przypadku kolektorów Armoflote 17 i Armoflote 18 zwiększanie dawek odczynnika oraz wartości pH sprzyjały osiąganiu największych wartości uzysków – wartości tego parametru wynoszące odpowiednio ok. 83% oraz ok. 81% otrzymano przy dawce odczynnika 1000 g/t i pH 9 (rys. 46, 47).

Największe wartości uzysku dla kolektorów Armac T (rys. 48) oraz DDA (rys. 49) otrzymano w wyniku zastosowania dawek wynoszących 1000 g/t. Ponadto korzystniejsze dla efektywności procesu, w przypadku w/w odczynników, było prowadzenie procesu w środowisku obojętnym (pH 7).

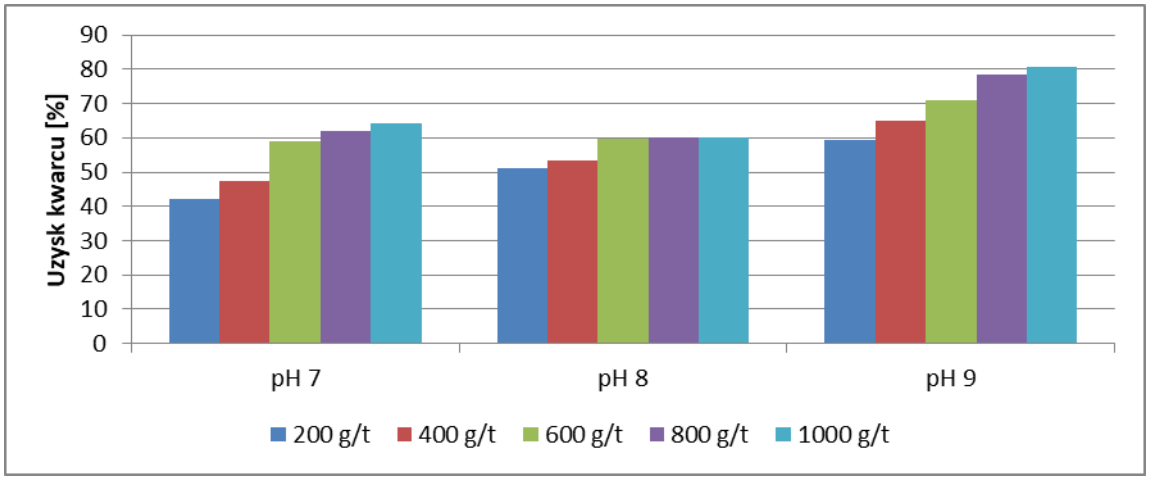
Koncentraty kwarcu, które charakteryzowały się uzyskami o wartościach wynoszących ok. 70%, otrzymano stosując kolektor Liquid B-50 w dawce 400 g/t (pH 8) lub 200 g/t (pH 9). Eksperymenty z wykorzystaniem w/w kolektora w środowisku obojętnym charakteryzowały się

znacznie mniejszymi wartościami uzysków, w porównaniu do testów przeprowadzonych w środowisku zasadowym (rys. 50).

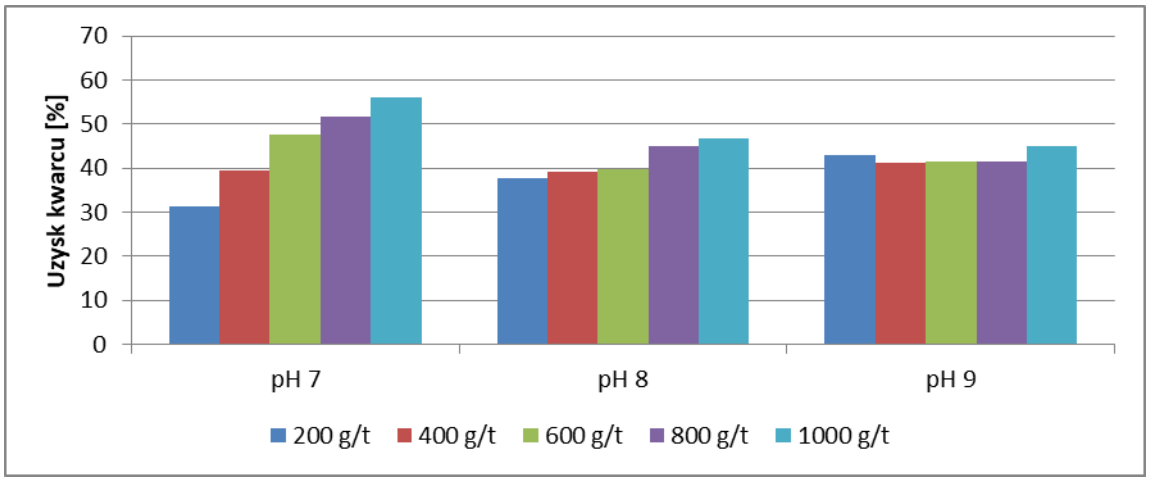
Na podstawie rezultatów testów flotacji odwróconej stwierdzono, że większa dawka kolektora oraz większa wartość pH miały wpływ na zmniejszenie w koncentratach kwarcu zawartości barytu. Jednocześnie w/w czynniki umożliwiły osiągnięcie w odpadach większych zawartości barytu oraz większych wartości uzysków barytu. Przedstawione zależności są słuszne dla 4 kolektorów: Armoflote 17, Armoflote 18, Armac T oraz DDA.



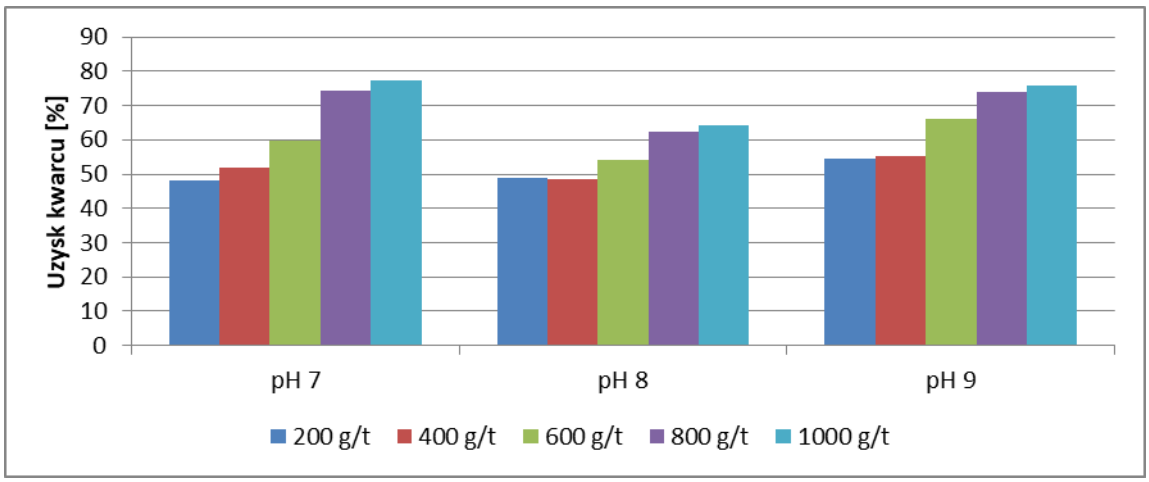
Rysunek 46. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora Armoflote 17 w funkcji jego dawki i pH



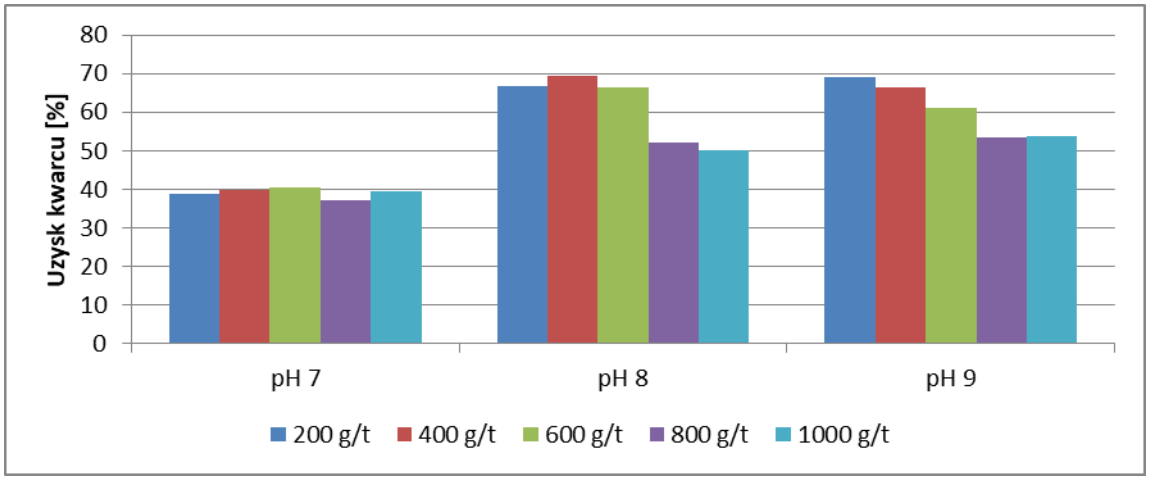
Rysunek 47. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora Armoflote 18 w funkcji jego dawki i pH



Rysunek 48. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora Armac T w funkcji jego dawki i pH



Rysunek 49. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora DDA w funkcji jego dawki i pH



Rysunek 50. Uzyski kwarcu przy zastosowaniu kolektora Liquid B-50 w funkcji jego dawki i pH

Zastosowanie odpowiedniej konfiguracji dawek kolektora oraz wartości pH miało wpływ na otrzymanie koncentratów kwarcu o małej zawartości barytu nieprzekraczającej 10%. Najmniejsze zawartości barytu w koncentratach otrzymano z zastosowaniem kolektorów Armoflote 17 (1000 g/t, pH 9), Armoflote 18 (1000 g/t, pH 9) oraz Liquid B-50 (200 g/t, pH 9) i wynosiły one odpowiednio ok. 4,5%, nieco ponad 5% i ok. 6% (tab. 1, 2 i 3 Załącznika). Maksymalne zawartości barytu w koncentratach kwarcu nie przekroczyły 27% (tab. 21), natomiast większość koncentratów kwarcu charakteryzowała się zawartością barytu mieszczącą się w zakresie 10-20% (tab. 1, 2 i 3 Załącznika)

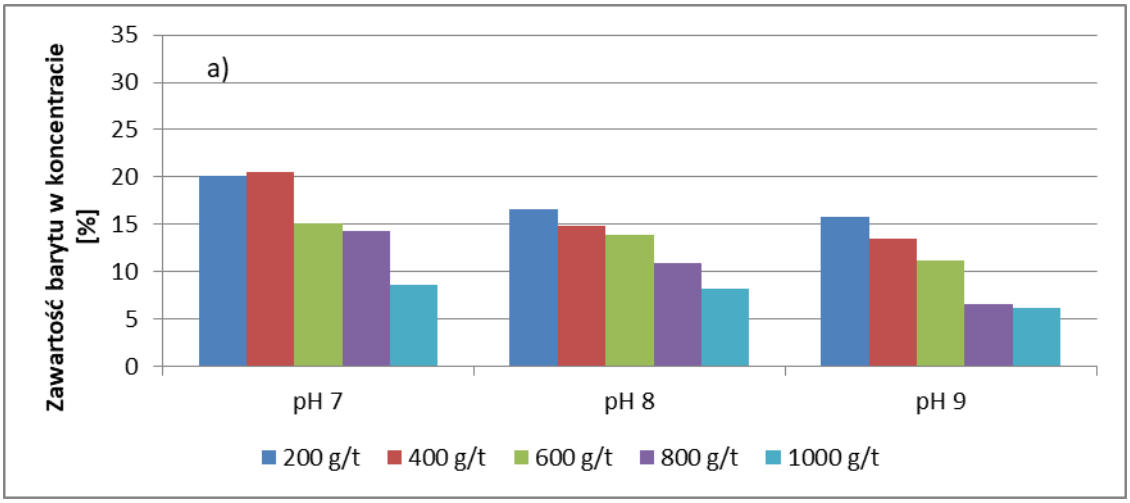
Maksymalne zawartości barytu w odpadach, wynikające z wykorzystania kolektorów Armoflote 17, Armoflote 18, Armac T oraz DDA, wynosiły odpowiednio ok. 50%, ok. 45%, ok. 36% oraz nieco ponad 40% (rys. 51b, 52b, 53b oraz 54b). Odpady charakteryzowały się wysokimi wartościami wychodów (tab. 1, 2, 3, 4 Załącznika) oraz stosunkowo dużymi zawartościami barytu, dlatego największe wartości uzysków barytu w odpadach przekraczały 80%.

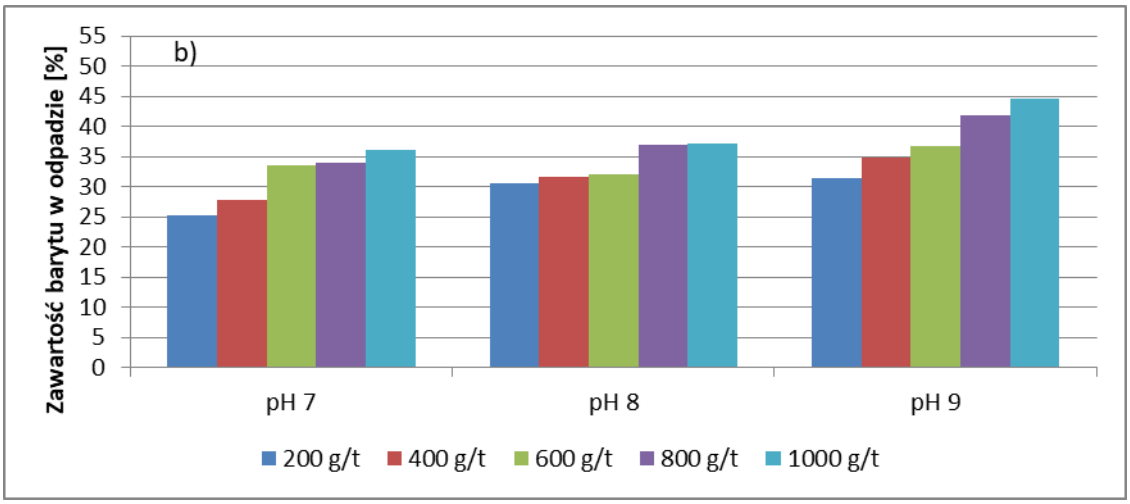
Maksymalne wartości uzysków barytu w odpadach otrzymanych w wyniku wykorzystania do badań kolektorów Armac T oraz DDA wynosiły odpowiednio ok. 90% oraz ok. 84% (rys. 53c, 54c). w przypadku kolektorów Armoflote 17 oraz Armoflote 18 wartości uzysków barytu w odpadach wynosiły odpowiednio ok. 94% oraz ok. 91% (rys. 51c, 52c).

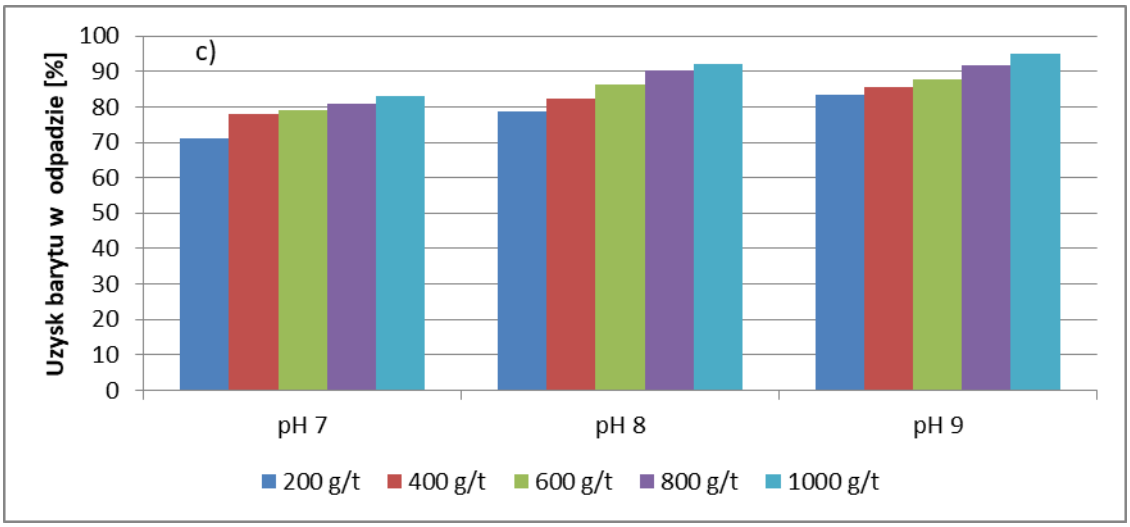
W odróżnieniu od czterech przedstawionych powyżej kolektorów kwarcu, w przypadku odczynnika Liquid B-50 najwyższe wartości uzysku barytu w odpadach osiągnięto poprzez dodanie do nadawy małej dawki kolektora (200 g/t). Analogicznie do pozostałych czterech kolektorów największe wartości uzysków barytu otrzymano w środowisku zasadowym (pH 9). Ponadto zastosowanie dawki 200 g/t kolektora Liquid B-50 umożliwiło osiągnięcie najmniejszej, w obrębie serii badań związanych z w/w odczynnikiem, zawartości barytu w koncentracie kwarcu wynoszącej ok. 6% (rys. 55a) oraz maksymalnej, dla tego kolektora, zawartości barytu w odpadzie wynoszącej ok. 44% (rys. 55b).

Tabela 21. Zbiorcze zestawienie zakresów wartości badanych w parametrów otrzymanych w wyniku przeprowadzenia testów flotacji odwróconej

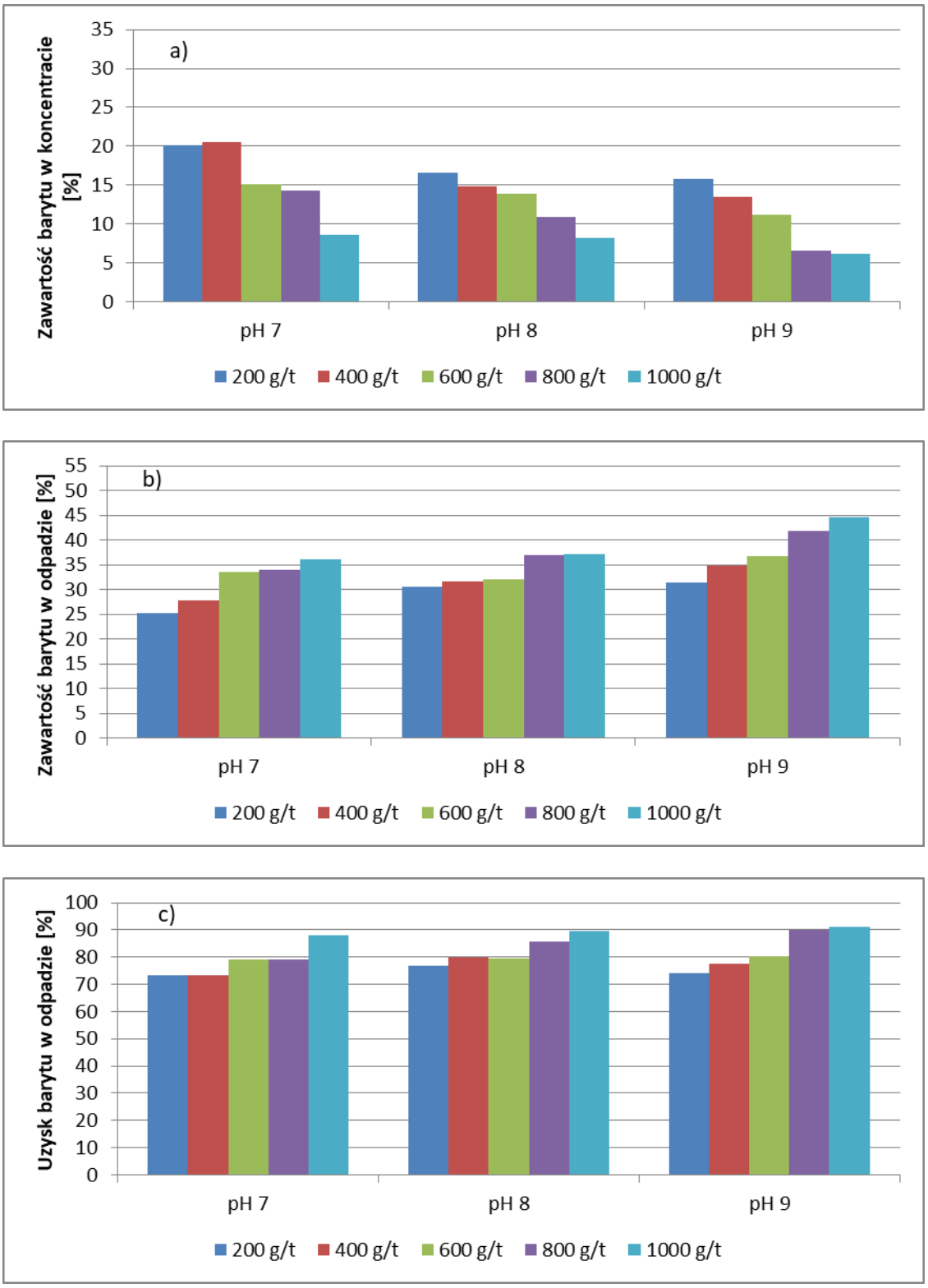
Kolektor kwarcu	Wychód (konc.) [%]	Zawartość kwarcu (konc.) [%]	Zawartość barytu (konc.) [%]	Uzysk kwarcu (konc.) [%]	Wychód (odpad) [%]	Zawartość kwarcu (odpad) [%]	Zawartość barytu (odpad) [%]	Uzysk barytu (odpad) [%]
Armoflote 17	35-40	58-83	5-21	51-83	59-64	11-31	28-50	71-94
Armoflote 18	31-44	55-86	6-20	42-81	55-68	17-35	25-44	73-91
Armac T	23-32	49-68	12-24	31-56	68-77	27-38	22-37	71-89
DDA	40-50	40-76	10-27	49-77	50-60	15-36	26-41	54-84
Liquid B-50	31-38	45-80	6-27	37-69	61-69	19-41	29-44	65-92



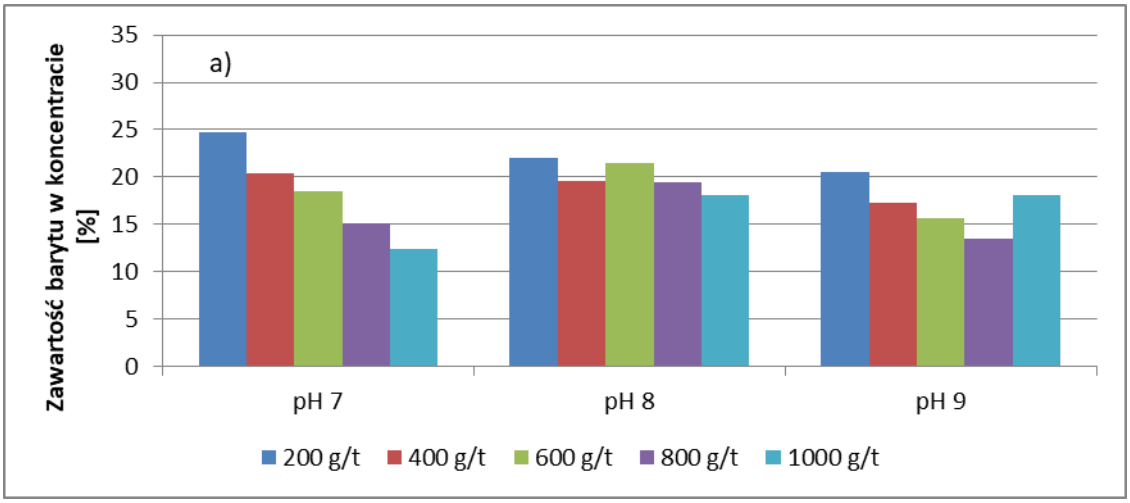


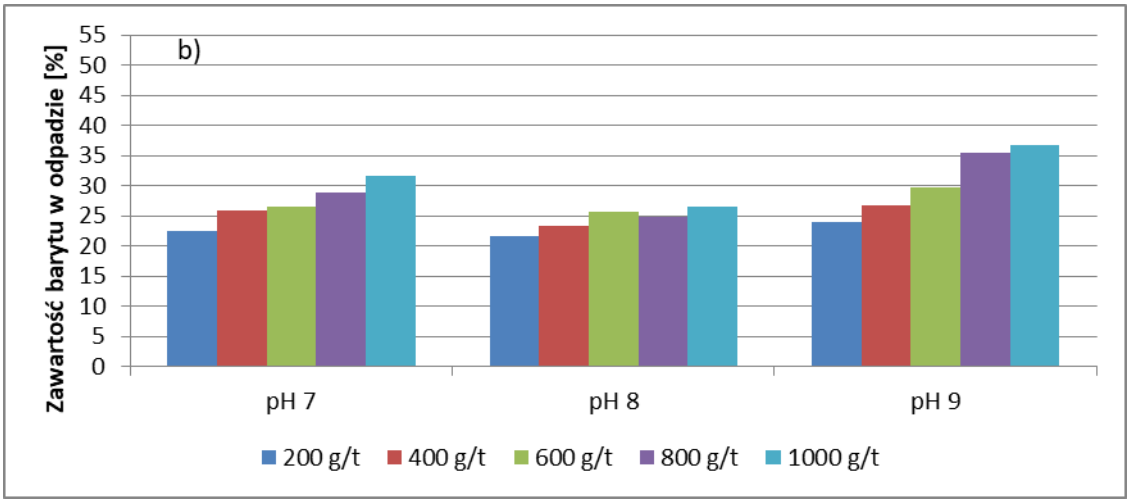


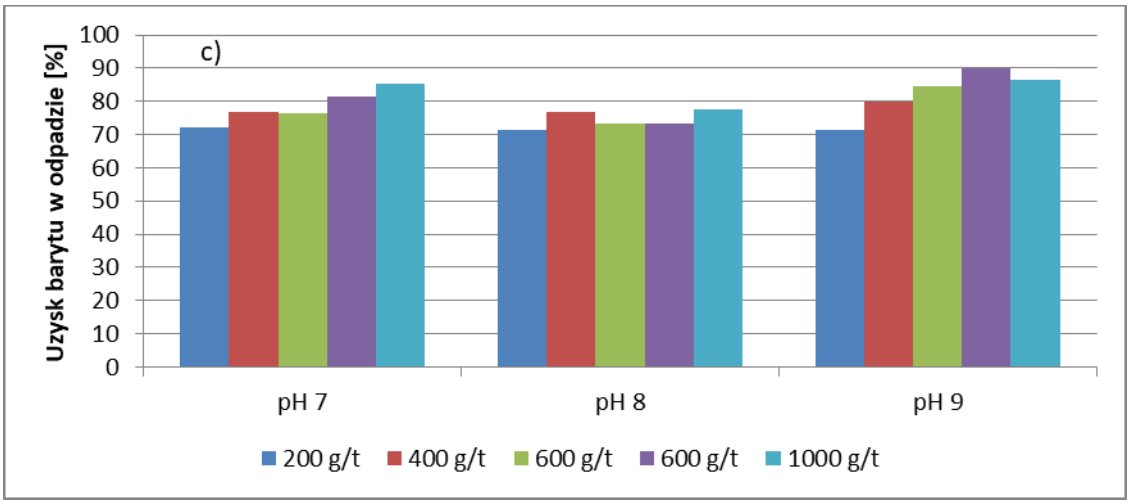
Rysunek 51. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor Armoflote 17



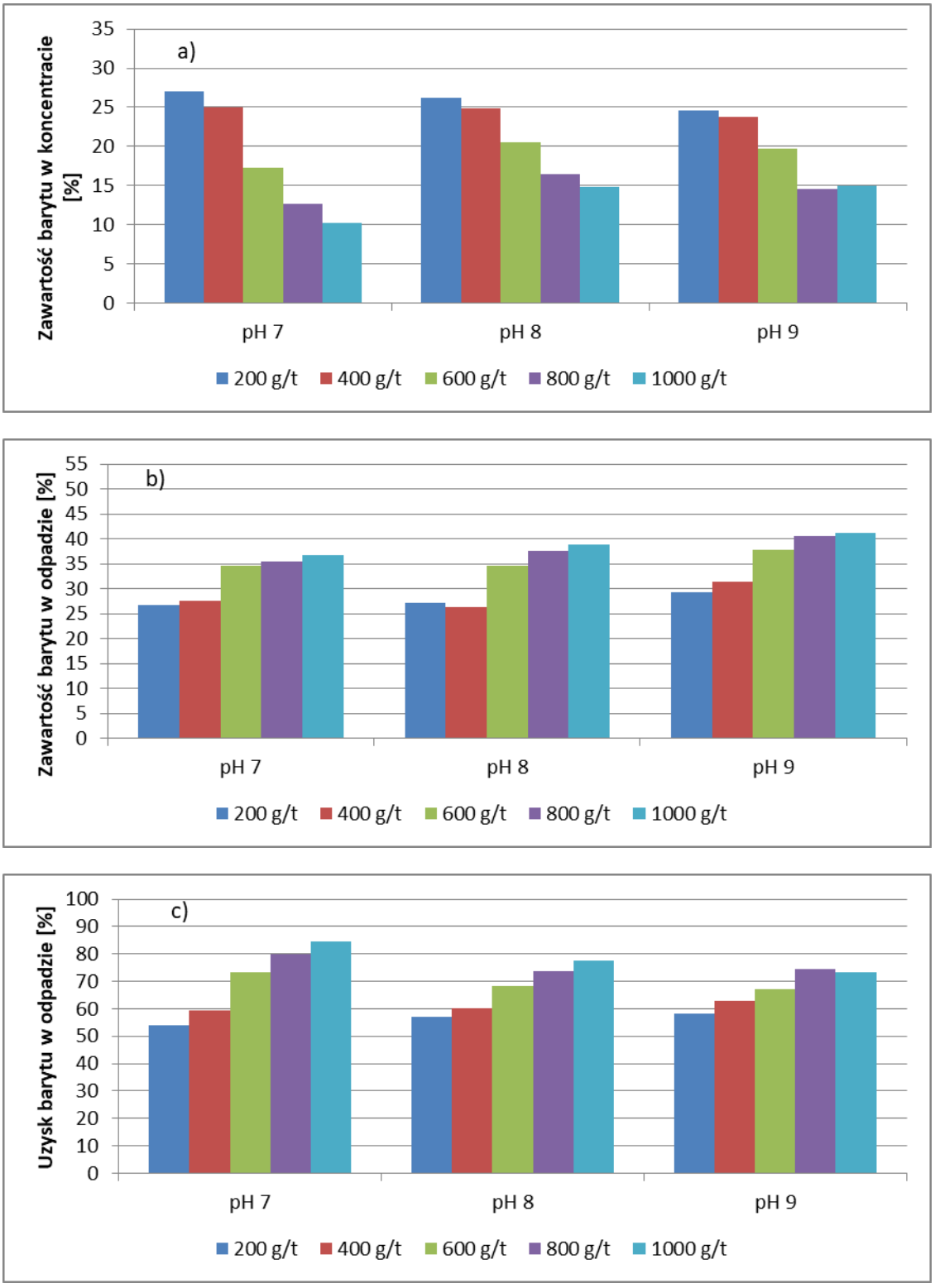
Rysunek 52. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor Armoflote 18



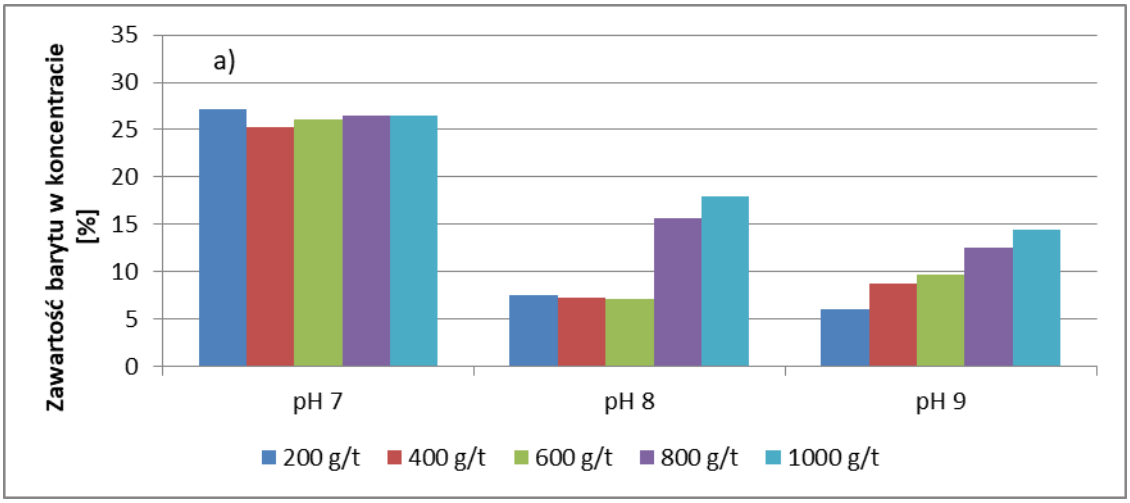


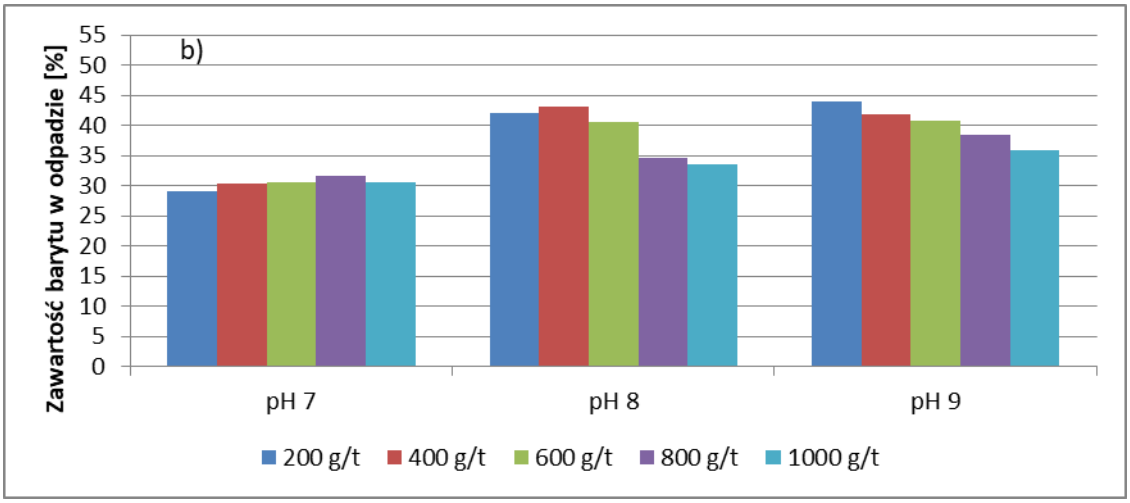


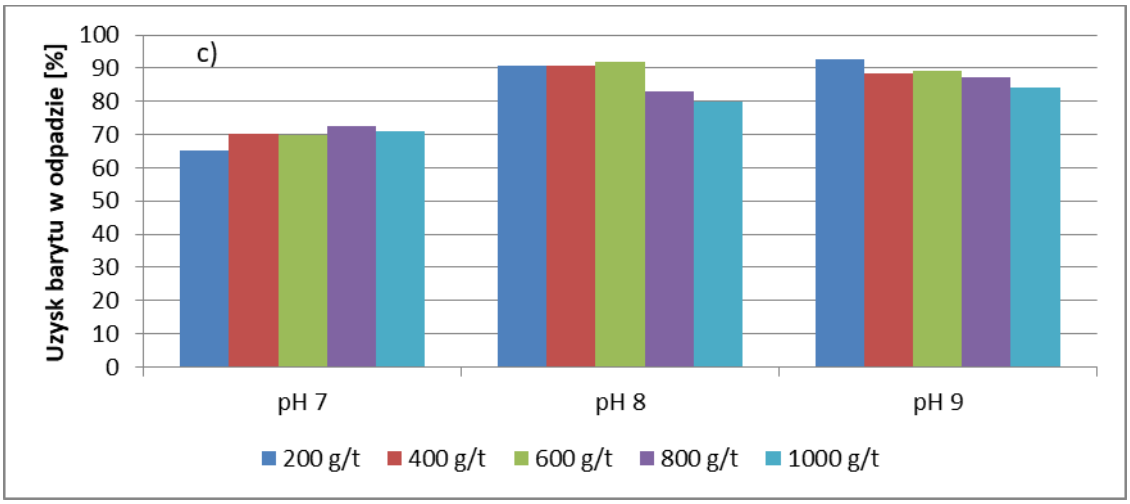
Rysunek 53. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor Armac T



Rysunek 54. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor dodecyloamina (DDA)







Rysunek 55. Wartości: a) zawartości barytu w koncentracie, b) zawartości barytu w odpadzie, c) uzysków barytu w odpadzie w wyniku zastosowania kolektora do flotacji kwarcu – kolektor Liquid B-50

4.4. Zastosowanie flotacji czyszczących

4.4.1. Flotacja czyszcząca koncentratów barytu

Większe wartości uzysku składnika użytecznego można zwiększyć przeprowadzając tzw. flotację czyszczącą (Kecir, Kecir 2015). Flotację czyszczącą można prowadzić na wiele sposobów m. in. poprzez regulację ilości kolektora, depresora, czasu mieszania itp. (Drzymała 2009).

Nadawę do flotacji czyszczących stanowiły połączone koncentraty z flotacji bezpośrednich, obejmujących pierwszy i drugi etap badań, które umożliwiły otrzymanie największych wartości uzysku dla poszczególnych kolektorów (tab. 22).

Tabela 22. Dawki kolektorów i depresorów umożliwiających osiągnięcie najwyższych wartości uzysków w ramach flotacji bezpośrednich (pierwszy i drugi etap badań)

Kolektor	pH	Dawka kolektora [g/t]	Dawka depresora [g/t]	Uzysk [%]
SDS	8	200	200	69,12
AeroPromoter 827	7	500	brak	63,35
Petronate L	6	1000	brak	64,45
Oleinian sodu	8	2000	2000	77,38
CustoFloat 5919	10	500	500	59,28
Custo Float B 108	9	1000	1000	72,97
Lupromin FPB 715	9	500	500	66,84
Lupromin FPB 252	8	500	500	74,79
Flotinor 7580	8	500	brak	67,28
Flotinor 7089	8	1000	brak	67,85
Sulfonian naftowy	8	200	brak	57,54
Kwas palmitynowy	6	200	2000	70,85

Wychody koncentratów otrzymywanych we flotacji bezpośredniej wynosiły ok. 20-30%, tzn. masy koncentratów mieściły się w zakresie 40-60 g. W związku z tym, aby otrzymać nadawę do przeprowadzenia testów flotacji czyszczącej o masie 200 g, konieczne było przeprowadzenie 4-6 testów flotacji bezpośredniej. Czynnik ten miał decydujący wpływ na podjęcie decyzji o przeprowadzeniu flotacji czyszczących dla każdego z odczynników tylko w dwóch wariantach.

Wariant pierwszy obejmował zastosowanie tych samych odczynników i wartości pH, dzięki którym we flotacjach bezpośrednich otrzymano największe uzyski dla poszczególnych kolektorów.

W drugim wariancie flotację czyszczącą prowadzono z wykorzystaniem połowy dawki kolektora. Jeżeli o efektywności procesu decydowało wspólne wykorzystanie kolektora

i depresora, testy prowadzono wykorzystując tę samą ilość kolektora i połowę dawki depresora, w porównaniu do dawek odczynników w wariancie pierwszym.

W ramach flotacji czyszczącej zachowano założenia stosowane we flotacji bezpośredniej dotyczące innych czynników mogących mieć wpływ na efektywność procesu.

Na podstawie przeprowadzonej analizy wyników badań stwierdzono, że w wariancie pierwszym zastosowanie tych samych dawek odczynników jak we flotacji bezpośredniej, pozwala na otrzymanie nieco większych, maksymalnie o ok. 6%, wartości uzysku (tab. 23). Ze względu na to, że wartości wychodów były bardzo zbliżone do otrzymanych we flotacji bezpośredniej, na zmiany wartości uzysków miały wpływ większe, maksymalnie o ok. 8%, zawartości barytu w koncentratach.

W drugim wariancie, analogicznie do wariantu pierwszego, o zmianach wartości uzysku decydowały różnice zawartości barytu w koncentratach. Zastosowanie połowy dawki kolektora lub depresora, przy zastosowaniu konfiguracji z niezmienną ilością kolektora, miało wpływ na zwiększenie o ok. 1-11% wartości uzysku (tab. 24). W wyniku flotacji czyszczącej stwierdzono w koncentratach większe zawartości barytu o 7% (Flotinor 7580), 8% (SDS), 9% (oleinian sodu) lub maksymalnie o 13% (Lupromin FPB 715). w przypadku pozostałych ośmiu kolektorów zawartości barytu w koncentratach były zbliżone do wartości notowanych we flotacji bezpośredniej.

Tabela 23. Porównanie wartości otrzymanych we flotacji bezpośredniej oraz flotacji czyszczącej koncentratów barytu w wariancie pierwszym

Kolektor	pH	Flotacja bezpośrednia					Flotacja czyszcząca – wariant I				
		Dawka kolektora [g/t]	Dawka depresora [g/t]	Wychód [%]	Zawartość barytu [%]	Uzysk [%]	Dawka kolektora [g/t]	Dawka depresora [g/t]	Wychód [%]	Zawartość barytu [%]	Uzysk [%]
SDS	8	200	200	27,84	54,86	69,12	200	200	29,37	56,53	72,90
AeroPromoter 827	7	500	brak	34,06	49,53	63,35	500	brak	34,27	54,56	70,71
Petronate L	6	1000	brak	24,75	52,16	64,45	1000	brak	32,56	54,25	67,17
Oleinian sodu	8	2000	2000	32,69	53,76	77,38	2000	2000	33,75	57,45	79,59
CustoFloat 5919	10	500	500	28,23	37,76	59,28	500	500	29,43	43,93	65,20
Custo Float B 108	9	1000	1000	27,83	53,57	72,97	1000	1000	29,00	57,59	75,66
Lupromin FPB 715	9	500	500	38,10	42,43	66,84	500	500	35,46	50,14	73,87
Lupromin FPB 252	8	500	500	38,23	48,91	74,79	500	500	35,36	55,72	76,68
Flotinor 7580	8	500	brak	22,90	63,81	67,28	500	brak	27,48	59,53	68,68
Flotinor 7089	8	1000	brak	27,48	57,31	67,85	1000	brak	29,07	58,59	70,53
Sulfonian naftowy	8	200	brak	17,95	57,74	57,54	200	brak	20,42	59,61	63,14
Kwas palmitynowy	6	200	2000	28,03	51,06	70,85	200	2000	30,73	57,71	76,56

Tabela 24. Porównanie wartości otrzymanych we flotacji bezpośredniej oraz flotacji czyszczącej koncentratów barytu w wariancie pierwszym

Kolektor	pH	Flotacja bezpośrednia					Flotacja czyszcząca – wariant II				
		Dawka kolektora [g/t]	Dawka depresora [g/t]	Wychód [%]	Zawartość barytu [%]	Uzysk [%]	Dawka kolektora [g/t]	Dawka depresora [g/t]	Wychód [%]	Zawartość barytu [%]	Uzysk [%]
SDS	8	200	200	27,84	54,86	69,12	200	100	30,55	57,65	75,27
AeroPromoter 827	7	500	brak	34,06	49,53	63,35	250	brak	33,85	57,91	74,22
Petronate L	6	1000	brak	24,75	52,16	64,45	500	brak	32,65	54,76	69,35
Oleinian sodu	8	2000	2000	32,69	53,76	77,38	2000	1000	35,35	51,16	71,27
CustoFloat 5919	10	500	500	28,23	37,76	59,28	500	250	26,66	47,38	65,23
Custo Float B 108	9	1000	1000	27,83	53,57	72,97	1000	500	27,08	52,55	72,75
Lupromin FPB 715	9	500	500	38,10	42,43	66,84	500	250	33,28	55,32	74,68
Lupromin FPB 252	8	500	500	38,23	48,91	74,79	500	250	38,47	51,14	76,24
Flotinor 7580	8	500	brak	22,90	63,81	67,28	250	brak	26,35	56,97	63,97
Flotinor 7089	8	1000	brak	27,48	57,31	67,85	500	brak	31,21	57,08	71,40
Sulfonian naftowy	8	200	brak	17,95	57,74	57,54	100	brak	19,34	57,54	58,94
Kwas palmitynowy	6	200	2000	28,03	51,06	70,85	200	1000	29,29	55,10	72,24

4.4.2. Flotacja czyszcząca koncentratów kwarcu

Flotację czyszczącą koncentratów kwarcu przeprowadzono również w dwóch wariantach. Nadawę do prowadzenia flotacji czyszczącej koncentratów kwarcu, analogicznie do etapu flotacji czyszczącej koncentratów barytu, stanowiło połączenie koncentratów charakteryzujących się najwyższymi wartościami uzysków kwarcu w koncentratach.

Pierwszy wariant flotacji czyszczącej kolektorów kwarcu oparty został na zastosowaniu takiej samej dawki kolektora oraz wartości pH jak w etapie flotacji odwróconej. Wariant drugi polegał na zastosowaniu połowy dawki kolektora i pozostawieniu bez zmian wartości pH.

Aspekty techniczne dotyczące prowadzenia testów flotacji były analogiczne do poprzednich etapów badań.

W wariancie pierwszym wykorzystanie we flotacji czyszczącej kolektorów Armoflote 17, DDA oraz Liquid B-50 miało wpływ na minimalne zwiększenie zawartości kwarcu w koncentratach (o ok. 2-3%). Mniejsze wartości wychodów decydowały o mniejszych wartościach uzysku w porównaniu do rezultatów notowanych w etapie flotacji odwróconej. W przypadku kolektora Armoflote 18 stwierdzono zmniejszenie zawartości kwarcu w koncentracie o 11%, a wartości wychodu o 12%, co w efekcie doprowadziło do zmniejszenia uzysku kwarcu aż o 25% (tab. 25).

Większą wartość uzysku koncentratu kwarcu (o ok. 11%) stwierdzono w eksperymencie, w którym wykorzystano kolektor Armac T. Wartości wychodów oraz zawartości kwarcu w koncentratach z zastosowaniem przedmiotowego kolektora były większe odpowiednio o 8 % oraz o 3%.

Niewielkie zmiany zawartości barytu w odpadach, w porównaniu do zawartości barytu w odpadach stwierdzonych w etapie flotacji odwróconej, były przyczyną zanotowania minimalnych (nieprzekraczających 2%) zmian wartości uzysku barytu. Bardziej wyraźną zmianę wartości uzysku barytu stwierdzono tylko w przypadku kolektora DDA (o ok. 7%).

Tabela 25. Wyniki flotacji odwróconej oraz flotacji czyszczących koncentratów kwarcu w wariancie I

Dawka kolektora	pH procesu	Koncentrat (K)/ odpad (O)	Flotacja odwrócona					Flotacja czyszcząca Wariant I				
			Wychód [%]	Zawartość kwarcu [%]	Zawartość barytu [%]	Uzysk kwarcu [%]	Uzysk barytu [%]	Wychód [%]	Zawartość kwarcu [%]	Zawartość barytu [%]	Uzysk kwarcu [%]	Uzysk barytu [%]
Armoflote 17												
1000	pH 9	K	38,17	83,62	4,50	82,65	5,19	33,47	86,72	5,40	82,10	4,64
		O	61,83	10,84	50,70	17,35	94,81	66,53	9,51	53,58	17,90	95,36
		Suma	100,00	38,62	33,51	100,00	100,00	100,00	35,35	37,79	100,00	100,00
Armoflote 18												
1000	pH 9	K	40,67	86,21	6,51	80,80	8,73	28,11	75,80	7,21	55,52	6,28
		O	59,33	14,04	44,51	19,20	91,27	71,89	23,75	42,10	44,48	93,72
		Suma	100,00	43,39	28,93	100,00	100,00	100,00	38,38	32,29	100,00	100,00
Armac T												
800	pH 9	K	22,95	67,51	13,51	41,44	10,19	28,22	70,87	12,07	52,67	11,44
		O	77,05	28,41	35,44	58,56	89,81	71,78	25,04	36,72	47,33	88,56
		Suma	100,00	37,38	30,41	100,00	100,00	100,00	37,97	29,76	100,00	100,00
DDA												
1000	pH 7	K	39,62	76,12	10,22	77,18	15,42	30,99	78,83	8,75	73,67	8,98
		O	60,38	14,77	36,78	22,82	84,58	69,01	12,65	39,80	26,33	91,02
		Suma	100,00	39,08	26,26	100,00	100,00	100,00	33,16	30,18	100,00	100,00
Liquid B-50												
600	pH 8	K	33,54	74,87	7,15	66,48	8,16	35,54	70,96	8,15	65,49	10,39
		O	66,46	19,05	40,60	33,52	91,84	64,46	20,62	38,75	34,51	89,61
		Suma	100,00	37,77	29,38	100,00	100,00	100,00	38,51	27,87	100,00	100,00

W drugim wariancie flotacji czyszczącej koncentratów kwarcu stwierdzono niemal te same zależności, które zaobserwowano w wariancie pierwszym.

Zastosowanie kolektora Armoflote 18 doprowadziło do obniżenia uzysku koncentratu kwarcu o 29% w porównaniu do wartości tego parametru określonej we flotacji odwróconej. W przypadku pozostałych kolektorów, zmiany wartości uzysków nie przekraczały 6% (tab. 26).

Maksymalne zwiększenie zawartości barytu w odpadzie, w 5 przeprowadzonych eksperymentach, stwierdzono w przypadku kolektora DDA. Jednocześnie większa wartość wychodu odpadu miała wpływ na wzrost wartości uzysku barytu o 9% w porównaniu do rezultatu z etapu flotacji odwróconej.

Przeprowadzony w dwóch wariantach proces flotacji czyszczącej miał wpływ na zmiany zawartości kwarcu zarówno w koncentratach, jak i odpadach. Zawartości barytu w koncentratach kwarcu mieściły się w zakresie ok. 5-12%. Uzyski barytu w odpadach wahały się od ok. 85% (wariant pierwszy, kolektor DDA) do ok. 95% (wariant pierwszy i drugi, kolektor Armoflote 17). Na osiągnięcie tak wysokich wartości uzysku miały wpływ duże wartości wychodów przekraczające 60% oraz stosunkowo wysokie zawartości barytu mieszczące się w zakresie 35-54%.

Zawartości barytu w koncentratach i odpadach otrzymanych w wyniku przeprowadzenia flotacji czyszczącej koncentratów kwarcu, w wariancie pierwszym oraz wariancie drugim, były zbliżone do wartości stwierdzonych w ramach flotacji odwróconej.

Tabela 26. Wyniki flotacji odwróconej oraz flotacji czyszczących koncentratów kwarcu w wariancie II

pH procesu	Konc. (K)/ odpad (O)	Flotacja odwrócona						Flotacja czyszcząca Wariant II					
		Dawka kolektora	Wychód [%]	Zawartość kwarcu [%]	Zawartość barytu [%]	Uzysk kwarcu [%]	Uzysk barytu [%]	Dawka kolektora	Wychód [%]	Zawartość kwarcu [%]	Zawartość barytu [%]	Uzysk kwarcu [%]	Uzysk barytu [%]
Armoflote 17													
pH 9	K	1000	38,17	83,62	4,50	82,65	5,19	500	29,40	86,85	5,35	79,16	4,13
	O		61,83	10,84	50,70	17,35	94,81		70,60	9,51	53,20	20,84	95,87
	Suma		100,00	38,62	33,51	100,00	100,00		100,00	32,21	39,51	100,00	100,00
Armoflote 18													
pH 9	K	1000	40,67	86,21	6,51	80,80	8,73	500	26,02	74,93	6,21	51,92	4,72
	O		59,33	14,04	44,51	19,20	91,27		73,98	24,41	44,10	48,08	95,28
	Suma		100,00	43,39	28,93	100,00	100,00		100,00	37,56	34,24	100,00	100,00
Armac T													
pH 9	K	800	22,95	67,51	13,51	41,44	10,19	400	29,36	72,77	11,90	55,96	11,78
	O		77,05	28,41	35,44	58,56	89,81		70,64	23,80	37,05	44,04	88,22
	Suma		100,00	37,38	30,41	100,00	100,00		100,00	38,18	29,67	100,00	100,00
DDA													
pH 7	K	1000	39,62	76,12	10,22	77,18	15,42	500	26,96	80,93	8,25	71,47	6,79
	O		60,38	14,77	36,78	22,82	84,58		73,04	11,92	41,80	28,53	93,21
	Suma		100,00	39,08	26,26	100,00	100,00		100,00	30,52	32,76	100,00	100,00
Liquid B-50													
pH 8	K	600	33,54	74,87	7,15	66,48	8,16	300	38,05	72,76	8,00	70,45	10,93
	O		66,46	19,05	40,60	33,52	91,84		61,95	18,75	40,05	29,55	89,07
	Suma		100,00	37,77	29,38	100,00	100,00		100,00	39,30	27,85	100,00	100,00

W tabeli 27 przedstawiono wyniki badań zawartości nuklidów promieniotwórczych w próbkach koncentratów i odpadów otrzymanych w rezultacie badań przeprowadzonych zgodnie z założeniami drugiego wariantu flotacji czyszczącej koncentratów kwarcu. Na podstawie analizy otrzymanych wyników stwierdzono, że stosunek zawartości barytu oraz nuklidów promieniotwórczych został zachowany i jest zbliżony do wyników otrzymanych w ramach charakterystyki nadawy oraz pierwszego etapu flotacji bezpośredniej.

Tabela 27. Zawartości barytu oraz nuklidów promieniotwórczych w wytypowanych próbkach koncentratów i odpadów otrzymanych w wyniku flotacji czyszczących koncentratów kwarcu

Kolektor	Dawka [g/t]	Koncentrat (K)/ Odpad (O)	Zawartość barytu [%]	Zawartość nuklidów promieniotwórczych [Bq/kg]		
				^{226}Ra	^{228}Ra	^{224}Ra
Armoflote 17	500	K	4,50	4819±335	354±31	410±33
		O	53,20	39221±2780	2586±194	3933±296
Armoflote 18	500	K	6,21	5195±350	459±25	455±34
		O	44,10	32231±2248	1915±130	2315±164
Armac T	400	K	11,90	10958±783	755±46	944±68
		O	37,05	22062±1518	1554±110	2018±156
DDA	500	K	8,25	8105±540	480±29	639±55
		O	41,80	29264±2067	1751±112	2345±167

4.5. Wzbogacanie barytu przy pomocy wirówki Bahco

Badania mające na celu określenie możliwości wzbogacania barytu z osadu z zastosowaniem wirówki Bahco obejmowały 4 próbki o masie 10 g oraz uziarnieniu mniejszym od 0,25 mm. Numer w nazwie próbki oznaczał zastosowanie odpowiedniej wkładki umożliwiającej ustalenie szerokości szczeliny, przez którą przepływał prąd powietrza – im większy numer w nazwie, tym węższa szczelina. Indeks RGL w nazwie próbki dotyczącej wkładki 18 oznaczał zastosowanie dodatkowej regulacji, dzięki której ograniczono do minimum przestrzeń umożliwiającą przepływ powietrza. Literami B oraz R w nazwach próbek oznaczono odpowiednio pojemnik, do którego miały trafiać ziarna większe (cięższe) od żądanego rozmiaru, oraz powierzchnię ringu, na którym osadzają się cząstki mniejsze (lżejsze) od żądanej frakcji. Nadawę, stanowiącą materiał porównawczy dla rezultatów przeprowadzonych analiz, oznaczono literami RH.

Analizę uziarnienia wszystkich próbek przeprowadzono przy pomocy analizatora laserowego. Otrzymane próbki wraz z próbką surową przekazano w celu wykonania badań mineralogicznych oraz radiometrycznych.

Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono, że udział ziaren wszystkich badanych w przedmiotowym etapie próbek mieszczących się w zakresie 100-250 µm nie przekracza 17% całkowitej masy próbki (tab. 28). Poza ziarnami charakteryzującymi się najmniejszymi rozmiarami istotną rolę odgrywa frakcja 20-50 µm. Zanotowano, że wraz

ze zmniejszaniem rozmiaru szczeliny, udział ziaren ciężkich osadzających się w pojemniku, również ulega zmniejszeniu. Stwierdzono także, że zmniejszanie rozmiaru szczeliny ma wyraźny wpływ na wartości wychodu najmniejszych cząstek osadu. Udział ziaren o średnicy do 16 µm osadzających się na pierścieniu (próbki z oznaczeniem R) wzrastał i w przypadku próbki $18R_{RGL}$ stanowił 99,9% całkowitej masy badanego materiału.

Tabela 28. Składy ziarnowe nadawy i produktów separacji w wirówce Bahco

Średnica ziarna [µm]	Wychód [%]								
	RH	12B	12R	16B	16R	18B	18R	$18B_{RGL}$	$18R_{RGL}$
100-250	9,4	4,4	11,9	0,5	-	2,5	1,5	1,0	-
50-100	8,5	5,5	3,3	1,3	0,2	3,6	4,9	1,0	-
20-50	16,3	56,9	10,8	35,3	1,0	25,8	0,2	22,7	0,1
16-20	3,9	5,5	5,4	8,5	1,3	7,1	0,2	6,1	-
2-16	43,6	17,5	53,2	41,2	72,0	46,3	61,5	52,8	51,9
<2	18,3	10,2	15,4	13,2	25,5	14,7	31,7	16,4	48,0

Na podstawie przeprowadzonych analiz mineralogicznych stwierdzono, że inna, poza flotacją, metoda fizyczna mająca na celu uzyskanie koncentratu barytu, charakteryzuje się małą efektywnością. Nadawa zawierała nieco ponad 18% barytu, a najwyższa zawartość barytu w otrzymanych próbkach nie przekroczyła 28% (tab. 29). Ziarna barytu obecne są głównie we frakcjach najdrobniejszych (lżejszych), ponieważ jego wzbogacenie zaobserwowano w próbkach materiału osadzanego na powierzchni ringu, a nie zgodnie z przewidywaniami, w pojemniku przeznaczonym na ziarna cięższe. W próbkach charakteryzujących się większą, w porównaniu do nadawy, zawartością barytu stwierdzono mniejszą zawartość kwarcu, jednak jednocześnie zaobserwowano większą zawartość innych składników płonnych – głównie minerałów ilastych. Zawartość sumy kaolinitu, illitu oraz chlorytu wzrosła z ok. 14% (nadawa) aż do ok. 40% (próbka $18R_{RGL}$).

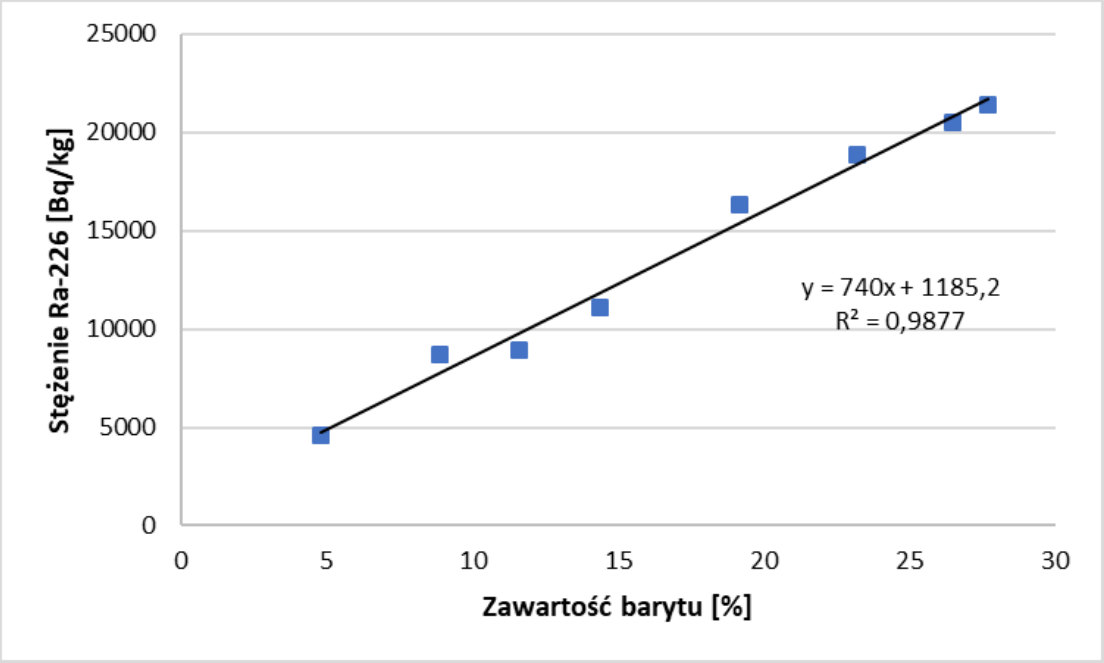
Tabela 29. Skład mineralny nadawy oraz próbek otrzymanych w wyniku wzbogacania przy pomocy wirówki Bahco

Nazwa próbki	Kwarc	Baryt	Suma minerałów ilastych	Kalcyt	Skalenie	Substancja amorficzna	Suma składników
RH	41,2	18,4	13,5	2,8	4,7	17,5	98,1
12B	64,9	4,8	3,6	3,8	3,7	18,5	99,2
12R	36,3	19,2	14,3	7,8	1,8	19,0	98,4
16B	52,0	8,9	6,4	7,0	4,6	19,5	98,4
16R	22,0	27,7	22,9	5,6	1,9	18,5	98,7
18B	47,9	11,6	8,1	6,4	6,2	17,5	97,8
18R	17,6	26,5	29,0	4,7	2,0	18,0	97,8
$18B_{RGL}$	43,8	14,4	10,1	6,4	4,5	20,0	99,2
$18R_{RGL}$	11,3	23,2	39,8	3,6	2,9	18,0	98,8

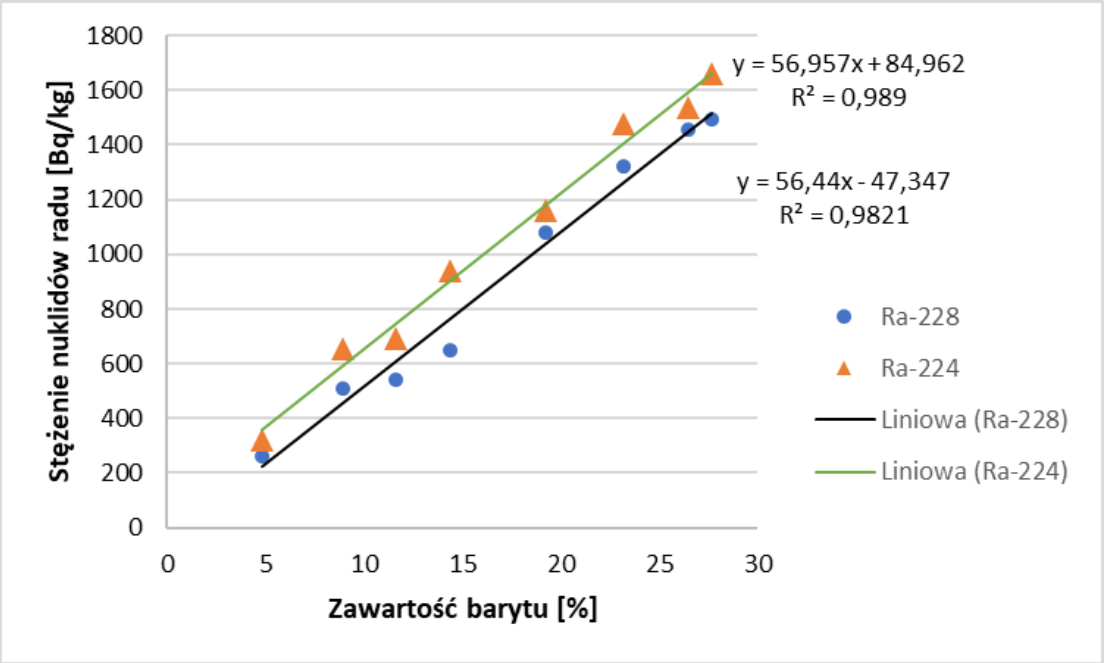
W tabeli 30 przedstawiono zawartość nuklidów promieniotwórczych w próbkach uzyskanych ze wzbogacania przy pomocy wirówki Bahco. Potwierdzono, analogicznie do badań wstępnych, flotacji bezpośredniej oraz flotacji czyszczącej, zależność stężenia izotopów ^{226}Ra od zawartości barytu (rys. 56), a także stężeń pozostałych badanych izotopów ^{228}Ra oraz ^{224}Ra od zawartości barytu (rys. 57).

Tabela 30. Zawartość nuklidów promieniotwórczych zawartych w nadawie oraz próbkach otrzymanych w wyniku wzbogacania przy pomocy wirówki Bahco

Nazwa próbki	^{226}Ra	^{228}Ra	^{224}Ra
	Bq/kg		
RH	14627±1048	1056±80	1219±91
12B	4587±336	263±24	319±26
12R	16289±1167	1080±86	1159±86
16B	8705±621	510±31	654±63
16R	21377±1510	1492±115	1660±126
18B	8897±638	544±45	694±57
18R	20518±1459	1454±116	1538±116
$18B_{RGL}$	11120±786	647±49	941±70
$18R_{RGL}$	18851±1342	1324±98	1478±118



Rysunek 56. Korelacja zawartości ^{226}Ra oraz barytu w próbkach uzyskanych w wyniku wzbogacania przy pomocy wirówki Bahco

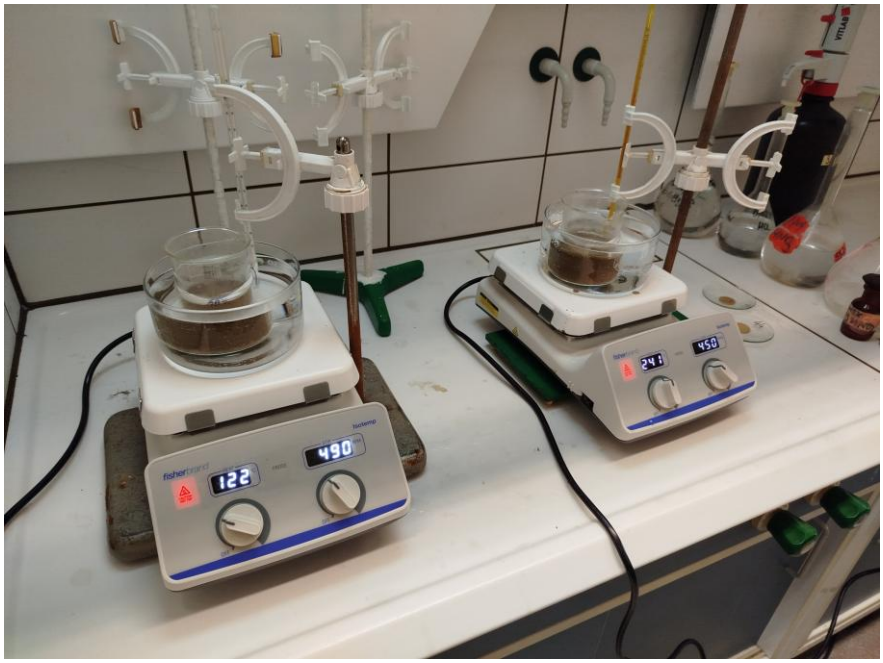


Rysunek 57. Korelacja stężeń ^{228}Ra i ^{224}Ra od zawartości barytu w próbkach uzyskanych w wyniku wzbogacania przy pomocy wirówki Bahco

4.6. Koncentracja nuklidów promieniotwórczych metodą chemiczną

Ługowanie nuklidów promieniotwórczych z osadu przeprowadzono z wykorzystaniem surfaktantu Tweet 20. Skupiono się na możliwości wymycia się z osadu naturalnych nuklidów promieniotwórczych tj. izotopów ^{226}Ra oraz ^{228}Ra. Zawartość nuklidów promieniotwórczych w próbce osadu określono z zastosowaniem spektrometrii gamma.

Analogicznie jak w przypadku eksperymentów opisywanych w publikacji M. Attallaha (2023) stosunek mas fazy stałej do fazy ciekłej wynosił 1:4. Próbki osadu o masie 25 g zalano 100 ml przygotowanego 2% roztworu odczynnika Tweet 20. Eksperyment wymywania prowadzono w łaźni wodnej (rys. 58) w warunkach ustalonej i kontrolowanej temperatury tj. 40°C oraz 65°C. Czas ługowania wynosił 210 min, a pH przygotowanych roztworów surfaktantu Tweet 20 wynosiło 7.



Rysunek 58. Stanowisko badawcze ługowania nuklidów promieniotwórczych z osadu prowadzony w łaźni wodnej

Osady przefiltrowano, wysuszono, a następnie wykonano badania radiometryczne. W pozostałej po wymywaniu cieczy również oznaczono stężenie izotopów ^{226}Ra oraz ^{228}Ra. W tym celu otrzymaną ciecz poddano odpowiedniej preparatyce chemicznej mającej na celu separację izotopów radu i oczyszczenie próbki z innych pierwiastków interferujących w trakcie pomiaru. Badania powstałego w wyniku przeprowadzonych badań roztworu prowadzono przy pomocy spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej.

Badania zawartości izotopów radu, zarówno w osadach, jak i w roztworze, zaprezentowano w tabeli 31.

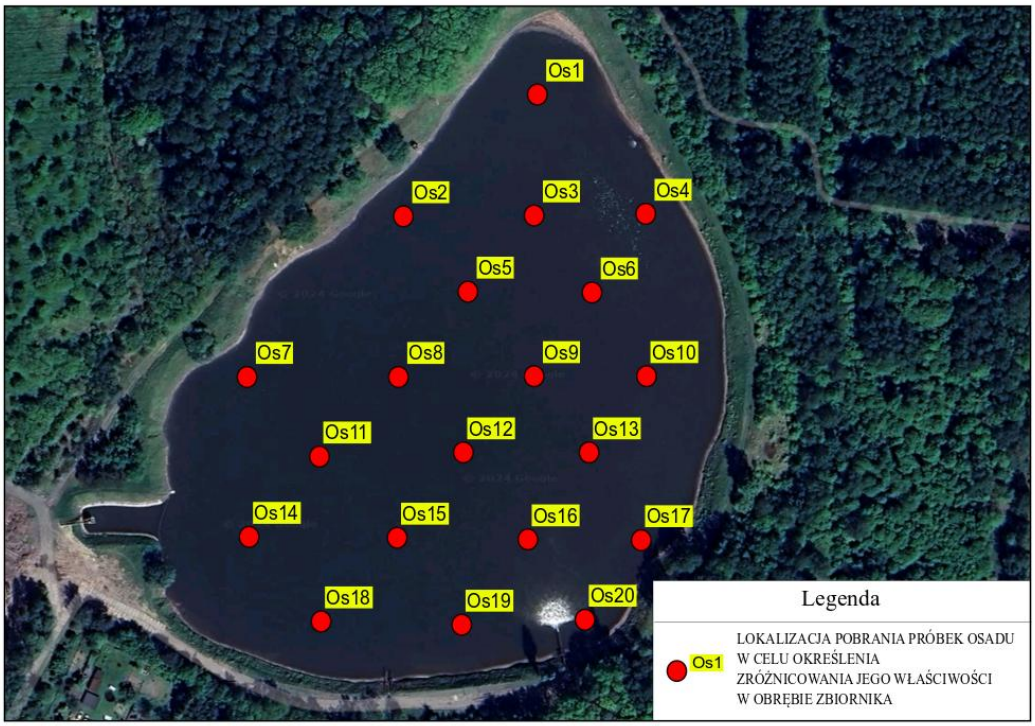
Tabela 31. Zawartość nuklidów promieniotwórczych w próbkach stałych i ciekłych otrzymanych w ramach przeprowadzonych badań ługowania

Nuklid promieniotwórczy	Próbka surowa [Bq/kg]	Osad po wymywaniu w 40°C [Bq/kg]	Roztwór po wymywaniu w 40°C [Bq/l]	Osad po wymywaniu w 65°C [Bq/kg]	Roztwór po wymywaniu w 65°C [Bq/l]
^{226}Ra	10750±753	10720±760	0,15	10735±750	< 0,05
^{228}Ra	1568±115	1520±113	< 0,08	1543±110	< 0,08
^{224}Ra	1725±129	1710±120	-	1680±122	-
^{210}Pb	120±8	-	-	-	-

Na podstawie otrzymanych wyników badań stwierdzono, że stężenie izotopów radu w próbce surowej oraz dwóch próbkach osadów po wymywaniu charakteryzują się bardzo podobnymi wartościami, co wskazuje, że Tweet 20 nie jest skutecznym środkiem ługującym nuklidy promieniotwórcze dla tego typu osadu (matrycy próbki).

6. Analiza skuteczności wdrożenia metody wzbogacania barytu z osadów

Zmienność właściwości osadów i ich objętość zbadano w marcu 2024r. Powierzchnię osadnika podzielono na 20 sektorów o zbliżonej powierzchni (rys. 59). Próbki do badań pobrano z pontonu przy pomocy próbnika tłokowego o średnicy 40 mm oraz zestawu żerdzi. W pobranych próbkach osadu przeprowadzono badania mineralogiczne oraz składów chemicznych.



Rysunek 59. Miejsca pobrania próbek do badań na terenie osadnika wód dołowych

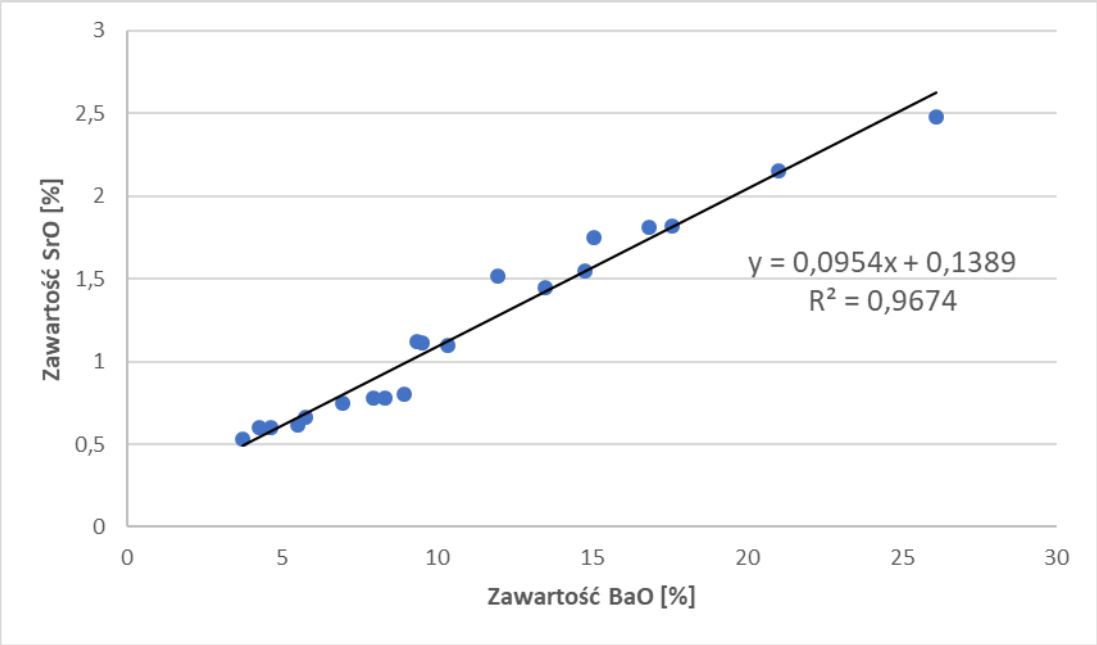
Na podstawie przeprowadzonych badań mineralogicznych i chemicznych stwierdzono, że zawartość barytu w badanych w próbkach wahała się od 7,5 do 46,0% (tab. 32). Próbki, w których zawartość barytu przekraczała 30% pobrano z sektorów Os5, Os8, Os11 znajdujących się w centralno-zachodniej części osadnika oraz sektora Os15 zlokalizowanego w południowej części zbiornika (rys. 59). Nagromadzenie osadu charakteryzującego się zawartością barytu większą od 30% w/w rejonach osadnika wynika z warunków sedymentacji. Podobnie jak w poprzednich badaniach stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości barytu zmniejszała się zawartość kwarcu. Kilkuprocentowe, wynoszące maksymalnie ok. 10%, wahania zawartości barytu, analogicznie do etapu badań nadawy wykorzystanej w testach flotacji, zanotowano w przypadku pozostałych minerałów płonnych tzn. minerałów ilastych, kalcytu, skaleni oraz minerałów stanowiących substancję amorficzną. Potwierdzono także, że zwiększanie zawartości barytu warunkuje większe zawartości Sr w próbkach osadu (tab. 33), co było zgodne z przeprowadzonymi badaniami nadawy metodą XRD wykazującymi przewagę zawartości barytu strontowego nad zwykłą formą barytu. Korelację zawartości barytu oraz strontu w próbkach osadu pobranego z całej powierzchni osadnika przedstawiono na rysunku 60.

Tabela 32. Zawartość poszczególnych minerałów w próbkach osadu określona metodą XRD

Nazwa próbki	Kwarc	Baryt	Suma minerałów ilastych	Kalcyt	Skalenie	Substancja amorficzna	Suma składników
	[%]						
Os1	40,9	10,5	22,1	2,3	2,6	20,1	98,5
Os2	45,2	8,3	19,0	1,2	3,0	22,4	99,1
Os3	44,0	9,8	20,6	2,8	2,7	19,0	98,9
Os4	34,0	17,0	19,0	4,7	2,8	22,0	99,5
Os5	26,0	32,0	13,0	8,2	2,3	17,7	99,2
Os6	38,1	17,0	18,0	5,0	2,5	18,1	98,7
Os7	46,1	6,9	21,7	1,6	2,5	19,8	98,6
Os8	27,2	30,1	15,7	7,0	2,6	16,8	99,4
Os9	42,2	14,7	17,4	4,5	2,4	17,5	98,7
Os10	42,5	15,3	14,3	4,2	2,8	19,1	98,2
Os11	20,7	36,6	15,0	8,0	2,5	16,1	98,9
Os12	28,5	28,2	16,7	5,3	2,0	18,0	98,7
Os13	38,6	18,5	16,0	4,8	2,5	18,5	98,9
Os14	40,5	13,2	20,0	3,5	2,4	19,8	99,4
Os15	12,5	46,0	12,3	11,0	2,0	15,5	99,3
Os16	31,9	20,2	18,5	5,4	3,5	19,0	98,5
Os17	45,3	7,5	19,5	2,2	3,5	20,5	98,5
Os18	34,0	23,5	15,5	4,8	3,0	18,5	99,3
Os19	31,0	25,6	16,1	6,5	2,3	18,0	99,5
Os20	39,6	15,8	18,7	4,3	2,8	17,5	98,7
Wartości średnie	35,4	19,8	17,5	4,9	2,6	18,7	98,9

Tabela 32. Skład chemiczny próbek osadu z osadnika wód dołowych

Nazwa próbki	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	BaO	CaO	MgO	SrO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	LOI
	[%]												
Os1	41,32	0,42	14,95	3,24	5,74	4,53	0,98	0,66	1,35	1,98	0,10	3,95	20,78
Os2	46,20	0,38	12,18	2,28	4,65	4,86	1,21	0,6	1,22	2,25	0,09	2,97	21,11
Os3	43,25	0,37	13,96	3,51	5,51	4,96	0,95	0,62	1,25	2,34	0,09	3,78	19,41
Os4	38,56	0,41	12,51	2,14	9,53	4,71	1,08	1,11	1,32	2,57	0,10	6,55	19,41
Os5	29,05	0,43	8,86	3,29	17,61	8,21	0,66	1,82	0,98	1,59	0,10	11,20	16,20
Os6	34,52	0,51	10,23	3,14	9,38	6,51	0,53	1,12	1,18	2,31	0,09	6,99	23,49
Os7	45,57	0,57	11,28	3,59	3,72	6,28	1,18	0,53	1,24	2,59	0,09	2,10	21,26
Os8	28,63	0,81	7,53	2,29	16,85	7,95	0,67	1,81	0,91	1,68	0,09	10,90	19,88
Os9	46,21	0,52	12,41	2,24	7,95	6,32	0,79	0,78	1,20	2,12	0,09	5,96	13,41
Os10	44,26	-	12,73	2,59	8,93	6,54	0,88	0,8	1,27	2,43	0,09	6,28	13,20
Os11	31,54	-	5,59	3,34	21,02	8,86	0,68	2,15	0,99	1,35	0,10	13,01	11,37
Os12	33,57	0,45	6,62	3,38	15,05	6,87	0,87	1,75	1,28	2,26	0,09	11,20	16,61
Os13	30,24	0,48	14,42	2,96	10,35	6,14	0,75	1,1	1,14	2,12	0,09	6,08	24,13
Os14	42,31	0,53	14,57	3,47	6,95	5,58	0,64	0,75	1,21	2,35	0,10	5,23	16,31
Os15	18,59	0,59	6,21	2,59	26,10	10,23	0,68	2,48	0,82	1,09	0,10	15,45	15,07
Os16	39,51	0,54	12,32	2,01	11,98	6,12	0,74	1,52	1,21	2,41	0,10	8,32	13,22
Os17	43,87	-	10,18	2,65	4,28	5,96	0,80	0,6	1,29	2,78	0,09	3,15	23,35
Os18	35,62	0,51	10,53	2,98	13,51	6,21	0,81	1,45	1,08	2,12	0,09	8,02	17,07
Os19	33,25	-	10,24	3,42	14,77	6,84	0,75	1,55	1,11	2,34	0,10	9,01	17,12
Os20	38,10	0,44	13,38	3,35	8,32	6,28	0,74	0,78	1,05	2,24	0,09	6,37	18,86
Wartości średnie	37,21	0,50	11,04	2,92	11,11	6,50	0,82	1,20	1,16	2,15	0,09	7,33	18,06



Rysunek 60. Korelacja zawartości SrO od zawartości BaO w badanych próbkach

Na podstawie przeprowadzonych badań mineralogicznych i chemicznych stwierdzono, że średnia zawartość barytu w próbkach osadu zgromadzonego w osadniku KWK ROW Ruch Jankowice wynosi ok. 20%. Wykonane na terenie zbiornika pomiary głębokości zalegania osadów oraz wykorzystując dane dotyczące rzędnych dna osadnika (morfologii dna), dokonano oszacowania ilości zdeponowanego w osadniku materiału. Określono, że w zbiorniku zgromadzono nieco ponad 200 000 m^3 osadów.

Uwzględniając wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy dokonano oceny skuteczności potencjalnego wdrożenia opracowanej metody w świetle istniejących możliwości gospodarczego wykorzystania zdeponowanych osadów. W tym celu przyjęto następujące założenia:

- w celu wyodrębnienia materiału do flotacji zostałaby wykorzystana całość zgromadzonego w osadniku materiału;
- do flotacji zostałby przeznaczony materiał charakteryzujący się wielkością ziaren mniejszych od 0,2 mm.

Zgodnie z w/w założeniami, uwzględniając rezultaty przeprowadzonych w etapach wstępnych analiz, należy przyjąć, że ok. 40% całości zgromadzonego materiału może zostać przeznaczona do wzbogacania metodą flotacji pianowej.

Przyjmując zawartość barytu jako priorytetowy parametr charakteryzujący uzyskany koncentrat, na podstawie przeprowadzonych testów flotacji bezpośredniej (użycie kolektora lub zastosowanie konfiguracji kolektora i depresora) oraz flotacji czyszczącej koncentratów barytu, najwyższa uzyskana zawartość barytu w koncentracie wynosiła ok. 63%. Wartość tę otrzymano przy zastosowaniu kolektora Flotinor 7580 w ilości 500 g/t. W przeliczeniu na objętość osadu, który mógłby stanowić nadawę do procesu flotacji (80 000 m^3), istniałaby możliwość pozyskania ok. 49 tys. ton barytu.

Zachowując powyższe założenia dotyczące ilości nadawy, dla porównania uwzględniono najbardziej korzystny rezultat badań wynikający z zastosowania tzw. flotacji odwróconej. Wykorzystanie kolektora Armoflote 17 pozwoliło na otrzymanie koncentratu kwarcu zawierającego ok. 83% kwarcu i ok. 5,5% barytu oraz odpadu zawierającego nieco ponad 50% barytu. Jednocześnie wychody koncentratu i odpadu wynosiły odpowiednio ok. 38% oraz ok. 62%. Dla w/w kolektora, przy dawce 1000 g/t, szacowane produkty wzbogacania 80 000 m^3 osadu to: koncentrat kwarcu zawierający ok. 6 tys. ton barytu i odpad o zawartości ok. 106 tys. ton barytu.

Zastosowanie flotacji odwróconej umożliwia pozyskanie ponad dwukrotnie większej ilości barytu w porównaniu do flotacji bezpośredniej. Niemniej konieczne są dalsze badania nad optymalizacją procesu wzbogacania, zwłaszcza w kierunku zwiększenia zawartości barytu w następujących produktach: flotacja bezpośrednia (koncentrat), flotacja odwrócona (odpad).

Koncentrat minerałów płonnych (kwarcu) o małej zawartości barytu (5,5%), dla którego przeprowadzono badania zawartości nuklidów promieniotwórczych, charakteryzował się stężeniami ^{226}Ra oraz ^{228}Ra wynoszącymi odpowiednio ok. 4800 Bq/kg oraz ok. 350 Bq/kg (tab. 25). W załączniku VIII Dyrektywy Rady 2013/59/Euratom z dnia 5 grudnia 2013 r. przedstawiono wartości aktywności naturalnych nuklidów promieniotwórczych stanowiących poziom zwolnienia z wymogu kontroli ze względu na wymagania ochrony radiologicznej. Wartości graniczne dla ^{226}Ra oraz ^{228}Ra wynoszą 1 kBq/kg, a dla ^{40}K wartość ta wynosi 10 kBq/kg. W związku z powyższym, pomimo małej zawartości barytu w koncentracie kwarcu, stężenie ^{226}Ra jest nadal prawie 5-krotnie większe od wartości dopuszczalnej. Zgodnie jednak z interpretacją w/w Dyrektywy przez polskie Prawo atomowe (Dz. U. z 2024 r. poz. 1277 ze zm.) przy takim stężeniu istnieje realna możliwość wykorzystania takiego materiału np. w inżynierii lądowej czy w budownictwie pod warunkiem odpowiedniego rozcieńczenia w wyrobie końcowym, umożliwiającego spełnienie wymagania wynikającego z poniższego równania:

$$I = C_{Ra226}/300\ Bq/kg + C_{Th232}/200\ Bq/kg + C_{K40}/3\ 000\ Bq/kg,$$

gdzie C_{Ra226}, C_{Th232} i C_{K40} to stężenia promieniotwórcze w Bq/kg odpowiednich nuklidów promieniotwórczych w materiale budowlanym. Uwzględniając powyższe, wartość wskaźnika *I* w surowym osadzie z osadnika (nadawy) wynosi ok. 51, natomiast w otrzymanym koncentracie kwarcu wartość wskaźnika *I* wynosi ok. 18. Jest to trzy razy mniej, jednak w dalszym ciągu zdecydowanie przekracza wartość 1 stanowiącą wartość graniczną dla sumy stężeń w/w nuklidów promieniotwórczych w wyrobie końcowym. Pomimo blisko 18-krotnego przekroczenia wartości granicznej współczynnika *I* taka wartość umożliwiłaby jednak wykorzystanie istotnych ilości koncentratu kwarcu charakteryzującego się w/w stężeniami nuklidów promieniotwórczych, na przykład do produkcji cementu, pod warunkiem, że całkowita masa przedmiotowego koncentratu nie przekroczyłaby 5% zawartości w produkcie końcowym.

7. Podsumowanie

Osady powstające w wyniku oczyszczania wód dołowych z zawartej w nich fazy stałej, przed ich zrzutem do wód powierzchniowych, gromadzone są w osadnikach powierzchniowych lub podziemnych. W okresie kilkudziesięcioletniej działalności zakładu górniczego w pojedynczym osadniku możliwe jest zdeponowanie nawet ok. 150 000 t osadu. W południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, budowa geologiczna i warunki hydrogeologiczne sprzyjają procesom prowadzącym do powstawania osadów z wód dołowych charakteryzujących się podwyższoną zawartością nuklidów promieniotwórczych. Deponowane w podziemnych zrobach górniczych osady nie mają wpływu na otoczenie, ponieważ po wypełnieniu określonej, ograniczonej przestrzeni przeznaczonej do składowania, zgromadzony materiał pozostaje pod ziemią. W przypadku osadników powierzchniowych istnieje potrzeba zagospodarowania osadów ze względu na utrzymanie drożności systemu odwadniania kopalni. Zagospodarowanie osadów przez składowanie może stanowić poważny problem w aspekcie ochrony radiologicznej środowiska.

Osady stanowią mieszaninę wielu minerałów – kwarcu, minerałów ilastych, skaleni, węglanów, siarczanów oraz związków żelaza. Prowadzone wcześniej w ramach działalności Śląskiego Centrum Radiometrii Środowiskowej Głównego Instytutu Górnictwa w Katowicach badania osadów wykazały, że głównym źródłem nuklidów promieniotwórczych jest baryt ze względu na powinowactwo geochemiczne jonów radu oraz baru. Biorąc pod uwagę ilość osadu zgromadzonego w pojedynczym osadniku oraz fakt, że średnia zawartość barytu w osadach wynosi 20%, a niekiedy, ze względu na warunki sedymentacji, zawartość barytu w niektórych rejonach osadnika może sięgać 40%, opracowanie odpowiednich metod wzbogacania barytu z osadów miałoby uzasadnienie ekonomiczne oraz proekologiczne.

Celem niniejszej pracy było określenie możliwości pozyskania koncentratu barytu. Koncentrat barytu może zostać wykorzystany jako materiał do prowadzenia dalszych badań, mających na celu wyodrębnienie radu ^{226}Ra, który może być wykorzystywany w medycynie. Jednocześnie usunięcie z barytu nuklidów promieniotwórczych pozwoliłoby na wykorzystanie barytu niezawierającego izotopów w wielu gałęziach przemysłu. W przypadku uzyskania niesatysfakcjonujących rezultatów flotacji bezpośredniej dla pozyskania odpowiedniego koncentratu barytu zakładano wykonanie badań mających na celu otrzymanie koncentratów minerałów płonnych o możliwie małej zawartości barytu i tym samym radu. W ten sposób oczyszczony ze źródła radionuklidów materiał, jako mieszanina głównie kwarcu oraz minerałów ilastych, mógłby zostać wykorzystany w budownictwie.

W ramach pracy wykonano szczegółowe badania osadu pod względem mineralogicznym, chemicznym oraz radiometrycznym. Na podstawie wyników przeprowadzonych analiz poszczególnych frakcji osadu stwierdzono zmienność zawartości niektórych minerałów w funkcji wielkości ziaren. Wraz ze zmniejszaniem się rozmiaru ziaren notowano wyraźny wzrost zawartości barytu, a tym samym nuklidów promieniotwórczych. Jednocześnie zaobserwowano mniejsze zawartości głównego minerału płonnego tj. kwarcu. Zawartości minerałów ilastych w klasach ziarnowych nie różniły się od siebie znacząco. Na

podstawie badań chemicznych stwierdzono, że zawartość strontu w próbkach osadu mieści się w zakresie od ok. 0,8 do 3,0%. Badania mineralogiczne wykazały, że poza najbardziej powszechną formą barytu $BaSO_4$ we wszystkich próbkach osadu jest obecna forma zawierająca stront, czyli baryt strontowy $BaSrSO_4$. W żadnej z badanych próbek osadu nie stwierdzono obecności jonów ołowiu, mimo że w osadach pochodzących z innych osadników kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego stwierdzano diadochię zachodzącą pomiędzy jonami baru oraz ołowiu.

Najskuteczniejszą metodą wzbogacania najdrobniejszych ziaren barytu ze złóż naturalnych jest metoda flotacji. Istnieje wiele sposobów opisujących separację barytu z naturalnych rud barytowych, w których najczęściej minerałami płonnymi są fluoryt, kwarc oraz kalcyt. Obecność minerałów ilastych, ze względu na ich właściwości, utrudnia osiągnięcie satysfakcjonujących rezultatów wzbogacania. Dotychczas nie prowadzono badań mających na celu wzbogacanie barytu ze specyficznej mieszaniny mineralnej jaką jest osad powstający w wyniku oczyszczania wód dołowych z kopalń węgla kamiennego.

W pierwszym etapie flotacji bezpośredniej badania prowadzono z wykorzystaniem 12 kolektorów tj. odczynników chemicznych zwiększających hydrofobowość ziaren mineralnych. Dobór odczynników wynikał głównie z danych literaturowych, jednak w ramach prowadzonych prac wykorzystane zostały również kolektory pozyskane bezpośrednio od producentów, których skuteczność nie jest znana szerokiemu gronu odbiorców. W tym etapie przeprowadzono serie eksperymentów polegających na badaniu efektywności wzbogacania opartego na zmianie ilości kolektora oraz regulacji pH środowiska procesu.

Efektem przeprowadzonych prac było stwierdzenie małych wartości wychodów koncentratów barytu. Jedynie w niemal 40 przypadkach, spośród 300 wykonanych eksperymentów, wychody koncentratów przekraczały 30%, a w nieco ponad 1/3 wszystkich testów wychody koncentratów były mniejsze od 20%. W pozostałych przypadkach wartości wychodów koncentratów mieściły się w zakresie 20-30%.

Zawartości barytu w koncentratach charakteryzowały się dużą zmiennością – od 17,18% do 63,18%. Tylko w jednym przypadku, przy odpowiedniej konfiguracji dawki kolektora oraz wartości pH, otrzymano koncentrat, w którym zawartość barytu przekroczyła 60%. Koncentraty najczęściej charakteryzowały się zawartością barytu mieszczącą się w zakresie 40-50%. W obrębie poszczególnych serii badań stwierdzono, że stopniowe zwiększanie lub zmniejszanie zawartości barytu w koncentratach mogło wynikać ze zmiany pH przy stałej ilości dodawanego odczynnika albo dla określonego, niezmiennego pH stopniowe zmiany zawartości w/w minerału bezpośrednio wynikały ze zmiany dawki dodawanego do nadawy kolektora.

Wartości uzysków, charakteryzujące efektywność procesu wzbogacania, mieściły się w zakresie od 19 do prawie 73%. Dokładnie 1/3 wszystkich przeprowadzonych testów pozwoliła na osiągnięcie uzysków mieszczących się w zakresie 50-70%, a tylko w 3 przypadkach uzyski przekroczyły 70%.

Rezultaty badań z pierwszego etapu były podstawą do przeprowadzenia kolejnych serii eksperymentów flotacji bezpośredniej. Drugi etap badań polegał na przeprowadzeniu testów wzbogacania z wykorzystaniem depresorów tj. odczynników chemicznych

zwiększających hydrofilność pozostałych ziaren. Depresorem było szkło wodne jako substancja charakteryzująca się dużą skutecznością depresowania kwarcu oraz kalcytu. Czynnikiem stałym, nieulegającym zmianie, były dawki kolektorów, dzięki którym w poszczególnych seriach badań w etapie pierwszym, osiągnięto największe wartości uzysku. W ramach prowadzonych testów regulowano ilość dodawanego depresora oraz pH środowiska procesu, jednak tylko w zakresie trzech wartości, które w poprzednim etapie badań miały wpływ na osiągnięcie największych uzysków.

Zastosowanie depresora skutkowało otrzymaniem wychodów koncentratów barytu mieszczących się w zakresie 20-30%. W przypadku kilku kolektorów stwierdzono, że regulacja ilości dodawanego depresora w określonym pH (lub w odpowiednim zakresie pH) wpływa na osiągnięcie większych zawartości barytu w koncentratach (różnice sięgające kilku lub kilkunastu procent). Wykorzystanie depresora miało również negatywny wpływ na osiągnięcie wysokich zawartości pożądanego składnika, ponieważ w przypadku pięciu kolektorów stwierdzono obniżenie zawartości barytu w koncentratach. W porównaniu do rezultatów z etapu pierwszego różnice wynosiły nawet ok. 20%. Podobnie jak w etapie pierwszym koncentraty charakteryzowały się zawartością barytu mieszczącą się głównie w zakresie 40-50%. Tylko w nieco ponad 30 przypadkach, spośród 180 wykonanych w ramach drugiego etapu flotacji bezpośredniej, zawartość barytu w koncentratach przekroczyła 50%.

Stwierdzono, że w przypadku 7 kolektorów użycie depresora miało wpływ na osiągnięcie większych, w porównaniu do etapu pierwszego, wartości uzysku, a różnice wynosiły od kilku do kilkunastu procent (maksymalnie ok. 20%). W obrębie przeprowadzonych badań stwierdzono również wiele przykładów świadczących o negatywnym wpływie użytego depresora na efektywność procesu. W przypadku serii badań obejmujących 5 kolektorów dodatkowe zastosowanie depresora doprowadziło do obniżenia wartości uzysków nawet o nieco ponad 20%. W ramach drugiego etapu badań wartości uzysków większe od 60% stwierdzono w ponad 1/4 wszystkich przeprowadzonych testów, a w 16 przypadkach uzyski przekroczyły 70%.

Kolejne badania przeprowadzono z zastosowaniem flotacji odwróconej. Wykorzystano 5 kolektorów kationowych charakteryzujących się dużą skutecznością flotowania kwarcu będącego głównym minerałem płonnym nadawy. Zastosowanie dwóch odczynników umożliwiło osiągnięcie wartości uzysków kwarcu, w koncentratach minerałów płonnych, większych od 80%. Czynnikiem decydującym o wysokiej wartości tego parametru, przy wychodach koncentratów kwarcu mieszczących się w zakresie 30-50%, była duża zawartość kwarcu. Stwierdzono, że większe dawki stosowanych kolektorów oraz środowisko alkaliczne sprzyja osiąganiu większych wartości uzysku kwarcu w koncentratach. Koncentraty kwarcu charakteryzowały się także małą zawartością barytu (ok. 5-6%). Wartości wychodów odpadów, otrzymanych w wyniku przeprowadzonych testów flotacji odwróconej, były duże (50-77%). Odpady te charakteryzowały się dodatkowo stosunkowo dużymi zawartościami barytu (40-86%). W związku z tym wartości uzysków barytu w odpadach przekraczały 80%.

Poprawa efektywności procesu wzbogacania jest możliwa poprzez wykonanie tzw. flotacji czyszczącej. Badania z zastosowaniem w/w metody przeprowadzono na

koncentratach otrzymanych w ramach obu etapów badań flotacji tj. flotacji bezpośredniej i odwróconej. Testy prowadzono w dwóch wariantach. W wariancie pierwszym stosowano tę samą konfigurację odczynników oraz wartości pH, dzięki którym w ramach flotacji bezpośredniej otrzymano największe uzyski dla poszczególnych kolektorów. Wariant drugi obejmował przeprowadzenie testów z wykorzystaniem połowy dawki kolektora. Jeżeli o efektywności procesu decydowało wspólne wykorzystanie kolektora i depresora badania prowadzono z zastosowaniem tej samej ilości kolektora oraz połowy dawki depresora.

W wariancie pierwszym flotacji czyszczącej wychody koncentratów barytu były zbliżone do wartości otrzymanych we flotacji bezpośredniej. Zwiększone zawartości barytu (o ok. 8%) w koncentratach otrzymanych w pierwszym wariancie flotacji czyszczącej miały decydujący wpływ na zmiany uzysków koncentratów. W przypadku wszystkich kolektorów stwierdzono większe, głównie o ok. 2-3%, uzyski barytu. W drugim wariancie podobne wartości wychodów i większe, dla 9 spośród 12 wykorzystanych kolektorów, zawartości barytu w koncentratach (zwiększone o 7-13%) skutkowało zwiększeniem uzysków barytu maksymalnie o 13%.

Flotację czyszczącą koncentratów minerałów płonnych (kwarcu) prowadzono analogicznie do procesu dotyczącego koncentratów barytu. W wariancie pierwszym tylko w przypadku jednego kolektora zanotowano poprawę wartości uzysków w porównaniu do wartości notowanych w etapie flotacji odwróconej. W przypadku 3 kolektorów, stwierdzono mniejsze uzyski kwarcu w koncentratach (o ok. 0,5-4%), a w przypadku jednego z kolektorów nawet o ok. 25%. Najmniejszy uzysk barytu w koncentratach kwarcu wynosił natomiast ok. 4,6%. W wariancie drugim rezultaty badań były zbliżone do uzyskanych w wariancie pierwszym. Najwyższy uzysk kwarcu w koncentratach wynosił prawie 80%, a uzysk barytu w koncentratach minerałów płonnych nieco przekraczał wartość 4%. W rezultacie obu wariantów flotacji czyszczących koncentratów minerałów płonnych uzyski barytu w odpadach mieściły się w zakresie od ok. 85% do ok. 95%.

Na podstawie porównania rezultatów flotacji bezpośredniej i odwróconej stwierdzono, że zastosowanie flotacji odwróconej umożliwia koncentrację barytu w odpadzie. Flotacja odwrócona umożliwia pozyskanie produktu barytowego o masie ponad dwukrotnie większej niż z flotacji bezpośredniej.

Wzbogacanie fizyczne z wykorzystaniem wirówki Bahco lub chemiczne ługowanie nuklidów promieniotwórczych okazało się mało skuteczne.

Wyniki analiz zawartości nuklidów promieniotwórczych w wybranych próbkach koncentratów charakteryzujących się zróżnicowaną zawartością barytu wykazały spójność z rezultatami badań wstępnych nadawy stanowiącej materiał do wzbogacania. Zawartość nuklidów promieniotwórczych ściśle związana była z zawartością barytu w próbkach otrzymanych koncentratów i odpadów.

Wykorzystanie wyników pracy w skali przemysłowej wymaga przeprowadzenia badań optymalizujących proces technologiczny w skali półtechnicznej. Korzystniejsze z gospodarczego punktu widzenia byłoby prowadzenie prac nad udoskonaleniem procesu wzbogacania flotacji kwarcu w celu pozyskania produktu charakteryzującego się małą zawartością barytu i tym samym mniejszym stężeniem promieniotwórczym radu. W ten sposób możliwe byłoby jego wykorzystanie w budownictwie przy jednoczesnym

ograniczeniu ilości odpadu zawierającego bar i rad wymagającego odpowiednich metod składowania (unieszkodliwiania) lub stanowiącego surowiec do pozyskania radu. Dalsze badania pozwoliłyby na otrzymanie koncentratu kwarcu o jeszcze mniejszej zawartości barytu, a tym samym mniejszym stężeniu nuklidów promieniotwórczych nieprzekraczającym wartość 1000 Bq/kg, stanowiącej poziom zwolnienia z wymogu kontroli ze względu na wymagania ochrony radiologicznej, a tym samym wykorzystanie takich osadów w celach gospodarczych bez dodatkowych obostrzeń prawnych.

Cel badawczy został częściowo osiągnięty w przypadku koncentratu barytu. Zakładano, że podjęte w ramach flotacji bezpośredniej działania tj. zastosowanie odpowiedniej dawki kolektora barytu, konfiguracji kolektora barytu z depresorem minerałów płonnych lub flotacji czyszczących przyczyni się do otrzymania koncentratu barytu charakteryzującego się zawartością barytu przekraczającą 80% lub uzyskiem większym od 80%. Badania wykazały jednak, że maksymalna zawartość barytu w koncentratach wynosi ok. 63%, a maksymalne uzyski były większe od 70%. Przeprowadzone badania umożliwiły zatem trzykrotne zatężenie barytu w porównaniu do średniej zawartości barytu określonej w surowym osadzie (nadawie). W celu pozyskania koncentratu barytu, rozumianego jednocześnie jako koncentrat radu o dużym potencjale wykorzystania w celach medycznych, konieczne byłoby prowadzenie dalszych badań nad udoskonaleniem procesu wzbogacania pozwalającego w rezultacie na otrzymanie koncentratów barytu charakteryzujących się możliwie małą zawartością minerałów płonnych.

Natomiast cel badawczy został niemal osiągnięty w przypadku flotacji odwróconej. Przeprowadzone badania wykazały, że istnieje możliwość otrzymania koncentratu minerałów płonnych (głownie kwarcu), charakteryzującego się małą zawartością barytu. Zawartość barytu w koncentracie kwarcu wynosząca ok. 5% stanowi źródło aktywności ^{226}Ra przekraczającą prawie 5-krotnie wartość stanowiącą poziom zwolnienia z wymogu kontroli ze względu na wymagania ochrony radiologicznej. Uwzględniając jednak niemal 3-krotne zmniejszenie stężenia nuklidów promieniotwórczych w porównaniu do osadu surowego, koncentrat kwarcu o takiej zawartości barytu może zostać wykorzystany, przy spełnieniu warunków dotyczących udziału takiego koncentratu w wyrobie końcowym, jako dodatek do materiałów budowlanych.

Spis literatury:

1) Afolayan D.O. 2021.: Characterization and processing of barite and its ores for oil drilling applications.
2) Ali F. 2000.: Effect of NORM on the Natural Radiation Level in Petroleum Producing Countries. 5th International Conference on High Levels of Natural Radiation and Radon Areas: Radiation DOse and Health Effects, Munchen.
3) Alley B., Beebe A., Rodgers J. Jr, Castle J.W. 2011.: Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources. Chemosphere 85 (1), 74–82. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.043.
4) Andrews P. 1989.: Beneficiation of barite: a review of processing studies at Canmet. Min. Eng. (Colorado) 41 (6), 457–462.
5) Attallah M.F., Hamed M.M., El Afifi E.M., Aly H.F. 2015.: Removal of 226Ra and 228Ra from TENORM sludge waste using surfactants solutions. Journal of Environmental Radioactivity 139, 78-84.
6) Attallah M., Abdelbary H.M., Elsofany E.A., Mohamed Y.T., Abo-Aly M.M. 2023.: Treatment Methodology for sludge and scale TENORM waste from petroleum industry in Egypt. Chemical Engineering Journal. Vol. 479, https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.147817.
7) Bhaskar Raju G., Prabhakar S., Rao S.S. 2005.: Studies on the beneficiation of barite. National metallurgical laboratory (madras centre). C.S.I.R. Madras Complex, Taramani, Chennai 600 (113), 322-330.
8) Bhaskar Raju G., Ratchambigai S., Ananda Rao M., Vasumathi N., Vijaya Kumar T.V., Prabhakar S., Subba Rao S. 2016.: Beneficiation of Barite Dumps by Flotation Column; Lab-Scale Studies to Commercial Production, Transactions of the Indian Institute of Metals 69(1), 75-81. https://doi.org/10.1007/s12666-015-0700-z.
9) Bhatti M.A. et al. 2017.: Beneficiation study on barite ore of Duddar area, district Lasbela, Balochistan province, Pakistan. Pak. J. Sci. Ind. Res. Series A: Phys. Sci. 60 (1), 9–22.
10) 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.
11) Blaschke S.: 1972. Przeróbka mechaniczna kopalin, Śląsk, Katowice.
12) Bolewski A. 1982.: Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geologiczne Warszawa.
13) Bolewski A., Manecki A. 1993.: Mineralogia szczegółowa, Wyd. PAE, Warszawa.
14) Bortolotti M., Lutterotti L., Pepponi G. 2017: Combining XRD and XRF analysis in one Rietveld-like fitting. Power Diffraction, No. 32; 225-230.
15) Boyarko G.Y., Bolsunovskaya L.M. 2023.: World's barite resources as critical raw material. Mining Science and Technology (Russia) Vol. 8 No. 4, 264-277. https://doi.org/10.17073/2500-0632-2023-02-85.
16) Boyarko G.Yu., Khatkov V.Yu. 2021.: Current state of production and consumption of barite raw materials in Russia. Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo

Assets Engineering Vol. 332 No. 10, 180–191. https://doi.org/10.18799/24131830/2021/10/3403.

17) 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. https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.01.016.
18) Bulatovic S.M. 2007.: Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice, vol. I. Elsevier, Amsterdam.
19) Bulatovic S.M. 2015.: Chapter 34 - Beneficiation of Barite Ores. In: Bulatovic, S.M. (Ed.), Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. Elsevier, Amsterdam, pp. 129–141.
20) Butte E., Harris M. 1988.: New mexico bureau of mines and mineral resources. Barite flotation, El Cuervo Butte.
21) Bzowski Z., Michalik B. 2015.: Mineral composition and heavy metal contamination of sediments originating from radium rich formation water, Chemosphere, Vol. 122, 79-87. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.077.
22) Canet C. et al. 2014.: Paleozoic bedded barite deposits from Sonora (NW Mexico): Evidence for a hydrocarbon seep environment of formation. Ore Geol. Rev. 56, 292–300.
23) Centeno L. et al. 2004.: Radium-226 in coal mine effluent, Perry County, Ohio. Proc. Of Annual Meeting of Geological Society of America, Boston.
24) Chałupnik S., Michalik B., Wysocka M., Skubacz K., Mielnikow A. 2001.: Contamination of settling ponds and rivers as a result of discharge of radium-bearing waters from Polish coal mines. Journal of Environmental Radioactivity Vol. 54, No 1, 85-98. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(00)00168-5.
25) Chałupnik S. 2007.: Rad w wodach kopalń węgla kamiennego na Górnym Śląsku – metody badań, ocena wpływu na środowisko, zapobieganie skażeniom. Prace Naukowe Głównego Instytutu Górnictwa nr 870.
26) Chałupnik S., Wysocka M., Janson E., Chmielewska I., Wiesner M. 2017.: Long term changes in the concentration of radium in discharge waters of coal mines and Upper Silesian rivers. Journal of Environmental Radioactivity. Vol. 171, 117-123.
27) Chałupnik S., Wysocka M., Chmielewska I., Samolej K. 2020.: Modern technologies for radium removal from water - a review. Water Resources and Industry. Vol. 23. 116–124.
28) Chen Z. et al. 2018.: Effect of modified starch on separation of fluorite from barite using sodium oleate. Physicochem. Probl. Mineral Process.
29) Chen X. et al. 2019.: The flotation separation of barite-calcite using sodium silicate as depressant in the presence of sodium dodecyl sulfate. Physicochem. Probl. Mineral Process. 55 (2), 346–355.
30) Chen Z. et al. 2019.: Flotation studies of fluorite and barite with sodium petroleum sulfonate and sodium hexametaphosphate. J. Mater. Res. Technol. 8 (1), 1267–1273.
31) Ciccu R., Curreli L., Giuliani S., Manc, P. P., and Massacci, G. 1987.: Optimisation of an integrated flowsheet for barite processing. APCOM 87. Proc. of the 20-th Int.

Symposium on the Application of Computers and Mathematics in the Mineral Industries. Volume 2: Metallurgy. Johannesburg, SAIMM, 281-293.
32) Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions on the 2017 list of Critical Raw Materials for the EU. Brussels COM (2017) 490.
33) Cowie M., Mously K., Fageeha O. 2009.: NORM Management in the Oil & Gas Industry. Proceedings of NORM & Natural Radiation Management conference, London.
34) de Bruyn P.L., Agar G.E. 1962.: Surface chemistry of flotation, in: Froth flotation – 50th anniversary volume, D.W. Fuerstenau (ed.), AIMM/SME, New York, 91–138.
35) de Jesus A.S.M. 1984.: Behaviour of radium in waterways and aquifers. Vienna: IAEA Tecdoc 310.
36) Dell C.C., Bunyard M.J., Rickelton W.A., Young P.A. 1972.: Release analysis – a comparison of techniques, Trans. Inst. Min. Metal., Sec., C, Mineral Process Extr. Metal., 81, C89-C96.
37) Deniz V., Umucu Y., Deniz O.T. 2022.: Estimation of grade and recovery in the Estimation of grade and recovery in the concentration of barite tailings by the flotation using the MLR and ANN analyses. Physicochem. Probl. Mineral Process. 58 (5).
38) Deng J., Yang S., Liu C., Li H. 2019.: Effects of the calcite on quartz flotation using the reagent scheme of starch/dodecylamine. Colloids and Surfaces A 583, 123983.
39) Dickson B.L. 1985.: Radium isotopes in saline seepages, South-Western Yilgarn, Western Australia. Geochimica and Cosmochemica Acta. Vol. 49.
40) Drzymała J., Lekki J. 1989a.: Mechanical, contactless, and collector flotation in the Hallimond tube, J. Colloid Interface Sci., 130: 197–204.
41) Drzymała J., Lekki J. 1989b.: Flotometry – another way of characterizing flotation, J. Colloid Interface Sci., 130, (1), 205–210.
42) Drzymała J. 1994a.: Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials, Advances in Colloid and Interface Sci., 50, 143–185.
43) Drzymala J. 1994b.: Characterization of materials by Hallimond tube flotation, Int. J. Miner. Process., part 1 – 42 (139–152), part 2 – 42 (153–167), part 3 – 55 (203–218, 1999.
44) Drzymała J. 2009.: Podstawy mineralurgii. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej. Wrocław.
45) Dymond J., Suess E., Lyle M. 1992.: Barium in deep-sea sediment: a geochemical proxy for paleoproductivity. Paleoceanography, 7, 163–181.
46) Dyrektywa Rady 2013/59/Euratom z dnia 5 grudnia 2013 r. ustanawiająca podstawowe normy bezpieczeństwa w celu ochrony przed zagrożeniami wynikającymi z narażenia na działanie promieniowania jonizującego oraz uchylająca dyrektywy 89/618/Euratom, 90/641/Euratom, 96/29/Euratom, 97/43/Euratom i 2003/122/Euratom.
47) Eggeling L., Genterb A., Kölbela T., Münch W. 2013.: Impact of natural radionuclides on geothermal exploitation in the Upper Rhine Graben. Geothermics 47:80–88. https://doi.org/10.1016/j.geoth ermics.2013.03.002.

48) Eriksen D.Ø., Sidhu R., Ramsøy T., Strålberg E., Iden K.I., Rye H. 2009.: Radioactivity in produced water from Norwegian oil and gas installations-concentrations bioavailability and doses to marine biota. Radioprotection 44, 869–874. https://doi.org/10.1051/radiopro/20095155.
49) Ettnhuber E. 1999.: Investigation of the Radiological Situation in the Mining Areas of Germany. Natural Radiation and NORM, London.
50) Fortier S.M. et al. 2022.: USGS critical minerals review: 2021. Min. Eng. 74 (5), 34.
51) Fuerstenau D.W. 2007.: a century of developments in the chemistry of flotation processing. w: Fuerstenau, M.C., Jameson, G., Yoon, R.H. (eds) Froth flotation, a century of innovation. Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc (SME), Littleton, 3–64.
52) Gafvert T., Sidhu R. 2003.: Radium in formation waters from oil fields in Norway. Int. Conference ENOR III, Dresden 2003.
53) 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.
54) Gao Z. et al. 2021.: Froth flotation of fluorite: a review. Adv. Colloid Interface Sci. 290, 102382.
55) Gaudin A.M. 1963.: Flotacja. Śląsk, Katowice.
56) Gellermann R., Nickstadt K., Ahrens C., 2018.: Determination and assessment of radiation exposure at workplaces with naturally occurring radioactive materials (NORM). Report from the investigation carried out by the Federal Office for Radiation Protection in Commissioned as part of departmental research by the BMU (UFOPLAN).https://doris.bfs.de/jspui/bitstream/urn:nbn:de:02212018071915620/3/BfS_2018_3616S12343.pdf.
57) Ghose S. 2002.: The release of radium from scales produced in the North Sea oil. fields. 7th Int. Symposium “Natural Radiation Environment” NRE-VII, Rodos 2002.
58) Good B. 1999.: a Review of Disposal Option for NORM Wastes Resulting from UK Oil & Gas Industry Production Operations. Natural Radiation and NORM, London.
59) Gray G., Judd A.G. 2003.: Barium Sulphate Production from Mine Waters in South East, Northumberland. British Mining No.73, The Northern Minę Research Society (NMRS) UK, 72-88.
60) Griffith E.M., Paytan A. 2012.: Barite in the ocean–occurrence, geochemistry and palaeoceanographic applications. Sedimentology 59 (6), 1817–1835.
61) Grigorova I., Dzhamyarov S., Nishkov I. 2015.: Barite flotation concentrate from Kremikovtzi „black” tailings. Journal of International Scientific Publications. Vol. 9.
62) Gruszczyk H. 1970.: Geologiczne warunki występowania barytu. Prace Instytutu Geologicznego, Warszawa, tom LIX; 9-30.
63) Gurpinar G., Sonmez E., Bozkurt V. 2004.: Effect of ultrasonic treatment on flotation of calcite, barite and quartz. Mineral Process. Extractive Metallurgy 113 (2), 91–95 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167065.
64) Hanna H.S., Somasundaran P. 1976.: Flotation of salt type minerals. In Flotation A.M. Gaudin Memorial Volume. Vol. 1, 197-272. New York; American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.

65) Heberling F., Metz V., Böttle M., Curti E., Geckeis H. 2018.: Barite recrystallization in the presence of ^{226}Ra and ^{133}Ba. Geochimica et Cosmochimica Acta No 232, 124-139.
66) International Center for Diffraction Data. Baza PDF-4+ 2023.
67) International Center for Diffraction Data. Baza PDF-4+ 2024.
68) Iordanidis A. 2002.: Geochemical aspects of Amynteon lignites, Northern Greece. Fuel. Vol. 81.
69) Jeremič M. 1970.: Złoża barytu w Jugosławii w: Geneza, występowanie i poszukiwanie barytu. Instytut Geologiczny, Prace – Tom LIX.
70) Jerzmański J., Komaś J. 1970.: Minerały złoża barytu w Stanisławowie na Dolnym Śląsku. Prace Instytutu Geologicznego, Warszawa, tom LIX; 85-96.
71) Jia R., Harris G. H., Fuerstenau D. W. 2002.: Chemical Reagents for Enhanced Coal Flotation, Coal Preparation, 22, 123-149.
72) Jing S., He D., Wu H., Liu S., Xie Z. 2020.: Behavior and mechanism of enamine on quartz flotation, Science Asia 46: 579-585. https://doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2020.074.
73) Jirasek J., Matysek D., Alexa P., Osovsky M., Uhlaf R., Sivek M. 2020.: High Specific Activity of Radium Isotopes in Barite from the Czech Part of the Upper Silesian Basin - An Example of Spontaneous Mine Water Treatment. Minerals Vol. 10, No 103; 1-11. https://doi.org/10.3390/min10020103.
74) Judd A. 2021.: Barium production from mine waters. Eccles Colliery, Backworth, Northumberland, UK 1937 to 1970. Prezentacja wygłoszona podczas warsztatów organizowanych w ramach projektu RadoNorm (niepublikowane).
75) Kecir M., Kecir A. 2015.: Selective flotation of barite and associated minerals: a comparative study. J of the Polish Mineral Engineering Society, 117-124.
76) Kecir M., Kecir A. 2016.: Efficiency of Barite Flotation Reagnets: a comparative study:. J. of the Polish Mineral Engineering Society, 269-278.
77) Kelly E. G., Spottiswood D. J. 1982.: Introduction to Mineral Processing. John Wiley & Sons, New York, 46-61.
78) Khademi A., Alemi A.A., Nasseri 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, Bethseda, Maryland.
79) Klassen V.I., Mokrousov V.A., 1963.: An introduction to the theory of flotation, przekład J. Lejii G.W. Polinga, Butterworths, London.
80) Klessa D. 2001.: Availabilities of radionuclides and non-radionuclides contaminants in sediments. Mine Water and the Environment. Katowice, Uniwersytet Śląski.
81) Konopacka Z., Drzymała J. 2002.: Generowanie krzywych klasyfikacji stosowanych do opisu procesów separacji, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej 96, Konferencje 32, 25-43.
82) Korczak K., Bzowski Z. 2010.: Monitoring rzeki Bierawki w aspekcie oddziaływania eksploatacji górniczej. Wiadomości Górnicze nr 5, 295-300.
83) Korczak K., Drobek L., Bzowski Z. 1995.: Wykorzystanie antropogenicznego zbiornika wód powierzchniowych jako osadnika wód dołowych KWK „Mysłowice”.

XVI Sympozjum IAWQ. Zabrze, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN, 257-264.

84) Kotas A. 1982.: Zarys budowy geologicznej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Materiały konferencyjne 54 Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Wyd. Geol. Warszawa.

85) Kozłowski S., Gawlik Z. 1970.: Złoża barytu w Górach Świętokrzyskich. Prace Instytutu Geologicznego, Warszawa, tom LIX; 157-178.

86) Larachi N., Bali A., Ould Hamou M., Bensaadi S. 2019.: Recovery of lead and barite from the abandoned Ichmoul mine wastes in Algeria. Environ. Earth Sci. 78, 1–12. Lasbela, Balochistan province, Pakistan. Pak. J. Sci. Ind. Res. Series A: Phys. Sci. 60.

87) Laskowski J., Łuszczkiewicz A. 1989.: Przeróbka kopalin. Wzbogacanie surowców mineralnych. Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

88) Lauria D.C., Almeida R.M.R., Sracek O. 2004.: Bahaviour of radium, thorium and uranium in groundwater near the Buena Lagoon in the Coastal Zone of the State of Rio de Janeiro, Brazil. Environmental Geology. Vol. 47, No 1, 11-19. https://doi:10.1007/s00254-004-1121-1.

89) Lebecka J. i in. 1987.: Influence of Mining Activity on Distribution of Radium in the Natural Environment. 4th Working Meeting Isotopes in Nature, Leipzig, Academy of Science of the GDR 1987.

90) Lebecka J. 1990.: Metoda i technologia oczyszczania radu z wód typu a z KWK Krupiński. Dokumentacja wewnętrzna GIG.

91) 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.

92) Lebecka J., Chałupnik S., Mielnikow A. 1993.: Monitoring i ograniczanie promieniotwórczych skażeń środowiska powodowanych przez górnictwo węglowe. Int. Conference Ecological Aspects of Underground Mining. Katowice, GIG.

93) Lebecka J., Chałupnik S., Wysocka M. 1994a.: Radioactivity of Mine Waters in Upper Silesian Coal Basin and its Influence on Natural Environment. Proc. of 5th Int. Mine Water Congress, Quorn Repro Ltd., Loughgorough, England.

94) Lebecka J., Łukasik B., Chałupnik S. 1994b.: Purification of Saline Waters from Coal Mines from Radium and Barium. Proc. of 5th Int. Mine Water Congress, Quorn Repro Ltd, Loughgorough, England.

95) Leopold K., Georgescu D.P., Jovanovic P., Juhasz L., Höpfner K.A., Laciok B., Michalik B., Moravanska H., Poffijn A., Schulte E-H, Szerbin P., Weiβ D., Wiegand J. 2002.: TENORM HARM: a pan-European compilation of Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials. Geo2002 – Planet Erde: Vergangenheit, Entwicklung and Zukunft, Würzburg. Schriftenreihe der Deutschen Geologischen Gesellschaft 21, 222-223.

96) Liu C., Song S., Li H. 2019.: Selective flotation of fluorite from barite using trisodium phosphate as a depressant. Miner. Eng. 134, 390–393.

97) Liu C. et al. 2020.: The utilization of citric acid as a depressant for the flotation separation of barite from fluorite. Miner. Eng. 156.

98) Liu W., Wang X., Xu H., Miller J. 2017.: . Physical chemistry considerations in the selective flotation of bastnaesite with lauryl phosphate. Miner. Metall. Process 34, 116–124.
99) 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. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.023.
100) Makuła H., Bzowski Z. 2020.: Barite in sediments from underground waters of hard coal mines of the Upper Silesian Coal Basin (Poland), Proceedings of the 28th International Symposium on Mine Planning and Equipment Selection – MPES 2019, pp. 369-375. https://doi.org/10.1007/978-3-030-33954-8_44.
101) Makuła H., Michalik B., Bzowski Z. 2020.: Bar, stront i rad w osadach podziemnych i powierzchniowych osadników wód dołowych. Przegląd Górniczy Nr 3 (1168), 9-14.
102) Malewski J. 1990.: Modelowanie i symulacja systemów wydobycia i przeróbki skał, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa nr 60, Monografie nr 27, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
103) Marinakis K.I., Shergold H.L. 1985a.: The mechanism of fatty acid adsorption in the presence of fluorite, calcite and barite, Int. J. Mineral Process., 14, 161–176.
104) Marinakis K.I., Shergold H.L. 1985b.: Influence of Sodium-Silicate Addition on the Adsorption of Oleic-Acid by Fluorite, Calcite and Barite. Int. J. Miner. Process. 14 (3), 177–193.
105) Martel A.T. et al. 2001.: Brines in the Carboniferous Sydney Coalfield, Northern Canada. Applied Geochemistry. Vol. 16.
106) Martin P., Akber R.A. 1999.: Radium isotopes as indicators of adsorption-desorption interactions and barite formation in groundwater. J. Environ. Radioactiv. 46, 271-286. https://doi.org/10.1016/S0265-931X(98)00147-7.
107) Mayer F.W 1951.: Krzywe średniej wartości (krzywe „M”), cz. I, Metoda krzywych średniej wartości w przeróbce mechanicznej, Przegląd Górniczy, 11, 446–452.
108) Mayer F.W. 1952.: Przemysłowe badania przeróbcze krzywymi „M”. B. Mieszanina trzech i więcej węgli, Przegląd Górniczy, 4, 148–153.
109) Michalik B. i in. 1997.: Radioactive deposits in Polish coal mines and their influence on the natural environment. Proc. of 6th International Mine Water Congress, Bled.
110) Michalik B. 2004.: Environmental pollution caused by natural radioactivity occurring in mining industry – the scale of the problem. Sustainable Post-Mining Land Managemenet, Edited by: Euromines, CBPM CUPRUM Wrocław and Mineral and Energy Economy Research Institute Polish Academy of Science, Kraków – Wrocław, 145-154.
111) Michalik B., 2005.: The assessment of exposure to ionizing radiation at spoil banks. Naturally Occurring Radioactive Materials NORM IV. IAEA-TECDOC-1472, IAEA, October 2005, 104-116.
112) Michalik B., Wysocka M., Chałupnik S., Skubacz K., Mielnikow A., Trząski L., 2005.: Contamination caused by radium discharged with mine effluents into inland waters. Radioprotection 40 (Suppl. 1), 503-509.

113) Michalik B., 2006.: Naturalna promieniotwórczość w węglu kamiennym i stałych produktach jego spalania. Karbo nr 1, 2-12.
114) Michalik B. 2008.: NORM impacts on the environment: An approach to complete environmental risk assessment using the exapmle of areas contaminated due to mining activity. Applied Radiation Isotopes Vol. 66, s. 1661-1665.
115) Michalik B., Wysocka M., Chmielewska I. 2009.: Phytotechnology – is there a possibility to use for land reclamation of areas contaminated by Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials? Radioprotection Vol. 44, No. 5, 799-804.
116) Michalik B. 2011.: Skażenie promieniotwórcze środowiska powodowane działalnością podziemnych zakładów górniczych. Prace naukowe Głównego Instytutu Górnictwa Nr 883. Katowice.
117) Michalik B. 2013.: Kryteria Klasyfikacji osadów kopalnianych zawierających podwyższone stężenia izotopów radu. Przegląd Górniczy nr 5, 123-127.
118) Michalik B., Bonczyk M. 2013.: Zmiany właściwości osadów kopalnianych związane z rozpadem promieniotwórczym występujących w nich izotopów radu. Przegląd Górniczy nr 6, 74-82.
119) Michalik B., Wysocka M., Bonczyk M., Samolej K., Chmielewska I. 2020.: Long term behaviour of radium rich deposits in a lake ecosystem. Journal of Environmental Radioactivity. Vol. 222. https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2020.106349.
120) Michalik B, Makuła H., Bzowski Z. 2022.: An attempt towards the safe utilisation of dangerous sediments deriving from mine water: a case study from the Polish part of the Upper Silesian Basin, Int. J. Mining and Mineral Engineering, Vol. 13, No. 1, 49-63.
121) Michalik B., Dvorzhak A., Pereira R., Lourenco J., Haanes H., Di Carlo Ch., Nuccetelli C., Venoso G., Leonardi F., Trevisi R., Trotti F., Ugolini R., Pannecoucke L., Blancharte P., Perez-Sanchez D., Real A., Nieto Escribano A., Fevrier L., Kallio A., Skipperud L. Jerome S.M., Mrdakovic Popic J. 2023.: a methodology for the systematic identification of naturally occurring radioactive materials (NORM). Science of the Total Environment, 881, 163324. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.163324
122) Mohanty M.K., Honaker R.Q. 1999.: a comparative evaluation of the leading advanced flotation technologies, Minerals Engineering, Vol. 12 (1), 1–13.
123) Molaei N., Razavi H., Chehreh Chelgani S., 2018.: Designing different beneficiation techniques by Taguchi method for upgrading Mehdi Abad white barite ore. Min. Proc. And Extract. Metallurgy Review. 39 No. 3, 198-201. https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1399889.
124) Mrdakovic Popic J., Urso L., Michalik B. 2023.: Assessing the exposure situations with naturally occurring radioactive materials across European countries by means of the e-NORM survey. Science of the Total Environment, 905, 167065
125) Parks G.A. 1965.: Isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous complex systems, Chemical Reviews, 65(2), 177–198.

126) Parsonage P., Watson D., Hickey T.J. 1982.: Surface texture, slime coating and floatation of some industrial minerals, XIV IMPC, CIM Toronto, V-5.1–V-5.22.
127) Paschoa A.S., Nobrega A.W. 1991.: Non-nuclear mining with radiological implications in Araxa. Int. Conf. on Radiation Hazards in Mining, Golden, Colorado.
128) Paulo A. 1970.: Mineralizacja barytowo-kwarcowo-siarczkowa w Tatrach. Prace Instytutu Geologicznego, Warszawa, tom LIX; 255-270.
129) Pawłowska J. 1970.: Mineralizacja barytowa w północnej części niecki śródsudeckiej. Prace Instytutu Geologicznego, Warszawa, tom LIX; 97-124.
130) Paytan A., Moore W.S., Kastner M. 1996.: Sedimentation rate as determined by 226Ra activity in marine barite. Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 4313–4319.
131) Penaloza I., Tita A., McNew E., Chu P. 2023.: Barite resources, production and recovery using froth flotation: a review, Minerals Engineering 203. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2023.108327.
132) 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.
133) Pluta I. 1988.: Uran w wodach utworów karbońskich południowego obszaru GZW. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Górnictwo z. 172.
134) Polański A., Smulikowski K. 1969.: Geochemia. Warszawa. Wydawnictwa Geologiczne.
135) Pradel K. 1999.: Laboratoryjne i przemysłwe wzbogacanie barytowych odpadów poflotacyjnych z Boguszowa Gorc. Fizykochemiczne Problemy przeróbki Kopalin 33(1), 173-180.
136) Pudlo W. 1971.: o pewnej metodzie aproksymacji krzywych wzbogacalności, Zeszyty Problemowe Górnictwa PAN, Zeszyt 2, Vol. 9, 83-103.
137) Puertas D.F., Suarez-Navarro J.A., Alonso M.M., Gasco C., 2021. NORM waste, cements, and concretes. a review. Mater. Constr. 71 (344), 259. https://doi.org/ 10.3989/mc.2021.13520.
138) Qian Y.J., Gao L. 2014.: Study on flotation separation for fluorite and salt minerals of calcite and barite. China Non-Met. Miner. Ind., 4, 18-21.
139) Qian Y. et al. 2022.: Effect of Calcium Ion on the Flotation of Fluorite and Calcite Using Sodium Oleate as Collector and Tannic Acid as Depressant. Minerals 12 (8), 996.
140) 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).
141) Ralston J. 1992.: The influence of particle size and contact angle in flotation, in: Colloid Chemistry in Mineral Processing, J.S. Laskowski i J. Ralston (eds.), Development in Mineral Processing, D.W. Fuerstenau (red. serii), Vol. 12, Chap. 6, 203–224.
142) Ren Z. et al. 2021.: Comparison of sodium oleate and sodium petroleum sulfonate for low-temperature flotation of fluorite and the collecting mechanisms. Mining, Metall. Exploration 38, 2527–2536.

143) Ren Z., Yu F., Gao H., Chen Z., Peng Y., Liu L. 2017.: Selective separation of fluorite, barite and calcite with valonea extract and sodium fluosilicate as depressants, Minerals, Vol. 7, No.24. https://doi.org/10.3390/min7020024.
144) Rietveld H.M. 1969.: a profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Crystallography 2, 65–71. http://dx.doi.org/10.1107/S0021889869006558.
145) Rodriguez-Carvajal J. 1997.: Structural Analysis from Power Diffraction Data The Rietveld Method. In Proc. Ecole Cristallographie et Neutrons. Paris.
146) Rosen M.J. 1978.: Surfactants and Interfacial Phenomena John 470 Wiley & Sons Inc., New York City.
147) Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 23 listopada 2016r. w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących prowadzenia ruchu podziemnych zakładów górniczych (Dz. U. z 2017r. poz. 1118 ze zm.)
148) Różkowski A. 2002.: Solanki Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego Nr 404.
149) Różkowski A., Wilk Z. 1982.: Hydrologiczne problemy GZW i jego północnej części. Materiały LVI Konferencji Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Sosnowiec.
150) 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. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.10.023.
151) Sadowski Z. 1992.: The influence of sodium lignin sulfonate on the adsorption on sodium dodecyl sulfate on salt-type mineral surfaces. Miner. Eng. 5 (3–5), 421–428.
152) Sałdan M. 1965.: Metalogeneza uranu w utworach karbońskich GZW. Biuletyn Instytutu Geologicznego. Vol. 5.
153) Schramm L.L. 2000.: Surfactants, Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry; American Chemical Society, Washington, DC.
154) Schulz N.F., 1970.: Separation efficiency, Trans. Soc. Min. Eng., AIME, 247, 81–87.
155) Schulz K.J. 2023.: Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply. Geological Survey.
156) Schulze H.J. 1992.: Elements of physically – based modelling of the flotation process, Innovation in Flotation Technology, Vol. 208, Kluwer Academic Publishers, London.
157) Schulze H.J. 1993.: Flotation as a heterocoagulation process: possibilities of calculating the probability of flotation, in: Coagulation and flocculation. Theory and applications, Marcel Dekker Inc., New York.
158) 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.
159) Smolders C.A. 1961.: Contact angles, wetting and dewetting of mercury, praca doktorska, University of Utrecht, Holandia.
160) 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.

161) Solecki A.T. 1997.: Radioaktywność środowiska geologicznego. Wrocław. Wydaw. Uniwersytetu Wrosławskiego.
162) Sroga C., Bobiński W., Kozdrój W. 2018.: Pozycja geologiczna złoża barytu z fluorytem w Jeżowie Sudeckim (Góry Kaczawskie). Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego Nr 472; 231-254.
163) Szałamacha M. 1976.: o złożowej mineralizacji barytowo-fluorytowej w Jeżowie Sudeckim (Sudety Zachodnie). Kwartalnik Geologiczny, t. 20, nr 2, 215-245.
164) Ślączka A.S. 1987.: Effects of an ultrasonbic field on the flotation selectivity of barite from a barite-fluorite-quartz ore. Int. J. of Mineral Processing 20, 193-210. https://doi.org/10.1016/0301-7516(87)90066-4.
165) Tomza I., Lebecka J. 1981.: Radium Bearing Waters in Coal Mines. Proc. Of Int. Conf. on Radiation Hazard in Mining. Golden, Colorado, USA.
166) Tomza I., Lebecka J., Pluta I. 1986.: Promieniotwórczość wód występujących w utworach karbońskich GZW. Prace Głównego Instytutu Górnictwa. Katowice.
167) Udenko A., Onyedika Gerald, A. C., Martins O., Ausaji A. 2011.: Flotation recovery of barite from ore using palm bunch based collector. International Journal Chemical Sciences 9 (3), 1518–1524.
168) Ustawa Prawo atomowe (Dz. U. z 2024r. poz. 1277 ze zm.).
169) Ustawa Prawo geologiczne i górnicze (Dz. U. z 2024r. poz. 1290 ze zm.).
170) 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)SO4 + H2O: I. The effect of strontium content on radium uptake by barite. Applied Geochemistry 89, 59-74. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.019.
171) Wang H., Dai H., Yang W., Li T. 2014.: Research on the flotation experiment of a low-grade barite ore in Myanmar. Applied Mechanics and Materials 644-650, 5277–5280.
172) Wang H.J., Dai H.X., Yang W.L., Li T.T. 2014.: The beneficiation of the Barite Ore in China. Appl. Mech. Mater. 644, 5368–5371.
173) Wardaszko T., Pietrzak-Flis Z., Radwan I. 1996.: Występowanie 226Ra 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.
174) Wei M., Ban B., Li J., Sun J., Li F., Jiang X., Chen S. 2020.: Flotation Behaviour, Collector Adsorption Mechanisam of Quartz and Feldspar-Quartz System Using PEA as a Novel Green Collector. Silicon, 12, 327-338.
175) Wells A.F., 1993.: Strukturalna chemia nieorganiczna, WNT, Warszawa.
176) Wiegand J. 2004.: Radioactive contamination of Surface waters, sediments and soil caused by coal mining in the Ruhr District (Germany). Proceedings of the NORM IV Conference, Szczyrk.
177) Wiegand J.W., Feige S. 2002.: Origin of radium in high mineralized waters. IAEA, TEC DOC-1271, pp. 107-111.
178) www.potopk.pl.
179) www.ukladokresowy.pl.

180) Wysocka M., Chałupnik S., Janson E., Bondaruk J. 2015.: Identification of Hazards for Water Environment in the Upper Silesian Coal Basin Caused by the Discharge of Salt Mine Water Containing Particularly Harmful Substances and Radionuclides. Journal of Sustainable Mining. Vol. 14 No. 4, 179-187. https://doi:10.1016/j.jsm.2016.01.001.
181) Wysocka M., Chałupnik S., Chmielewska I., Janson E., Radziejowski W., Samolej K., 2019.: Natural Radioactivity in Polish Coal Mines – An Attempt to Assess the Trend of Radium Release into the Environment. Mine Water and the Environment. Vol. 38, 581-589. https://doi.org/10.1007/s10230-019-00626-0.
182) Wysocka M., Skubacz K., Michalik B., Chałupnik S., Skowronek J., Bonczyk M., Chmielewska I., Samolej K. 2021.: The system of monitoring and controlling natural radiation hazards in Polish coal mines. International Journal of Mining and Mineral Engineering. Vol. 12 No. 3, 229-249. https://doi.org/10.1504/ijmme.2021.119216.
183) Yang S., Xu Y., Liu C., Huang L., Huang Z., Li H. 2020.: The anionic flotation of fluorite from barite using gelatinized starch as the depressant. Colloids and Surfaces A 597, 124794.
184) Younger P.L. et al. 1994.: Application of geochemical mineral exploitation techniques to the cataloguing of discharges from abandoned mines in north east Englnad. Proc. of 5th Int. Mine Water Congress, Quorn Repro Ltd., Loughgorough, England.
185) Zhao S. 2003.: Flotation of quartz using N-(2-aminoethyl)-octadecanamide as collector. J. Cent. South Univ. Technol. Vol. 10 No 4.
186) Zhao Y., Liu S., Li X., Li T., Hou K. 2014.: Recovery of low grade barite ore by flotation in the southwest area of China. Applied Mechanics and Materials, 3865–3868. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.543-547.3865.
187) Zheng R., Ren Z., Gao H., Qian Y. 2018.: Evaluation of sulfonate-based collectors with different hydrophobic tails for flotation of fluorite. Minerals 8 (2), 57.
188) Zhu C. 2004.: Coprecipitation in the barite isostructural family: 1. Binary mixing properties. Geochim. Cosmochim. Acta. 68, 3327-3337. https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.014.
189) Zielinski R.A., Otton J.K. 1999.: Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Produced Water and Oil-Field Equipment – An Issue for the Energy Industry; U.S. Geological Survey: Reston, VA, USA.

Załącznik

Tabela 1. Wyniki flotacji odwróconej z wykorzystaniem odczynnika Armoflote 17 w funkcji jego dawki i pH

Dawka	Koncentrat (K)/ Odpad (O)	Wychód [%]	Zawartość SiO_2 [%]	Zawartość $BaSO_4$ [%]	Uzysk SiO_2 [%]	Uzysk $BaSO_4$ [%]
1	2	3	4	5	6	7
pH 7						
200	K	35,81	58,32	20,89	51,51	28,86
	O	64,19	30,63	28,72	48,49	71,14
	Suma	100,00	40,55	25,92	100,00	100,00
400	K	38,11	66,22	14,04	59,25	22,10
	O	61,89	28,05	30,47	40,75	77,90
	Suma	100,00	42,60	24,21	100,00	100,00
600	K	39,03	68,40	13,04	62,95	20,93
	O	60,97	25,77	31,53	37,05	79,07
	Suma	100,00	42,41	24,31	100,00	100,00
800	K	38,21	72,75	12,50	66,63	19,05
	O	61,79	22,53	32,85	33,37	80,95
	Suma	100,00	41,72	25,10	100,00	100,00
1000	K	40,83	75,43	10,24	74,17	17,02
	O	59,17	18,12	34,45	25,83	82,98
	Suma	100,00	41,52	24,57	100,00	100,00
pH 8						
200	K	36,04	63,55	14,50	57,36	21,26
	O	63,96	26,62	30,26	42,64	78,74
	Suma	100,00	39,93	24,58	100,00	100,00
400	K	38,17	67,77	11,70	63,05	17,74
	O	61,83	24,52	33,50	36,95	82,26
	Suma	100,00	41,03	25,18	100,00	100,00
600	K	36,95	72,24	9,62	65,30	13,68
	O	63,05	22,50	35,57	34,70	86,32
	Suma	100,00	40,88	25,98	100,00	100,00
800	K	34,78	75,63	7,88	65,89	9,78
	O	65,22	20,88	38,75	34,11	90,22
	Suma	100,00	39,92	27,75	100,00	100,00
1000	K	39,66	80,48	6,25	75,43	7,78
	O	60,34	17,23	48,70	24,57	92,22
	Suma	100,00	42,31	31,73	100,00	100,00
pH 9						
200	K	40,41	66,74	10,23	64,76	16,74
	O	59,59	24,63	34,52	35,24	83,26
	Suma	100,00	41,65	24,70	100,00	100,00
400	K	39,73	72,63	9,43	70,10	14,42
	O	60,27	20,42	36,88	29,90	85,58
	Suma	100,00	41,16	25,97	100,00	100,00

1	2	3	4	5	6	7
600	K	39,78	75,93	8,04	73,37	12,25
	O	60,22	18,21	38,06	26,63	87,75
	Suma	100,00	41,17	26,12	100,00	100,00
800	K	36,06	80,68	7,00	74,13	8,14
	O	63,94	15,88	44,57	25,87	91,86
	Suma	100,00	39,25	31,20	100,00	100,00
1000	K	38,17	83,62	4,50	82,65	5,19
	O	61,83	10,84	50,70	17,35	94,81
	Suma	100,00	38,62	33,51	100,00	100,00

Tabela 2. Wyniki flotacji odwróconej z wykorzystaniem odczynnika Armoflote 18 w funkcji jego dawki i pH

Dawka	Koncentrat (K)/ Odpad (O)	Wychód [%]	Zawartość SiO_2 [%]	Zawartość $BaSO_4$ [%]	Uzysk SiO_2 [%]	Uzysk $BaSO_4$ [%]
1	2	3	4	5	6	7
pH 7						
200	K	31,47	55,21	20,05	42,27	26,82
	O	68,53	34,63	25,13	57,73	73,18
	Suma	100,00	41,11	23,53	100,00	100,00
400	K	33,11	58,12	20,53	47,31	26,81
	O	66,89	32,04	27,74	52,69	73,19
	Suma	100,00	40,68	25,35	100,00	100,00
600	K	36,85	68,04	15,04	59,05	20,78
	O	63,15	27,53	33,45	40,95	79,22
	Suma	100,00	42,46	26,67	100,00	100,00
800	K	38,78	69,03	14,24	62,09	21,03
	O	61,22	26,70	33,87	37,91	78,97
	Suma	100,00	43,12	26,26	100,00	100,00
1000	K	35,98	71,20	8,66	64,16	11,88
	O	64,02	22,36	36,10	35,84	88,12
	Suma	100,00	39,93	26,23	100,00	100,00
pH 8						
200	K	35,82	60,87	16,54	51,11	23,21
	O	64,18	32,50	30,55	48,89	76,79
	Suma	100,00	42,66	25,53	100,00	100,00
400	K	34,53	65,54	14,87	53,36	19,93
	O	65,47	30,21	31,51	46,64	80,07
	Suma	100,00	42,41	25,76	100,00	100,00
600	K	37,24	67,05	13,85	59,84	20,45
	O	62,76	26,70	31,96	40,16	79,55
	Suma	100,00	41,73	25,22	100,00	100,00
800	K	35,89	70,21	10,95	60,14	14,25
	O	64,11	26,05	36,88	39,86	85,75
	Suma	100,00	41,90	27,57	100,00	100,00

1	2	3	4	5	6	7
1000	K	34,34	72,63	8,21	60,18	10,37
	O	65,66	25,14	37,10	39,82	89,63
	Suma	100,00	41,45	27,18	100,00	100,00
pH 9						
200	K	40,97	61,14	15,78	59,23	25,83
	O	59,03	29,20	31,44	40,77	74,17
	Suma	100,00	42,28	25,02	100,00	100,00
400	K	43,09	68,07	13,42	65,11	22,56
	O	56,91	27,61	34,88	34,89	77,44
	Suma	100,00	45,04	25,63	100,00	100,00
600	K	44,22	75,07	11,21	70,81	19,52
	O	55,78	24,53	36,63	29,19	80,48
	Suma	100,00	46,88	25,39	100,00	100,00
800	K	41,97	83,88	6,52	78,54	10,12
	O	58,03	16,58	41,89	21,46	89,88
	Suma	100,00	44,83	27,04	100,00	100,00
1000	K	40,67	86,21	6,21	80,80	8,73
	O	59,33	14,04	44,51	19,20	91,27
	Suma	100,00	43,39	28,93	100,00	100,00

Tabela 3. Wyniki flotacji odwróconej z wykorzystaniem odczynnika Armac T w funkcji jego dawki i pH

Dawka	Koncentrat (K)/ Odpad (O)	Wychód [%]	Zawartość SiO_2 [%]	Zawartość $BaSO_4$ [%]	Uzysk SiO_2 [%]	Uzysk $BaSO_4$ [%]
1	2	3	4	5	6	7
pH 7						
200	K	25,81	49,53	24,74	31,42	27,75
	O	74,19	37,61	22,41	68,58	72,25
	Suma	100,00	40,69	23,01	100,00	100,00
400	K	27,65	55,14	20,43	39,35	23,24
	O	72,35	32,48	25,79	60,65	76,76
	Suma	100,00	38,75	24,31	100,00	100,00
600	K	30,73	60,43	18,53	47,77	23,75
	O	69,27	29,32	26,40	52,23	76,25
	Suma	100,00	38,88	23,98	100,00	100,00
800	K	30,05	64,42	15,05	51,78	18,36
	O	69,95	25,77	28,76	48,22	81,64
	Suma	100,00	37,39	24,64	100,00	100,00
1000	K	30,28	67,21	12,42	55,97	14,56
	O	69,72	22,96	31,65	44,03	85,44
	Suma	100,00	36,36	25,83	100,00	100,00
pH 8						
200	K	28,35	53,52	22,04	37,74	28,73
	O	71,65	34,93	21,63	62,26	71,27
	Suma	100,00	40,20	21,75	100,00	100,00
400	K	26,22	56,57	19,54	39,30	23,03
	O	73,78	31,05	23,21	60,70	76,97
	Suma	100,00	37,74	22,25	100,00	100,00

1	2	3	4	5	6	7
600	K	30,37	50,22	21,46	39,84	26,81
	O	69,63	33,07	25,55	60,16	73,19
	Suma	100,00	38,28	24,31	100,00	100,00
800	K	31,57	55,34	19,43	44,91	26,61
	O	68,43	31,32	24,72	55,09	73,39
	Suma	100,00	38,90	23,05	100,00	100,00
1000	K	29,63	60,21	18,08	46,85	22,30
	O	70,37	28,76	26,52	53,15	77,70
	Suma	100,00	38,08	24,02	100,00	100,00
pH 9						
200	K	31,72	56,86	20,54	42,96	28,57
	O	68,28	35,07	23,85	57,04	71,43
	Suma	100,00	41,98	22,80	100,00	100,00
400	K	28,27	60,25	17,22	41,16	20,22
	O	71,73	33,95	26,78	58,84	79,78
	Suma	100,00	41,38	24,08	100,00	100,00
600	K	25,69	63,42	15,63	41,63	15,39
	O	74,31	30,74	29,71	58,37	84,61
	Suma	100,00	39,14	26,09	100,00	100,00
800	K	22,95	67,51	13,51	41,44	10,19
	O	77,05	28,41	35,44	58,56	89,81
	Suma	100,00	37,38	30,41	100,00	100,00
1000	K	24,27	68,14	18,08	44,99	13,62
	O	75,73	26,70	36,75	55,01	86,38
	Suma	100,00	36,76	32,22	100,00	100,00

Tabela 4. Wyniki flotacji odwróconej z wykorzystaniem odczynnika DDA (dodecyloamina) w funkcji jego dawki i pH

Dawka	Koncentrat (K)/ Odpad (O)	Wychód [%]	Zawartość SiO_2 [%]	Zawartość $BaSO_4$ [%]	Uzysk SiO_2 [%]	Uzysk $BaSO_4$ [%]
1	2	3	4	5	6	7
pH 7						
200	K	45,68	40,31	27,05	48,31	46,02
	O	54,32	36,27	26,68	51,69	53,98
	Suma	100,00	38,12	26,85	100,00	100,00
400	K	43,03	46,53	25,02	51,75	40,69
	O	56,97	32,76	27,55	48,25	59,31
	Suma	100,00	38,69	26,46	100,00	100,00
600	K	42,29	53,31	17,24	59,66	26,79
	O	57,71	26,42	34,53	40,34	73,21
	Suma	100,00	37,79	27,22	100,00	100,00
800	K	41,29	70,93	12,65	74,34	20,07
	O	58,71	17,22	35,43	25,66	79,93
	Suma	100,00	39,40	26,02	100,00	100,00
1000	K	39,62	76,12	10,22	77,18	15,42
	O	60,38	14,77	36,78	22,82	84,58
	Suma	100,00	39,08	26,26	100,00	100,00

1	2	3	4	5	6	7
pH 8						
200	K	43,57	42,65	26,20	48,82	42,74
	O	56,43	34,52	27,10	51,18	57,26
	Suma	100,00	38,06	26,71	100,00	100,00
400	K	41,27	45,52	24,80	48,67	39,88
	O	58,73	33,74	26,27	51,33	60,12
	Suma	100,00	38,60	25,66	100,00	100,00
600	K	44,05	46,31	20,51	54,22	31,84
	O	55,95	30,78	34,56	45,78	68,16
	Suma	100,00	37,62	28,37	100,00	100,00
800	K	44,90	55,93	16,52	62,27	26,42
	O	55,10	27,62	37,50	37,73	73,58
	Suma	100,00	40,33	28,08	100,00	100,00
1000	K	43,07	58,24	14,81	64,31	22,42
	O	56,93	24,46	38,78	35,69	77,58
	Suma	100,00	39,01	28,46	100,00	100,00
pH 9						
200	K	45,90	45,84	24,54	54,38	41,62
	O	54,10	32,63	29,21	45,62	58,38
	Suma	100,00	38,69	27,07	100,00	100,00
400	K	43,68	48,46	23,81	55,15	37,01
	O	56,32	30,57	31,43	44,85	62,99
	Suma	100,00	38,39	28,10	100,00	100,00
600	K	48,37	55,55	19,76	66,16	32,84
	O	51,63	26,61	37,85	33,84	67,16
	Suma	100,00	40,61	29,10	100,00	100,00
800	K	49,00	65,86	14,57	73,89	25,66
	O	51,00	22,35	40,55	26,11	74,34
	Suma	100,00	43,67	27,82	100,00	100,00
1000	K	49,78	67,87	14,95	75,83	26,47
	O	50,22	21,45	41,16	24,17	73,53
	Suma	100,00	44,56	28,11	100,00	100,00

Tabela 5. Wyniki flotacji odwróconej z wykorzystaniem odczynnika Liquid B-50 w funkcji jego dawki i pH

Dawka	Koncentrat (K)/ Odpad (O)	Wychód [%]	Zawartość SiO_2 [%]	Zawartość $BaSO_4$ [%]	Uzysk SiO_2 [%]	Uzysk $BaSO_4$ [%]
1	2	3	4	5	6	7
pH 7						
200	K	36,23	45,50	27,21	38,80	34,73
	O	63,77	40,77	29,05	61,20	65,27
	Suma	100,00	42,48	28,38	100,00	100,00
400	K	33,82	50,10	25,21	39,70	29,74
	O	66,18	38,88	30,43	60,30	70,26
	Suma	100,00	42,67	28,66	100,00	100,00
600	K	33,54	50,22	26,10	40,39	30,13
	O	66,46	37,41	30,55	59,61	69,87
	Suma	100,00	41,71	29,06	100,00	100,00

1	2	3	4	5	6	7
800	K	30,96	48,46	26,45	37,17	27,27
	O	69,04	36,73	31,63	62,83	72,73
	Suma	100,00	40,36	30,03	100,00	100,00
1000	K	32,05	50,56	26,50	39,50	29,11
	O	67,95	36,53	30,44	60,50	70,89
	Suma	100,00	41,03	29,18	100,00	100,00
pH 8						
200	K	36,23	75,66	7,47	66,61	9,17
	O	63,77	21,55	42,05	33,39	90,83
	Suma	100,00	41,15	29,52	100,00	100,00
400	K	38,12	74,69	7,25	69,47	9,39
	O	61,88	20,22	43,08	30,53	90,61
	Suma	100,00	40,99	29,42	100,00	100,00
600	K	33,54	74,87	7,15	66,48	8,16
	O	66,46	19,05	40,60	33,52	91,84
	Suma	100,00	37,77	29,38	100,00	100,00
800	K	30,96	64,06	15,60	52,00	16,79
	O	69,04	26,51	34,67	48,00	83,21
	Suma	100,00	38,13	28,77	100,00	100,00
1000	K	32,05	60,98	17,98	50,02	20,17
	O	67,95	28,74	33,58	49,98	79,83
	Suma	100,00	39,07	28,58	100,00	100,00
pH 9						
200	K	36,23	80,74	6,04	69,06	7,23
	O	63,77	20,55	44,05	30,94	92,77
	Suma	100,00	42,36	30,28	100,00	100,00
400	K	38,12	75,98	8,76	66,31	11,42
	O	61,88	23,78	41,85	33,69	88,58
	Suma	100,00	43,68	29,23	100,00	100,00
600	K	33,54	74,53	9,75	60,98	10,75
	O	66,46	24,07	40,85	39,02	89,25
	Suma	100,00	40,99	30,42	100,00	100,00
800	K	30,98	70,69	12,57	53,34	12,79
	O	69,02	27,72	38,43	46,66	87,21
	Suma	100,00	41,02	30,42	100,00	100,00
1000	K	32,05	65,84	14,41	53,67	15,93
	O	67,95	26,81	35,88	46,33	84,07
	Suma	100,00	39,32	29,00	100,00	100,00