

Badania izotopowe na terenie kopalni odkrywkowych węgla

Na przykładzie kopalni węgla brunatnego Bełchatów

Wstęp

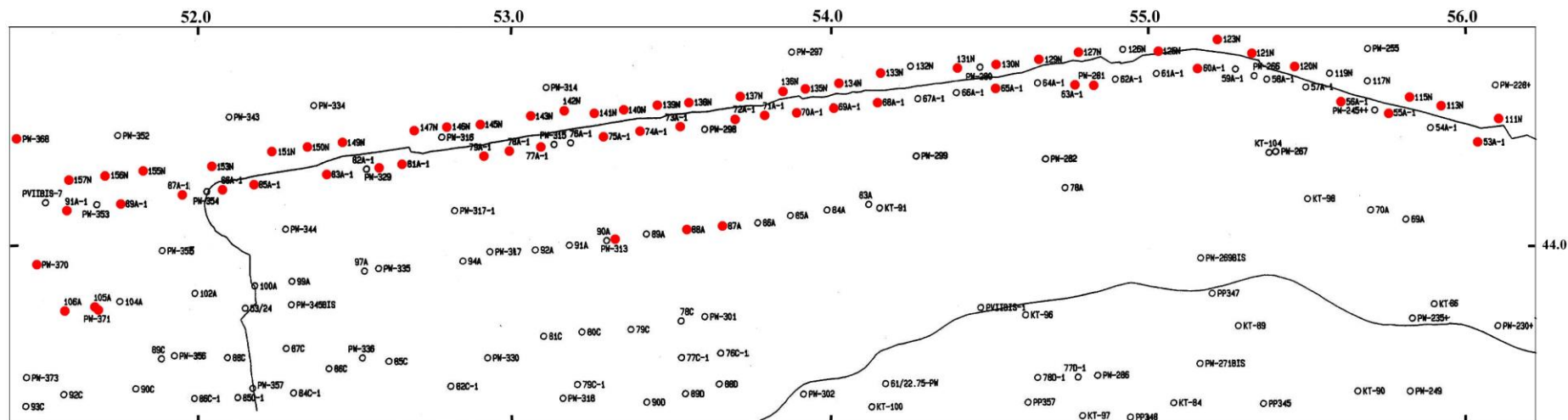
Odprowadzanie wód wglębnych ma na celu przygotowanie terenu do wprowadzenia robót górniczych związanych z eksploatacją złóż. Powodami, dla których przeprowadza się te zabiegi są przede wszystkim: bezpieczeństwo i wygoda pracy oraz (ważne szczególnie ze względu ochrony środowiska) zminimalizowanie zanieczyszczeń stałych i chemicznych, przekazywanych przez materiał obrabiany na drodze dyfuzji podczas mokrej eksploatacji (wykorzystywanej wyłącznie w przypadkach złóż siarki, minerałów rzadkich i zawierających pierwiastki promieniotwórcze).

Każdy kontakt fazy o większym stężeniu substancji uznanych za szkodliwe z wodą powoduje jej rozcieńczanie, wymywanie, dyfuzję, prowadząc do zwiększenia tych substancji w wodzie używanej przez organizmy biologiczne.

Wydobywanie węgla dla przemysłu grzewczego i energetycznego powoduje powstawanie dużych ilości popiołów. Popioły te, obecnie uznawane za odpady, są częstymi przyczynami powodującymi przedostawanie się, siarczanów, tlenków potasu, wapnia, magnezu, krzemu, żelaza, glinu oraz chlorków i węglowodorów do wód podziemnych, a w konsekwencji pod wpływem obiegu wody, również do źródeł wody pitnej.

Składowanie odpadów niesie ze sobą ryzyko nieprzewidywalności procesów kinetycznych, zależnych przede wszystkim od budowy geologicznej obszarów składowania. Przykładem emitera wpływającego na stan wód podziemnych w jego otoczeniu, a przez to również i wodach powierzchniowych jest składowisko popiołów metodą mokrą w KWB Bełchatów.

Rozmieszczenie punktów analizy składu chemicznego wody w rejonie składowiska popiołów metodą mokrą z elektrowni Bełchatów



Bariera skutecznie chroniąca odkrywkę przed substancjami pochodzenia infiltracyjnego składa się z 66 studni odwadniających umieszczonych w dwóch rzędach.

Budowa geologiczna jest naturalną przeszkodą powodującą nie tylko utrudnienia technologiczne, ale również stanowi bardzo poważne źródło składników pogarszających właściwości wód podziemnych. W przypadku KWB Bełchatów przeszkodami tymi są spękania podłoża w głębokich warstwach mezozoicznych (utworów górnej jury), co objawia się występowaniem ^{222}Rn , będącego efektem kontaktowania się wód podziemnych z minerałami zawierającymi promieniotwórczy U. Stan taki występuje w okolicach studni 23SD-1 i 24SD-1 (w obszarze wysadu solnego Dębina) oraz w okolicach studni K26, K20 i K16 (w odkrywcę Szczerców).

Analizując budowę geologiczną oraz skład chemiczny wody zwrócić należy uwagę również na wypiętrzenia warstw mezozoicznych spowodowane przez ruchy skorupy ziemskiej w okresie jej kształtowania się do stanu obecnego. Wypiętrzeniem takim jest wysad solny składający się z NaCl, pokryty czapa iłowo-gipsową. Zewnętrzną powłoką jest warstwa zawierająca wapienie, ily oraz margle. Podwyższone stężenia jonów SO_4 wskazują na bezpośredni kontakt wód podziemnych z tym utworem.

Badania i oznaczenia:

- Składu izotopowego tlenu ^{18}O i siarki ^{34}S jonu siarczanowego w wodzie,
- Trytu,
- Radonu,
- Stężenia siarczanów,
- Stężenia mikroskładników (w tym baru, strontu)

Cel oznaczeń:

- Oznaczenia składu izotopowego potwierdzają lub zaprzeczają zjawiskom kontaktu wód podziemnych ze źródłami zanieczyszczeń naziemnych,
- Oznaczenia aktywności trytu służą przewidywaniom szybkości przepływów,

- Analizy obecności radonu ^{222}Rn określają budowę geologiczną i możliwość wpływu innych źródeł zanieczyszczeń naturalnych
- Analizy stężenia siarczanów w wodach odprowadzanych z otworów pompowych złoży do systemu wód powierzchniowych mają na celu określenie ich czystości i jakości

Stosunki izotopowe tlenu i siarki

Skład izotopowy siarki w jonie siarczanowym oznacza jej pochodzenie. Naturalne frakcjonowanie zachodzi pod wpływem siarkowych bakterii utleniająco-redukujących. Bakterie występować mogą w środowiskach beztlenowych (korzystają wtedy z tlenu zawartego w jonach siarczanowych) lub tlenowych. Rozróżnienie zjawisk red-ox możliwe jest, przy zastosowaniu oznaczania jonu tlenu ^{18}O .

Zawartość ^{34}S siarki zawartej w deszczu wynosi od -2.5 do +7.1‰ (+3 do +6*), siarki w wodach podziemnych kontaktujących się z ewaporatami od +15 do +40‰, siarczanów gruntowych w zakresie -22.06 do +63.9‰, delty ^{34}S w wodach powierzchniowych są podobne do siarki w opadach.

Procesy redukcyjne powodują zmniejszenie ilości ^{32}S w jonie SO_4 i wzbogacenie w izotop ^{34}S . Natomiast utlenianie siarczków do siarczanów zwiększa koncentrację siarki ^{32}S w jonie SO_4 .

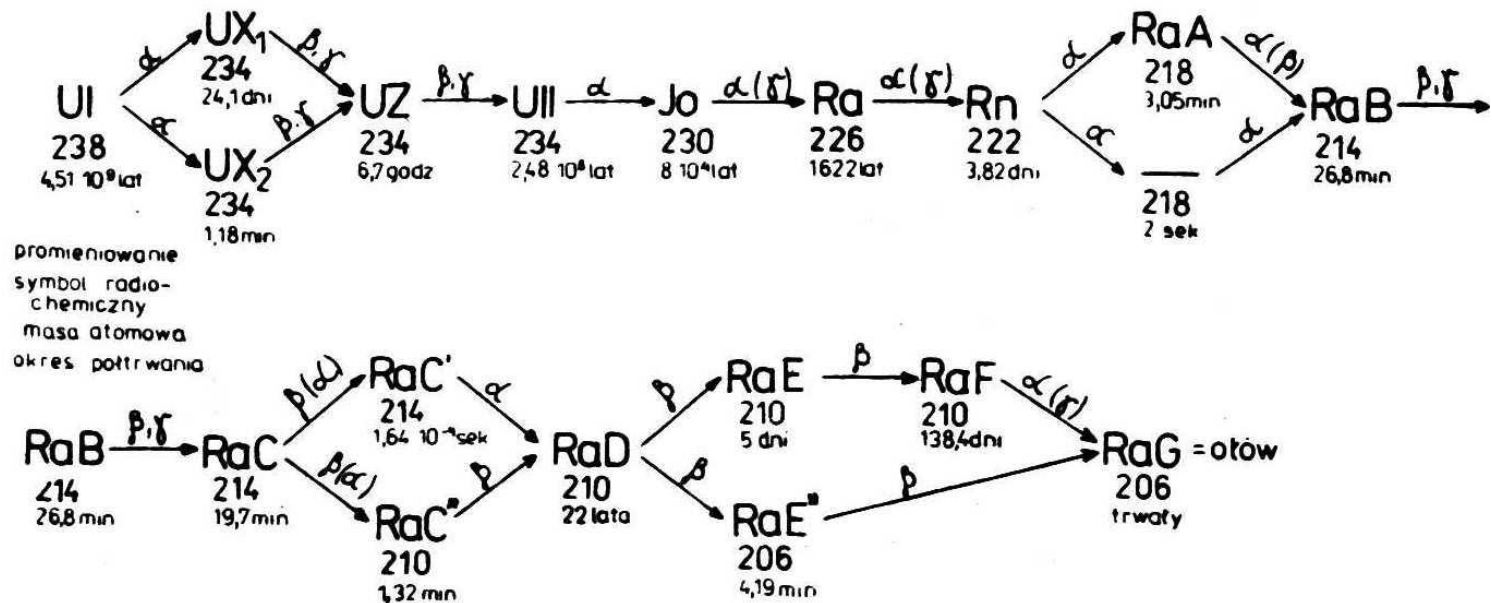
Siarczany powstałe z utleniania związków siarki charakteryzują się delta 34S podobną do tych związków. Jeżeli substratem były siarczki, delta może być ujemna. Utlenianie w wodzie wprowadza do siarczanów lekki izotop tlenu. Na powierzchni i w wodach zawierających gazowy tlen, część tlenu pochodzi z wody (delta 18O mała), a część z powietrza (delta +23‰). Efektem są siarczany zawierające tlen o dodatniej delta równej kilka promili. Jeżeli utlenianie zachodzi bez dostępu powietrza, siarczany wzbogacają się w tlen o ujemnych wartościach delta (kilka promili).

Redukcja bakteryjna wzbogaca pozostały (nie przerobiony) siarczan w cięższy izotop. Wartości delta 34S wynoszą od plus kilkanaście do ok. 60 promili.

Tlen 18O zawarty w opadach atmosferycznych zawiera się w granicach +9 (zimą) do +20 (latem), w siarczanach wód powierzchniowych ok. +2 do +8‰, siarczanów utlenionych z siarki bez dostępu powietrza - minus kilka promili.

Radon jako wskaźnik budowy geologicznej

Radon jest gazem szlachetnym, powstałym podczas rozpadu radu ^{226}Ra (produktu rozpadu ^{238}U). Jego obecność w wodach gruntowych oznaczać może pośredni kontakt z minerałami zawierającymi ^{238}U lub jego późniejszy produkt ^{226}Ra .



Radon ma czas połowicznego rozpadu równy 3,82 dnia. Zagrożenie niosą produkty jego rozpadu. Są to krótkożyciowe (26.8 minuty) produkty: ^{218}Po , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{214}Po oraz zaliczane do długożyciowych: ^{210}Pb , ^{210}Bi i ^{210}Po .

Obok ^{222}Rn w przyrodzie występują ^{220}Rn (toron) (o 55 sekundowym czasie połowicznego rozpadu) oraz ^{219}Rn (aktynon) (3.92 sekundy).

Organizm wydala połowę pochłoniętego radonu po czasie 10 do 20 minut, zatrzymując około 1% produktów jego rozpadu.

Metody analizy ^{222}Rn oraz ^{18}O i ^{34}S

Próbki wody pobrane z otworów wiertniczych lub z kolektorów odpływowych pomp w celu analizy składu ^{18}O i ^{34}S poddaje się zakwaszaniu HCl oraz strącaniu do BaSO_4 przez dodatek BaCl . Po kilkukrotnej dekantacji osad przemywa się do uzyskania całkowitej neutralizacji chlorków.

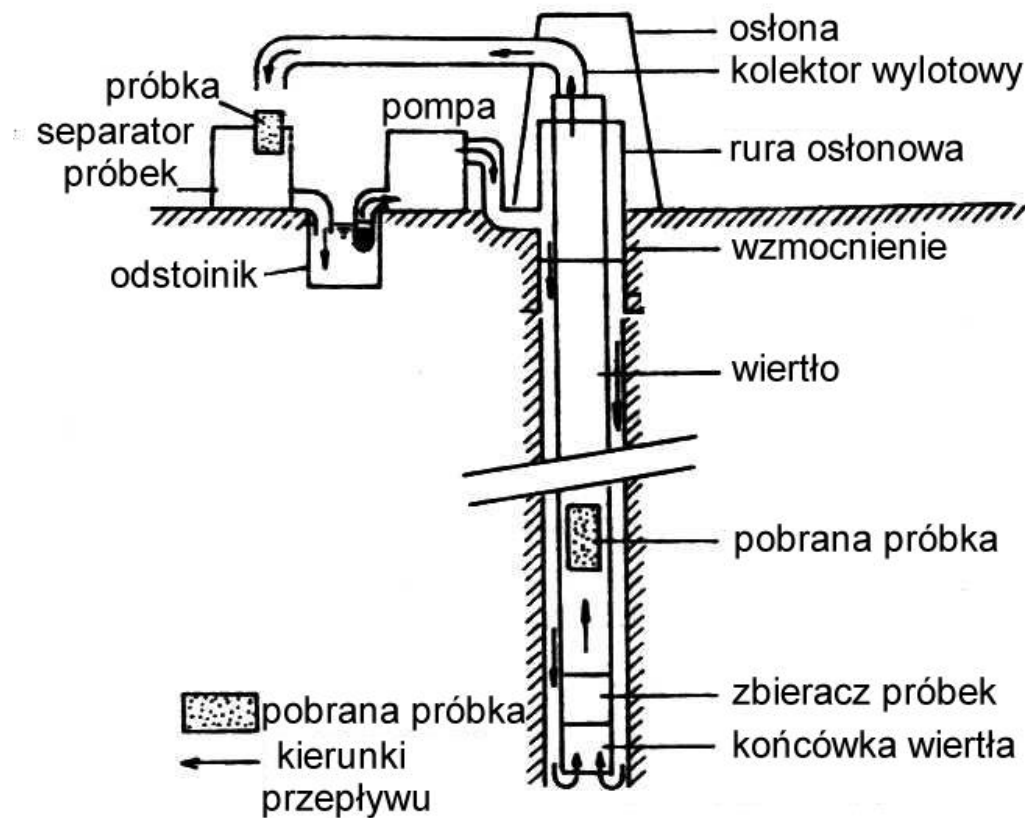
Próbkę przeznaczoną do analizy ^{18}O przeprowadza się w gazowy CO_2 poprzez stapianie z grafitem, wymrażanie tlenku i dwutlenku węgla (w celu przesunięcia równowagi reakcji) oraz utlenianie CO do CO_2 w łuku elektrycznym. Powstały gaz poddaje się analizie w spektrometrze masowym.

Analiza ^{34}S polega na utlenianiu siarki zawartej w próbce do SO_4 poprzez reakcję z NaPO_3 , a następnie redukcję SO_3 do SO_2 na miedzianej siatce z dodatkiem CuO . Zebrany SO_2 poddawany jest analizie spektrometrycznej.

Próbka wody, w której określana będzie aktywność R_n jest oczyszczana od domieszek stałych (zanieczyszczeń pyłowych). Do kuwety pomiarowej wprowadza się ciekły scyntylator, będący mieszaniną rozpuszczalnika, właściwego scyntylatora i substancji przesuwającej widmo wzbudzonych przez cząstki β błysków świetlnych w stronę częstotliwości pracy fotopowielacza.

Pomiar odbywa się w liczniku składającym się z dwóch fotopowielaczy pracujących w układzie antykoincydencyjnym. Przed właściwym pomiarem konieczne jest wygaszenie scyntylacji zachodzących w próbce pod wpływem światła zewnętrznego. Kolejną czynnością jest ustalenie parametrów pracy spektrometru (zakresów energetycznych dla cząstek β - tzw. okienka), separacji cząstek α , czasu zliczania, efektywności lub błędów)

Metody eksploatacji uranu i radu



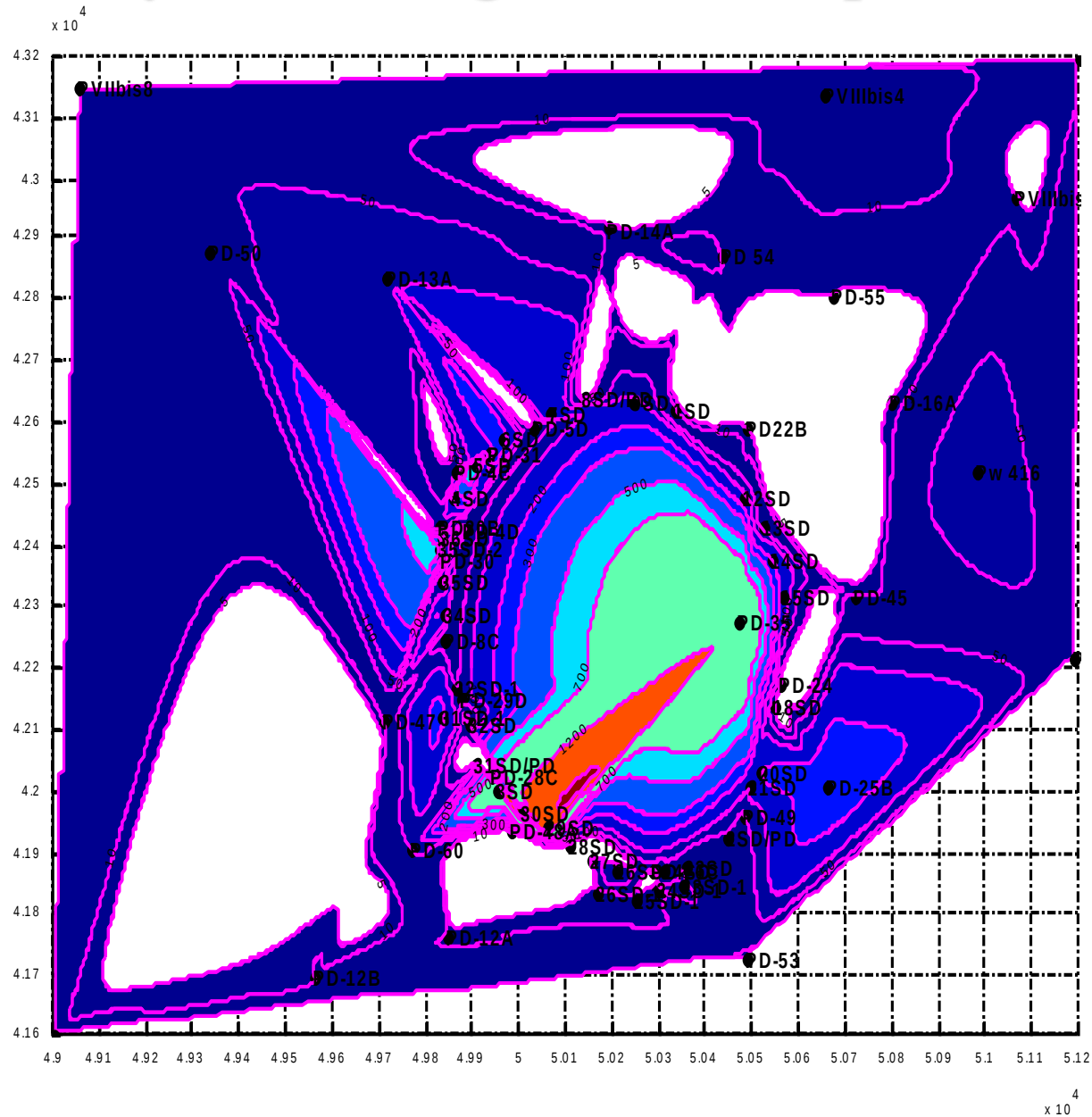
Jedną z najczęściej wykorzystywanych metod wydobywania złóż radu i uranu jest wypłukiwanie minerałów przy wykorzystywaniu płuczek (roztworów cięższych niż woda i powodujących dobrą flotację), a następnie ich obróbkę w celu zagęszczenia i otrzymania czystego pierwiastka.

Uran występuje w postaci minerału blendy smolistej o strukturze koloidu oraz krystalicznego uraninitu, jak również tlenków Ti, Fe, Th, wodorotlenków, fosforanów, krzemianów. Największe koncentracje uranu występują w skałach magmowych, utworach bogatych w sód i potas oraz SiO_2 . Kolejnymi obszarami występowania są nieutlenione złoża hydrotermalne, osadowe, a także minerały ilaste, fosforyty, węgle i bitumity. Obok uranu występują Th, Zr, Hf, Nb, Ta, Ti i Tr.

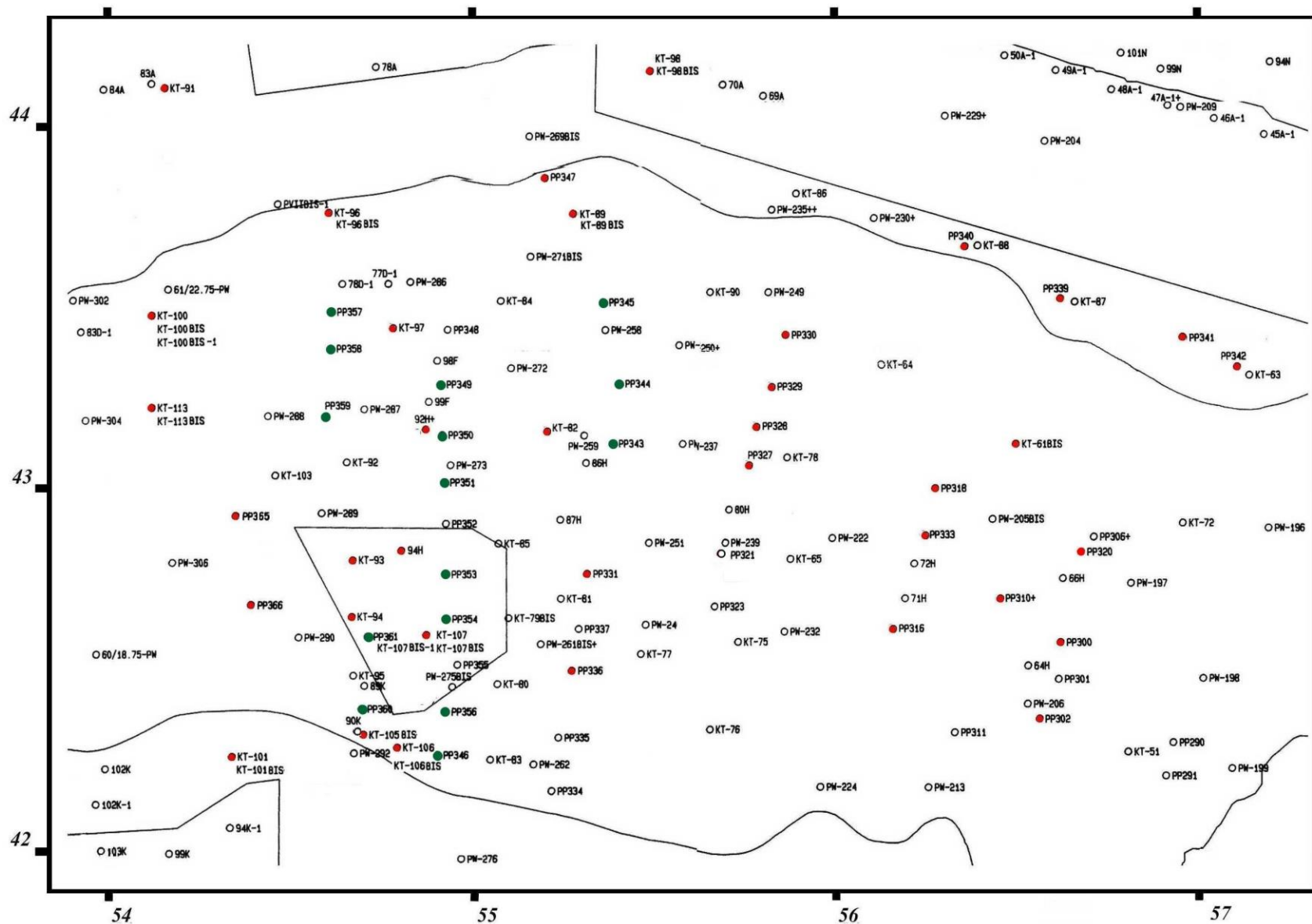
Oczyszczanie rud uranu polega na wzbogaceniu minerałów poprzez flotację, reakcje z kwasem siarkowym, azotanem barowym. Poszczególne etapy kończą się procesami filtracji i dakantacji. Dalsze wzbogacenie zachodzi poprzez działanie nadtlakiem wodoru, a następnie kwasem azotowym. Efektem jest sześciowodny azotan uranu, który poddaje się ekstrakcji z eterem, wygrzewaniu i następnie chłodzeniu. Kolejnym zabiegiem jest działanie amoniakiem, filtracja i redukcja z wodorem. Dwa ostatnie etapy to reakcja z bezwodnym kwasem fluorowodorowym i zobojętnianie wapnem. Po oczyszczeniu otrzymuje się czysty uran.

Oczyszczanie radu polega na strącaniu w postaci siarczanu na nośniku siarczanu barowego. Następnie siarczan przeprowadza się w bromki i rozdziela przez frakcjonowaną krystalizację. Metaliczny rad otrzymuje się przez elektrolizę chlorku barowego na katodzie rtęciowej i rozdzielanie od rtęci przez destylację.

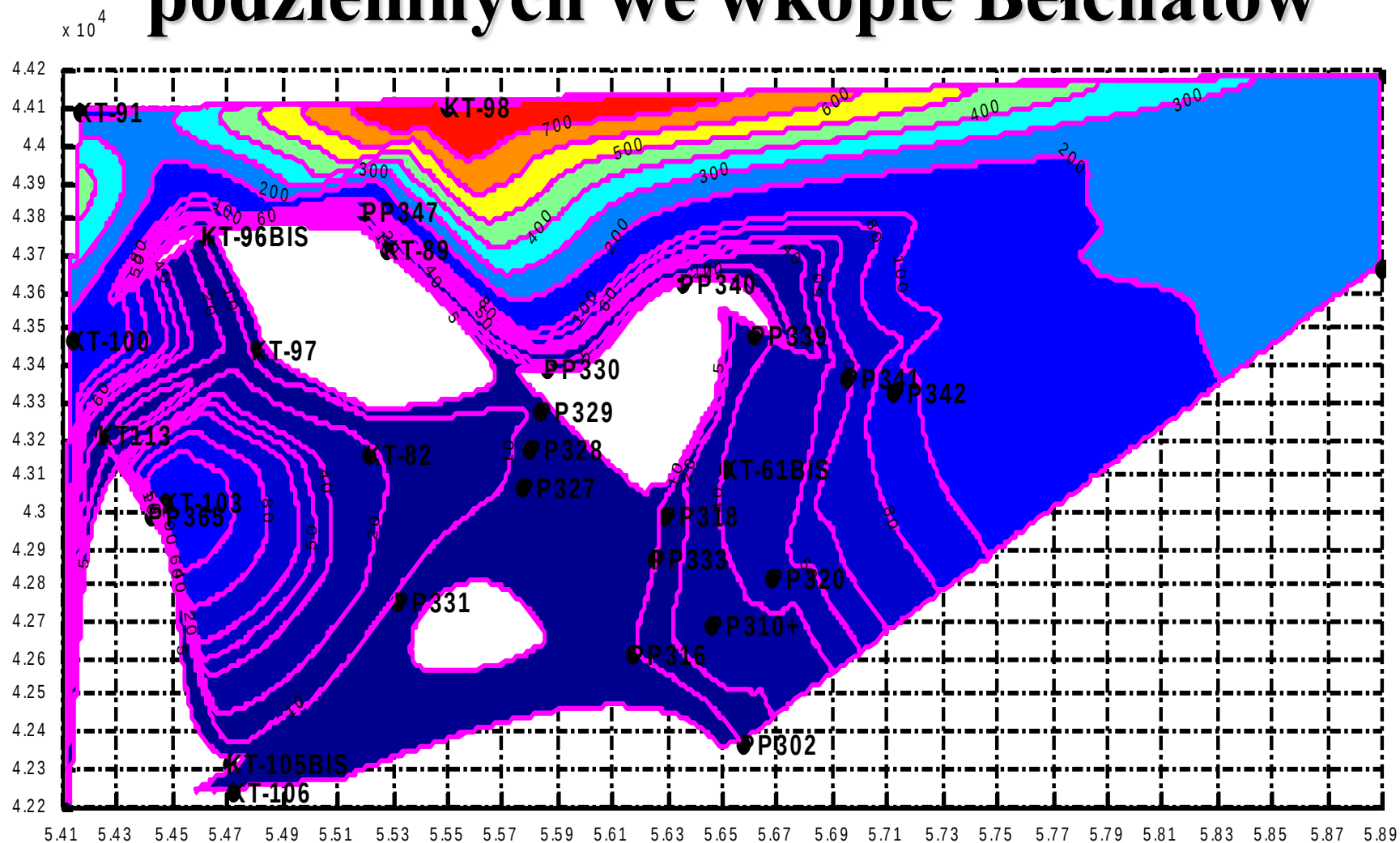
Kontakt wysadu solnego z wodami podziemnymi



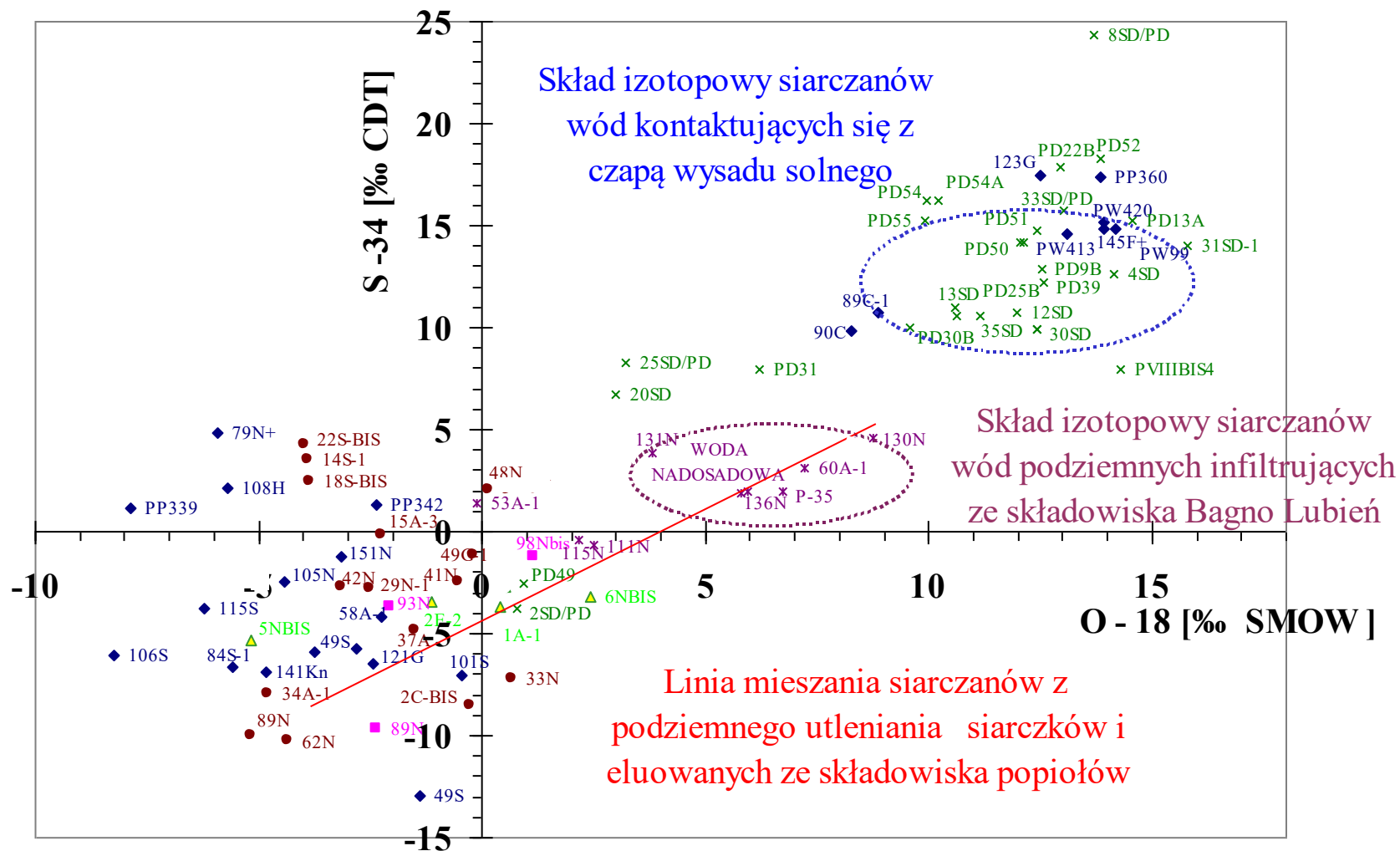
Odkrywka Bełchatów



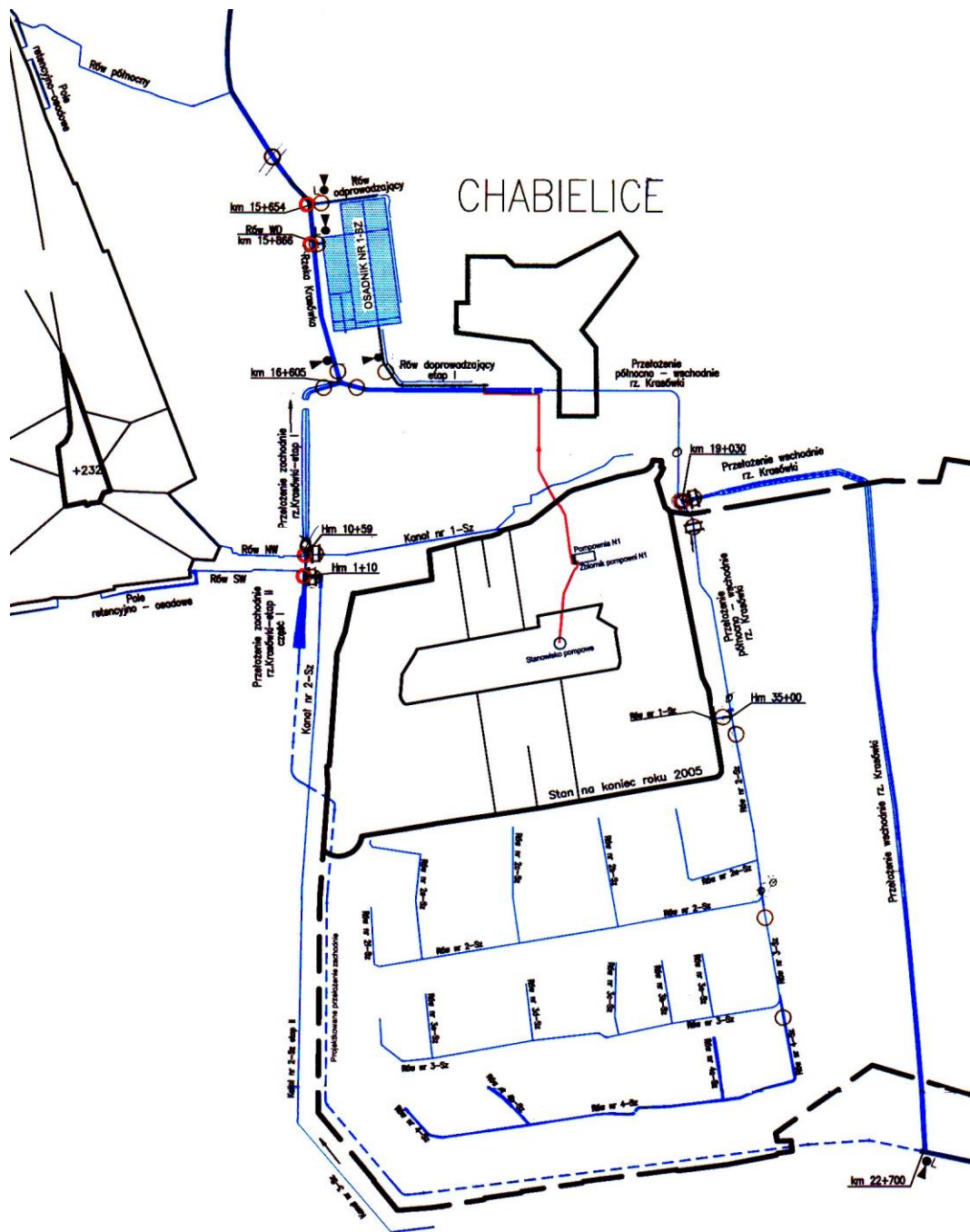
Stężenia siarczanów w wodach podziemnych we wkopie Bełchatów



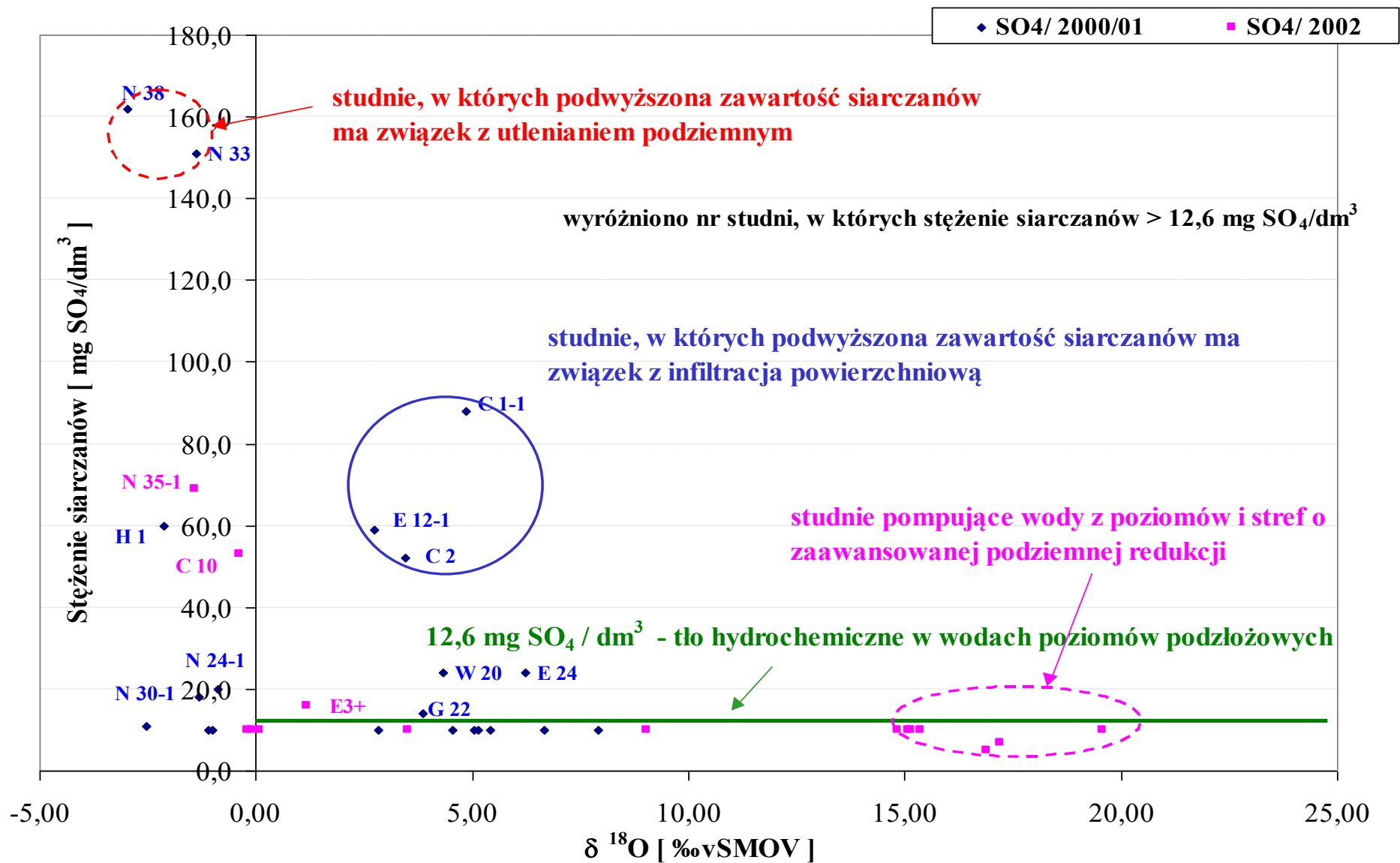
Skład izotopowy siarczanów w wodach wkopu Bełchatów



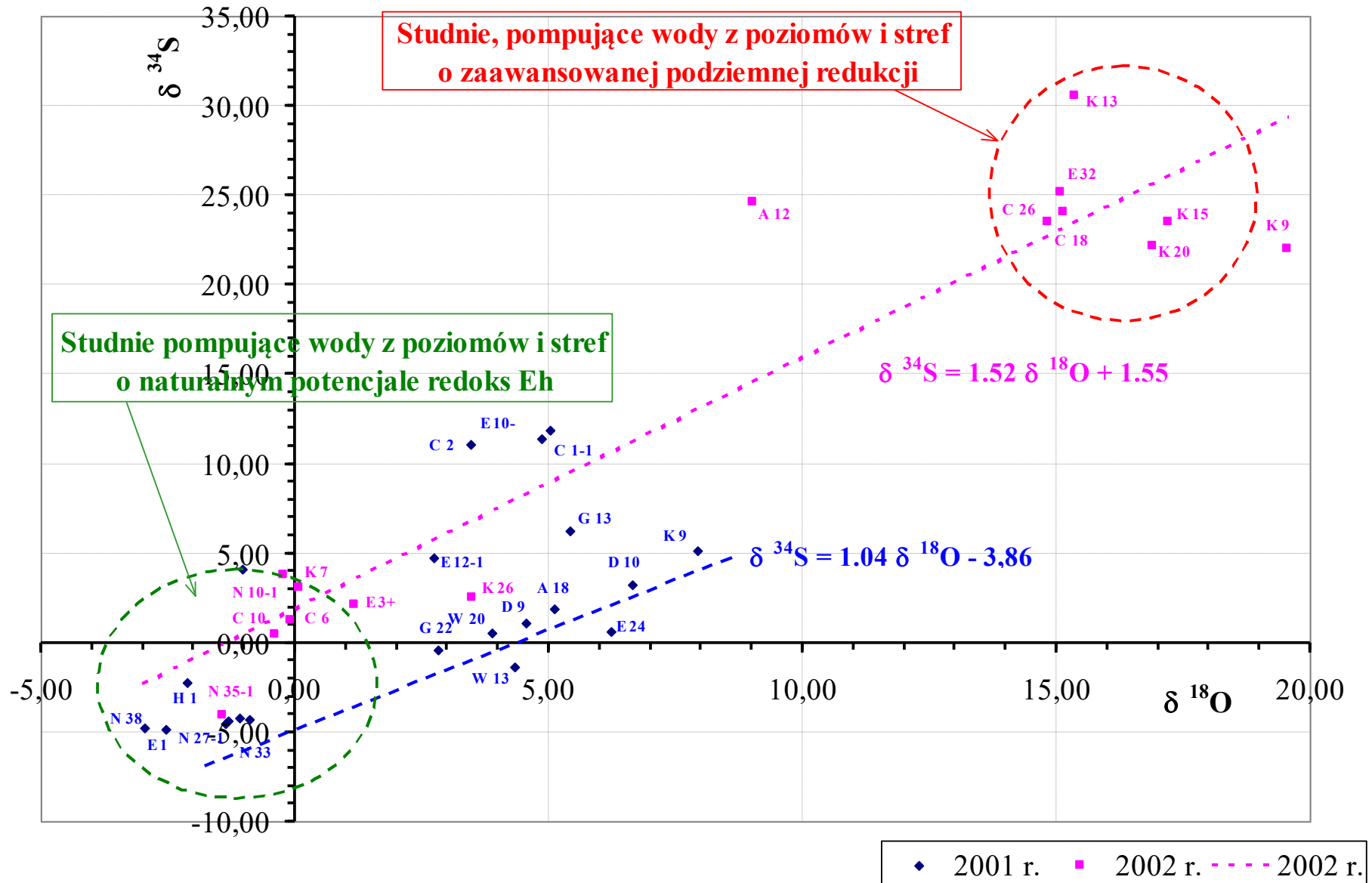
Odkrywka Szczerców

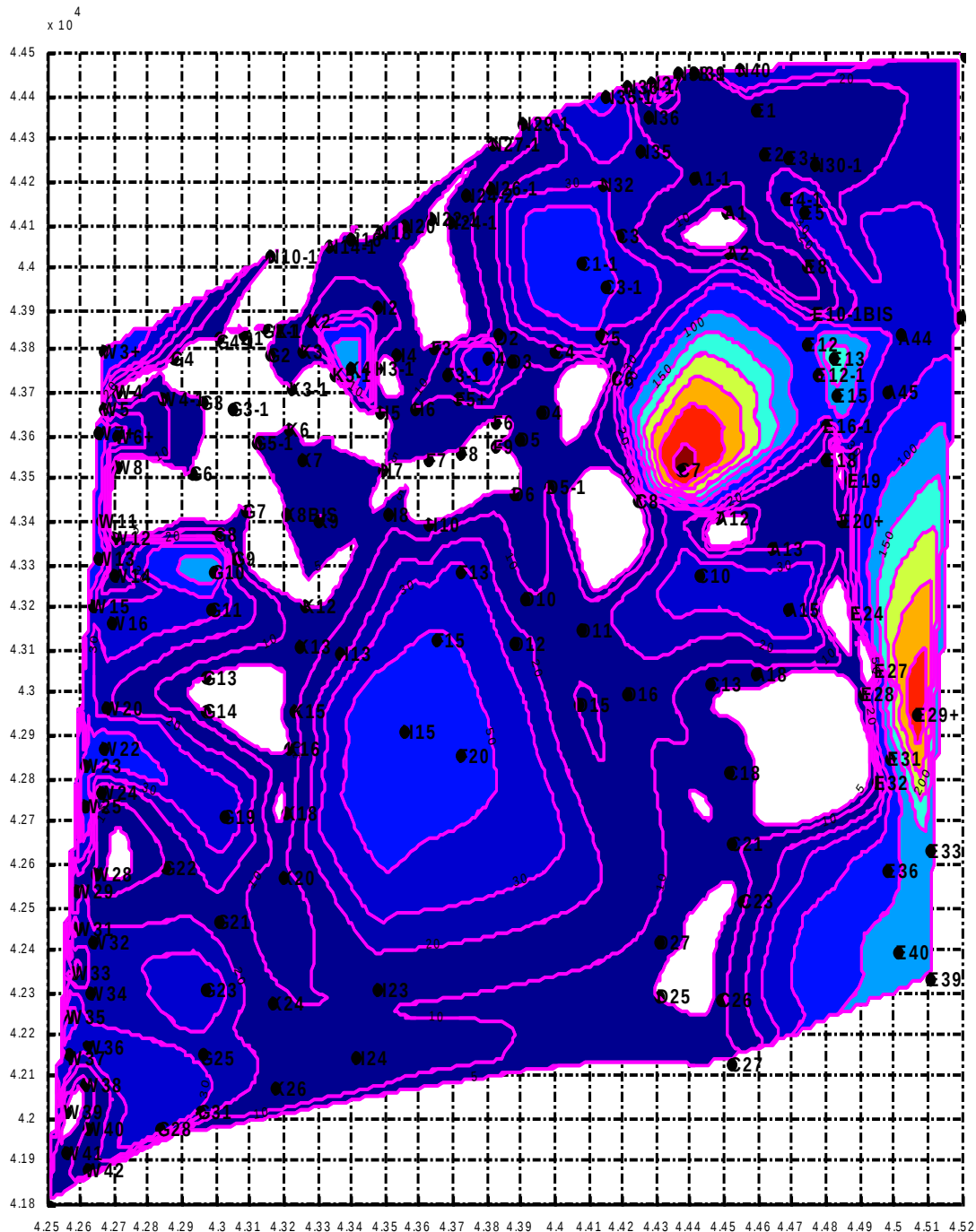


Analiza tła hydrochemicznego siarczanów wód podziemnych odkrywki Szczerców

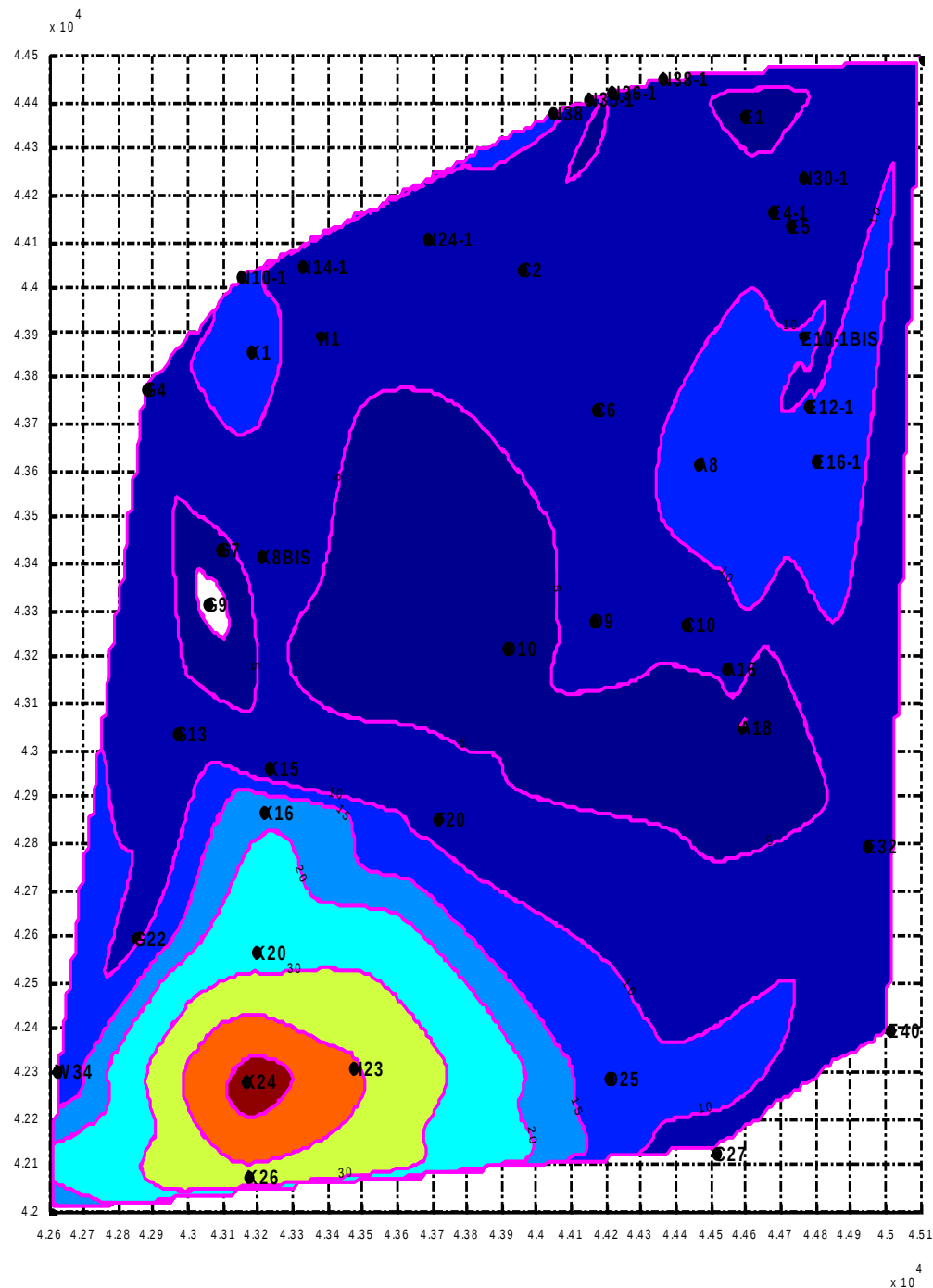


Skład izotopowy $^{34}\text{S}/^{18}\text{O}$ wód podziemnych odkrywki Szczerców





Rozkład stężenia SO_4 wód odkrywki Szczerców



Rozkład aktywności ^{222}Rn w wodach podziemnych odkrywki Szczerców

Wnioski

- Na podstawie oznaczeń chemicznych popartych analizami składu izotopowego określono wpływ mokrego składowiska popiołów elektrowni Bełchatów na jakość wód podziemnych. Największą koncentrację jonów siarczanowych stwierdzono w wodach otworu KT98. Pomiarzy znacznikowe potwierdziły, że w rejonie tym dominuje przepływ zgodny z kierunkiem odwadniania (w stronę odkrywki), a budowa geologiczna nie stanowi skutecznej przeszkody (w jej skład wchodzi piaski i torfy oraz miejscowo warstwy o słabej przepuszczalności),
- Podwyższona zawartość siarczanów w studni 30SD i ich skład (34S +12 ‰; 18O +13‰) podobny do składu gipsów tworzących wysad solny Dębina, oznacza kontakt wód z solami budującymi wypiętrzenie,

- Podczas kilkuletniego odwadniania stwierdzono wzrost udziału bakterii utleniająco-redukujących w procesach przemian chemicznych wody. Procesy te mogą zachodzić bez lub w obecności tlenu. Skład izotopowy pozwala rozróżnić substrat, produkt oraz środowisko, tzn. pochodzenie początkowe jonów siarki i pochodzenie tlenu (np: ze spalania, naturalna),
- Odwadnianie powoduje znaczne zmiany tła hydrochemicznego. Objawia się to napływem zanieczyszczeń z innych obszarów oraz rozwojem czynników naturalnych zmniejszających jakość wód.
- Zwiększona koncentracja radonu oznacza dobre warunki pionowej dyfuzji wód głębszego krążenia. Pomiaru hydrauliczne wykazały, że możliwy jest kontakt wód wglębnych z wodami gruntowymi, natomiast siły wyporu hydrostatycznego są niewielkie. Z tego powodu nie ma ryzyka skażenia całego terenu kopalni produktami rozpadu radonu.

Literatura

- „Badania geologiczne i laboratoryjne w zastosowaniu do poszukiwań złóż pierwiastków rzadkich i promieniotwórczych”, część I „Badania geologiczne” i II „Oznaczanie pierwiastków rzadkich i promieniotwórczych w skałach i minerałach”, „Instrukcje i metody badań geologicznych”, zeszyt 32, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1976,
- Bhatnagar A.S., :A study of the behaviour of radon in soil”, IAEA-PL-490/14, Panel Proceedings Series, „Uranium exploration methods”, IAEA, Vienna 1973,
- Cyt. za dr A.Trembaczowskim, skład izotopowy siarki i tlenu w przyrodzie, Instytut Fizyki UMCS, Laboratorium Spektrometrii Mas, UMCS, Lublin,
- Domka F., „Studia nad procesem mikrobiologicznej redukcji siarczanów”, UAM, Ponań 1977,
- Dowgiałło J., „Zastosowanie badań izotopów trwałych w hydrogeologii”, Postępy Nauk Geologicznych, nr 1, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1970,
- Kurpiewski A., „Badanie składu izotopowego tlenu i siarki w siarczanach naturalnych”, praca magisterska, UMCS, Lublin 1979,
- Miller J.M., Ostle D., „Radon measurement in uranium prospecting”, IAEA-PL-490-16, Panel Proceedings Series, „Uranium exploration methods”, IAEA, Vienna 1973,

- Niewiadomski T., Waligórski M., „Radon jako społeczny problem zdrowotny”, „Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna”, Biuletyn Informacyjny Państwowej Agencji Atomistyki, nr 23, Warszawa 1995,
- Przylibski T.A., „Zmiany stężeń radonu w podziemnych wodach leczniczych Świeradowa Zdroju”, Przegląd Geologiczny, vol. 46, nr 4, 1998,
- Quijano L., Dray M., „Origin of groundwater”, IAEA TECDOC
- Skowronek J., „Charakterystyka zagrożenia krótkożyciowymi produktami rozpadu radonu w kopalniach węgla kamiennego”, Komunikat nr 771, Prace Głównego Instytutu Górnictwa, Główny Instytut Górnictwa, Katowice 1992,
- Sołtyk W., Glazer Z., „Wpływ składowiska popiołów Bagno-Lubień na chemizm wód podziemnych w rejonie KWB „Bełchatów””, Technika Poszukiwań Geologicznych, Geosynoptyka i Geotermia nr 4-5/95, OBR Techniki Geologicznej, 1995,
- Sołtyk W., Walendziak J., Owczarczyk A., „Wykorzystanie badań hydrochemicznych, pomiarów trytu i izotopów stabilnych do oceny wpływu kopalni odkrywkowej na środowisko”, Technika Jądrowa w Przemśle, Medycynie, Rolnictwie i Ochronie Środowiska, tom 1, Raporty IChTJ, Seria A 1/2002, IChTJ 2002,

- Strzelecki R., Wołkowicz St., „Radon – zagrożenie większe niż Czarnobyl”, Przegląd Geologiczny, vol. 41, nr 3, 1993,
- Tomaszewska M., „Skład izotopowy siarki w wodach podziemnych”, praca magisterska, UMCS, Lublin 1983,
- Walendziak J., Sołtyk W., Owczarczyk A., Dobrowolski A., Zimnicki R., „Badania i ocena chemizmu wód odprowadzanych z systemu odwodnienia O/Bełchatów i bariery ochronnej wysadu solnego do rzeki Widawki i ich wpływ na wody w rzece, poniżej kopalni, z uwzględnieniem wpływu składowisk popiołów i zwałowiska wewnętrznego – 2002 r.”, Raporty IChTJ, Seria C, nr 03/VI/2003, IChTJ 2003,
- Sołtyk W., Walendziak J., Owczarczyk A., Dobrowolski A., Zimnicki R., „Badania i ocena chemizmu wód odprowadzanych z systemu odwodnienia Pola Szczerców i ich wpływ na jakość rzeki Krasówki -Dokumentacja hydrochemicznych i izotopowych badań wód w rejonie Pola Szczerców wykonanych w roku 2002 - stan na 31.XII.2002 r.”, Raporty IChTJ, Seria C, nr 01/VI/2003, IChTJ 2003,
- Zalewski M, Mnich Z., „Radon concentrations in the water from the Masuria-Podlasie hydroregion”, Polish Journal of Environmental Studies, vol. 8, suppl. II, Conference Proceedings, 1999,
- Zalewski M., Karpińska M., „Koncentracja radonu w wodzie na obszarze północno-wschodniej Polski”, Przegląd Geologiczny, vol. 45, nr 5, 1997.