

Prof. dr hab. Mariusz-Orion Jędrysek
 Pracownia Geologii Izotopowej i Geoekologii, Zakład Geologii Stosowanej i Geochemii,
 Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, ul. Cybulskiego 30, 50-205 Wrocław
 e-mail: mariusz.jedrysek@ing.uni.wroc.pl http://www.ing.uni.wroc.pl/~isotope/ www.morion.ing.uni.wroc.pl

SPEKTROMETRIA MAS DLA GÓRNICTWA: PRZYKŁADY ZASTOSOWAŃ

1. Problematyka genetyczno-złożowa

Zdobywanie informacji na temat kierunków rozwoju i warunków tworzenia się złoża to obszary, w których spektrometria mas lekkich izotopów trwałych posiada szczególnie szerokie zastosowanie. W przypadku węglowodorów czy rud metali badania izotopowe pomagają w precyzyjnym wyznaczeniu potencjalnych miejsc przewidywanej ich koncentracji. Uzyskane w ten sposób informacje mogą być źródłem poważnych oszczędności w zakresie wierceń poszukiwawczych, korelacji (np. pokładów węgla), identyfikacji zbiorników ropy i gazu, kierunków migracji i proporcji mieszania węglowodorów, etc. Mimo wieloletnich badań w zakresie genezy złóż w wielu kopalniach pozostaje szereg problemów do rozwiązania, koniecznych do planowania wielkości i kierunków eksploatacji złoża. Jednocześnie, w tym zakresie wciąż w znikomym stopniu wykorzystuje się precyzyjne narzędzie badawcze, jakim jest analiza izotopowa siarki, węgla, tlenu czy wodoru. Złoża i skały płonne stanowią skomplikowany układ, wykazujący szeroką zmienność składu izotopowego, zależnego od niektórych czynników fizykochemicznych, jakie towarzyszą formowaniu się poszczególnych faz tworzących złoża. Jednym z najważniejszych czynników jest temperatura oraz proporcje pomiędzy fazami. Wyróżnienie izotopowe, towarzyszące tworzeniu się faz mineralnych powoduje, że w skałach zaznaczają się anomalie np. związane z frontami migracji fluidów złożotwórczych, odkładaniem się warstw organicznych (węgiel), ewolucją kerogenu, etc. Przeprowadzenie badań izotopowych w siarczku, tlenkach, krzemianach związkach organicznych i innych fazach pozwala m.in. na precyzyjne wyznaczenie temperatury formowania się poszczególnych składników złoża, wykonanie testów syngenetyczności faz i izotopowy bilans mas złoża (ile podczas procesu złożotwórczego pozostało w złożu, a ile układ opuściło i w którym kierunku), wyznaczyć kierunki migracji fluidów złożotwórczych etc. Badania takie umożliwiają także wykazanie powiązań i identyfikację poszczególnych warstw (np. czasem ważne w górnictwie węgla brunatnego i kamiennego, czy surowców ceramicznych), korelację kerogenu i węglowodorów, łączności zbiorników etc.

2. Ochrona wód i gleb – kierunki migracji i tempo biodegradacji związków ropopochodnych i innych substancji niebezpiecznych

Generalnie, każdy duży zakład przemysłowy, nawet niezwiązany z przemysłem wydobywczym, ale dysponujący własnymi bazami cieczy i/lub gazów, w tym paliw, ma problemy z zanieczyszczeniem wód gruntowych i gleb, związkami ropopochodnymi. Problematyka ta jest marginalna, jeśli kontaminacja jest krótkotrwała i dotyczy jedynie terenu zakładów. Niemniej jednak często zachodzi potrzeba zdobycia informacji o pochodzeniu, kierunku migracji i tempie naturalnej (bądź kontrolowanej i taniej) biodegradacji zanieczyszczeń. Badania izotopowe pomagają zebrać te

informacje, wyrazić je ilościowo w czasie i w przestrzeni. Wiele nowych możliwości daje zastosowanie badań izotopowych w zakresie oceny tempa biodegradacji zanieczyszczeń wód gruntowych związkami chemicznymi (np. zw. ropopochodnymi), czasu, jaki minął od pojawienia się zanieczyszczenia, oraz ilościowej oceny stopnia kontaminacji wód gruntowych nieorganicznymi produktami rozpadu związków ropopochodnych. Prawdopodobna ocena tempa biodegradacji i zaproponowanie taniej metody jej przyspieszenia pozwala na duże oszczędności w wydatkach na cele rekultywacyjne. Podczas migracji związków chemicznych może nastąpić frakcjonowanie (rozdziel) izotopowe, przejawiające się w przestrzennym zróżnicowaniu składu izotopowego, na skutek szybszego przemieszczania się cząsteczek izotopowo lżejszych. W wyniku tego np. węglowodory frontu migracji zanieczyszczeń zawierają lekkie izotopy wodoru, węgla, siarki, etc. Jednocześnie, rezydualne węglowodory pozostające w źródle stają się względnie wzbogacone w ciężkie izotopy. Zjawisko frakcjonowania izotopowego wykorzystane zostało w badaniach prowadzonych w Pracowni Geologii Izotopowej i Geoekologii Uniwersytetu Wrocławskiego do określania dynamiki i kierunków migracji substancji ropopochodnych na terenach przemysłowych. Z zastosowaniem tych metod mogą zostać wykryte np. strefy uprzywilejowanej migracji węglowodorów czy zlokalizowane ich źródła, etc. Ułatwia to podjęcie działań zapobiegających rozprzestrzenianiu się zanieczyszczeń, a dotychczas stosowane zabiegi rekultywacyjne można poddać weryfikacji i modyfikacji, tak aby stały się bardziej efektywne, szybsze i tańsze. W tym wypadku analizie izotopowej poddany zostaje np. jon siarczanowy i węglanowy w wodzie, oraz węgiel, wodór, ewentualnie siarka i azot zawarte w związkach chemicznych (np. ropopochodnych). Siarka, a w szczególności węgiel występujący w węglowodorach, są skrajnie zubożone w izotopy ciężkie. Poznając lokalne tło izotopowe, badania izotopowe tlenu $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-}) i siarki $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4^{2-}) w jonie siarczanowym oraz węgla w jonie węglanowym $\delta^{13}\text{C}$ (DIC - rozpuszczony węgiel nieorganiczny) pozwalają oszacować ewentualną wielkość udziału siarki i węgla występujących w fazach nieorganicznych rozpuszczonych w wodzie, np. pochodzących z rozkładu węglowodorów.

3. Hydrogeologia i wody technologiczne

Ze względu na swą efektywność od dawna ogromnym powodzeniem cieszą się na świecie badania składu izotopowego tlenu i wodoru w wodzie w celu wykazania/zanegowania istnienia więzi hydraulicznej pomiędzy poziomami wodonośnymi, wodami powierzchniowymi, wyznaczenie proporcji mieszania wód, wskazanie miejsca i wielkości infiltracji wód technologicznych (nawet bardzo czystych) czy wód zanieczyszczonych produktami rozpadu związków chemicznych, itp. (np. nieszczelne rurociągi z wodami technologicznymi, ciepłowniczymi etc.), wykazanie wielkości potencjalnej infiltracji wód ze stawów poflotacyjnych, pól irygacyjnych, jezior, etc, do wód gruntowych. Wykazanie pochodzenia

wód i proporcji ich mieszania może przyczynić się do ogromnych oszczędności w zakresie odwadniania, oczyszczania, użytkowania wód technologicznych, *etc.* Badania te bazują na założeniach, że wody powierzchniowe są źródłami zasilania odnawialnych zasobów wód podziemnych oraz, że w wyniku działalności przemysłowej układ ten zostaje znacznie zaburzony. Zaburzenie to przejawia się między innymi dostawaniem się do wód powierzchniowych znacznych ilości wód przemysłowych lub wód, które nie posiadają śladów związków organicznych, ale produkty rozpadu (np. naturalnej biomineralizacji) w tych wodach się znajdują. Wody te posiadają unikalny (zmodyfikowany) i nie zależny od ich chemizmu, skład izotopowy rozpuszczonych w niej związków. Oznacza to, że przy zastosowaniu izotopowego bilansu mas możliwa jest ilościowa ocena proporcji mieszania różnych wód nawet wtedy, gdy wykazują one wręcz identyczny chemizm. Badania takie mogą mieć zastosowanie zarówno do ilościowej oceny więzi hydraulicznej poziomów wodonośnych, jak i rozwiązywania problemów infiltracji zanieczyszczonych lub pozornie czystych wód lub strat wód technologicznych (zastosowana metoda pozwoli na wykazanie udziału tych wód w wodach cieków powierzchniowych i wodach gruntowych, oraz pozwoli na wskazanie miejsca wycieku takich wód np. uszkodzenia rur w gruncie). Rozłożone w czasie badania izotopowe pozwalają także na ustalanie dynamiki wód, bowiem wraz z wodami powierzchniowymi, których skład izotopowy zmienia się sezonowo, do wód podziemnych dostaje się wiele związków, które z powodzeniem mogą być naturalnym znacznikiem izotopowym niezbędnym do bilansowania zasobów wód, czasu przepływu, ustalania kierunków migracji, proporcji mieszania *etc.*

4. Ochrona atmosfery, wód i biosfery – zanieczyszczenia towarzyszące

Badania składu izotopowego są również bardzo przydatne przy obiektywnej ilościowej rekonstrukcji historii zmian emisji zanieczyszczeń (np. przez dużego emitera zanieczyszczeń pośrednio związanego z górnictwem np. elektrownia, huta) i ocenie obecnego udziału emitera w emisji związków chemicznych i towarzyszących im zanieczyszczeń do atmosfery (izotopowy bilans mas związków faktycznie pochłoniętych przez biosferę, gleby *etc.*). Wyniki takich badań posiadają wartość poważnego argumentu w rozmowach, dotyczących obniżenia wydatków firm związanych z ochroną atmosfery, wód, lasów *etc.* Przez wiele lat elektrownie i huty posiadały bardzo znaczący udział w emisji siarki do atmosfery, wód oraz biosfery. Działające od kilku lat sprawne systemy znacznie ograniczyły zanieczyszczenie atmosfery, co miało także swój wyraz w zmianie składu izotopowego jonu siarczanowego wód opadowych. Zmiany te zostały zarejestrowane dzięki temu, że np. siarczkowe rudy miedzi, czy siarka zawarta w węglu brunatnym, oraz związki siarki będące produktami procesu technologicznego emitowane do atmosfery i wód, charakteryzują się unikalnym składem izotopowym. Znaczne ograniczenie udziału związków siarki w ogólnym ładunku SO_x spowodowało istotną zmianę składu izotopowego kwaśnych opadów, czemu towarzyszył także spadek stężenia jonu siarczanowego w wodach opadowych. Kontynuacja szerszych badań izotopowych w rejonie dużych emiterów oraz analiza kwaśnych opadów (zbieranych przez autora i współpracowników od 1994 roku, z dwuletnią przerwą) pozwoliłoby na próbę precyzyjnej oceny udziału emisji SO_2 do atmosfery z wyróżnieniem osobno konkretnej firmy i osobno grupę innych niezwiązanych z tą firmą źródeł, ocenę, w zakresie ostatnich lat, wielkości zmian znaczenia emitera w zanieczyszczeniu atmosfery, wód i biosfery. Obecnie, rola siarki w zanieczyszczeniach jest znikoma, ale jest ona świetnym znacznikiem, stąd ocena kierunków i natężenia emisji

związków siarki jest wskaźnikiem zmian w natężeniu i kierunkach migracji innych zanieczyszczeń emitowanych przez firmę.

5. Identyfikacja źródła wycieku (np. nieszczelności zbiornika, rurociągu)

Badania izotopowe znajdują swoje zastosowanie również przy stałej kontroli nieszczelności zbiorników, rurociągów i innych instalacji podziemnych zawierających produkty czy surowce ciekłe (np. woda, związki ropopochodne, kwasy). W szczególności dotyczy to lokalizacji/identyfikacji konkretnego nieszczelnego zbiornika, wyznaczenia zasięgu wycieku, wyznaczenia proporcji mieszania substancji pochodzących z dwóch sąsiednich zbiorników. W szeregu zbiorników znajdują się substancje nawet o identycznym składzie chemicznym, lecz różnych proporcjach 13C/12C, D/H, 34S/32S, 15N/14N *etc.* w różnych związkach chemicznych lub składnikach grupowych (tak zwykle będzie) stąd identyfikacja i ilościowa ocena roli pojedynczych zbiorników w zanieczyszczeniu środowiska gruntowo-wodnego jest łatwa do przeprowadzenia.

6. Bilans ubytków niekontrolowanych

Ważnym elementem w działalności zakładów przemysłowych jest także możliwość precyzyjnej oceny ilościowej ubytków substancji oraz wskazanie ich przyczyn, w tym: wielkość odparowania, wielkość wycieku, utleniania, biodegradacji, kradzieży, *etc.*

Odparowanie substancji zachodzi selektywnie dla cząsteczek o różnym składzie izotopowym oraz dla różnych faz. Daje to możliwość do niepodważalnego orzeczenia czy konkretny zbiornik stracił substancje w wyniku wycieku czy też przez nieszczelności związane z odparowaniem, rozkładem *etc.*

Więcej informacji na stronach <http://www.ing.uni.wroc.pl/~isotope/> oraz www.morion.ing.uni.wroc.pl

**Polska Akademia Nauk:
Komitet Gospodarki Surowcami Mineralnymi
Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią**

mają zaszczyt zaprosić Państwa do wzięcia udziału
w **XXII Konferencji** z cyklu:
**Zagadnienia Surowców Energetycznych i Energii
w Gospodarce Krajowej** pt.

**„PRZYSZŁOŚĆ ENERGETYCZNA
POLSKI A DOSTĘPNOŚĆ PALIW
I ENERGII”**

która odbędzie się w terminie
19 - 22 października 2008 r.
w Ustroniu (Hotel Magnolia)

*Wszystkie bieżące informacje
(o kosztach konferencji, terminach zgłoszeń referatów
i uczestnictwa) są dostępne na stronach
www konferencji pod adresem:
<http://www.min-pan.krakow.pl/se/>*