

BARBARA BIELOWICZ***WYBRANE PIERWIASTKI SZKODLIWE
W WĘGLU BRUNATNYM ZE ZŁOŻA „GUBIN”***Streszczenie*

Badania objęły analizę 20 próbek miocęńskiego węgla brunatnego ze złoża „Gubin” z 8 otworów wiertniczych. Metodą INAA analizowano zawartość metali ciężkich: As, Zn, Se, Hg i pierwiastków promieniotwórczych: Th, U, a metodą ASA: Cd i Pb. Badania wykazały, że kopalina nie zawiera wyraźnych koncentracji tych pierwiastków, a jedynie podwyższoną zawartość As, Th i U, która jest związana z dużym zapozieleniem badanych próbek.

Słowa kluczowe: złożo węgla brunatnego „Gubin”, pierwiastki toksyczne, pierwiastki promieniotwórcze

Wstęp

Polska jest jednym z największych producentów węgla brunatnego z udokumentowanymi 14 miliardami ton węgla brunatnego w ponad 150 złożach oraz 35-41 miliardami ton w zasobach prognostycznych [Ney 2004]. Obecnie funkcjonują cztery duże kopalnie węgla brunatnego, które po udostępnieniu złóż przewidzianych do eksploatacji pozwolą na utrzymanie rocznego wydobycia węgla brunatnego w Polsce na poziomie około 60 mln ton do roku 2025. Przewiduje się, że po roku 2020 będzie następował systematyczny spadek wydobycia w tych kopalniach. Jednak do 2025-2030 planowane jest przygotowanie i rozpoczęcie eksploatacji nowych złóż: „Legnica”, „Gubin” i złóż satelickich czynnych kopalń, co przy obecnej produkcji wystarczyłoby na wiele lat, stanowiąc jednocześnie tanie i rodzime źródło energii elektrycznej [Prognoza zapotrzebowania, 2009; Program działań wykonawczych...2009; Turek 2005]. Taki krok niewątpliwie przyczyniłby się do poprawy bezpieczeństwa energetycznego kraju.

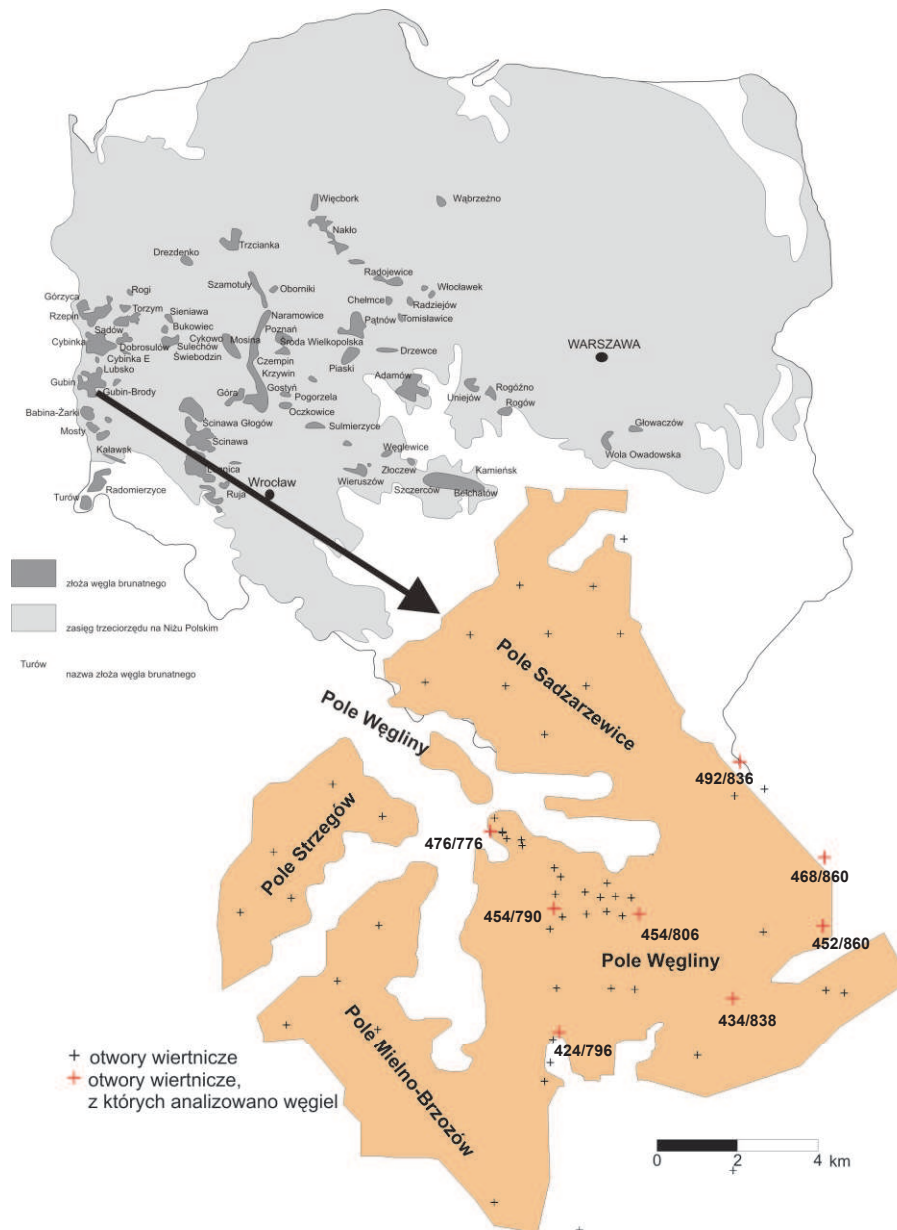
* Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

Mając na uwadze problemy związane z negatywnym oddziaływaniem na środowisko podczas użytkowania węgla, szczególnie w procesie spalania powinno się -już na etapie dokumentacji – dokładnie określić zawartość potencjalnie niebezpiecznych i toksycznych domieszek w badanym paliwie. Przez domieszki niebezpieczne należy rozumieć w głównej mierze pierwiastki szkodliwe dla człowieka w małym stężeniu (Pb, Hg, Cd, Be), w większym stężeniu (As, Zn, Se, F, S) oraz promieniotwórcze (U, Th, Ra i izotopy Rb, K) [Wagner 1995, 2001; Kabata-Pendias, Pendias 1999].

Przedstawienie obiektu badań

Złoże węgla brunatnego „Gubin” zlokalizowane jest w województwie lubuskim, w południowo-zachodniej części Pojezierza Południowobałtyckiego [Kondracki 2002] na terenie mezoregionów fizycznogeograficznych: Wzniesienie Gubińskie i Kotlina Zasięcka. Jest ono jednym z miocenijskich złóż węgla brunatnego kompleksu rozciągającego się po obu stronach granicy polsko-niemieckiej między Finsterwalde, Zieloną Górą, Kostrzynem i Hoyeswerdą. Pod względem geologicznym znajduje się ono w północnej części monokliny przedsudeckiej i południowo-zachodniej części niecki szczecińskiej.

Obszar złoża to 73,3 km². W jego obrębie wyróżniono cztery pola górnicze wynikające z nieciągłości pokładów: Sadzarzewice, Węgliny, Strzegów i Mielno-Brzozów (rys.1). Złoże węgla brunatnego Gubin zalicza się do stratyfikowanych kratonicznych złóż pokładowo-reliktowych. Jest złożem wielopokładowym złożonym z II-łużyckiej i IV- dąbrowskiej grupy pokładów. Miejscami w skład tego złoża wchodzi także III-ścinawska grupa pokładów. Zasoby geologiczne węgla brunatnego w tym złożu wynoszą około 1,6 mld Mg [Dodatek...2009]. II grupa pokładów wykształcona jest w postaci pokładu o budowie złożonej, który składa się z 1-3 ławic węglowych o miąższości od 0,3 do 10,8 m i całkowitej miąższości od 4,0 do 17,4 m, podczas gdy miąższość ławic IV grupy pokładów wynosi od 7,4 do 22,2 m.



Rys. 1 Mapa rozmieszczenia złóż węgla brunatnego w Polsce wg Kasińskiego i in. [2006] uzupełniona o złożę węgla brunatnego „Gubin” (na podstawie dokumentacji geologicznej, uzupełniony)

Figure 1 Map of the brown coal deposits in Poland location by Kasiński et al. [2006] supplemented by "Gubin" brown coal deposit (based on the geological documentation, supplemented)

Metodyka badań

W badaniach zostało wykorzystane 20 próbek węgla brunatnego pochodzącego z 8 otworów wiertniczych zaznaczonych na rysunku 1 rozmieszczonych w siatce regularnej. Numery próbek i otworów podano w tabeli 1. Wiercenia zostały wykonane systemem obrotowym z płuczką z pełnym uzyskiem rdzenia. Z rdzenia pobrano próbki bruzdowe, które suszono i rozdrabniano w młynie kulowym do wielkości ziarna 1 mm. Do analizy na zawartość pierwiastków pobrano próbkę węgla o masie 10g i rozdrobniono ją do średnicy ziaren 100 μ m. Pierwiastki śladowe oznaczano metodą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (INAA – Instrumental Neutron Activation Analysis) w laboratorium „Activation Laboratories Ltd – ACTLABS” w Kanadzie za pośrednictwem spółki akcyjnej *Geo-Analiza*. Oznaczenie zawartości ołowiu i kadmu wykonano metodą spektrofotometrii absorpcyjnej (ASA) przy pomocy spektrofotometru PHILIPS PU 9100X w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Analizę technologiczną, głównie popielność węgla, wykonano metodą wagową w laboratorium Katedry Geologii Złożowej i Górniczej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie według normy PN-ISO 1171. Wszystkie wyniki podane są w stanie suchym.

Wyniki oznaczeń poddano analizie statystycznej. Zbadano współczynniki korelacji liniowej między zawartością arsenu oraz toru a popielnością węgla.

Wyniki badań

Wyniki oznaczeń zawartości niektórych pierwiastków szkodliwych w węglu brunatnym ze złoża „Gubin” zostały przedstawione w tabeli 1.

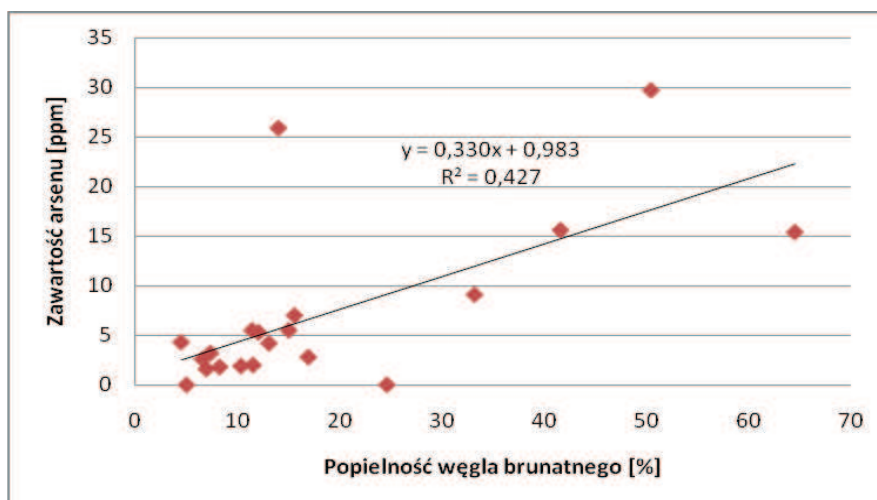
Tab. 1. Zestawienie wyników oznaczeń pierwiastków szkodliwych w węglu brunatnym ze złoża „Gubin”

Tab. 1. The scoreboard of harmful elements analysis in brown coal from a "Gubin" deposit

Próbka	Pokład	Popie lność	As	Zn	Se	Hg	Th	U	Cd	Pb
jednostka		%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Metoda oznaczenia			INAA					ASA		
Zakres w węglu wg Kabata- Pendias, Pendias, 1999			5-15	50- 150	3-4,1	0,01-1	1,9	1-1,6	0,05- 0,2	20-52

Dopuszczalne stężenie w glebach ciężkich w mg/kg (Min. Środ. 2002)			20	300	3-10	2			1,5	100
Dopuszczalne stężenie w wodach III klasy czystości w ml/l (Min. Środ.1991)			0,2	1,0	0,01	0,01	-	-	0,1	0,05
Toksyczna dawka dzienna dla człowieka wg Kabata-Pendias, Pendias, 1999			5-50 mg	150-600 mg	400 µg	43µg	-	1,75µg	70µg	250-500µg
424/796 1	II	17.01	2.8	< 50	< 3	< 1	0.9	< 0.5	n.o	n.o
434/838 1		33.27	9.1	< 50	< 3	< 1	4.2	2.6	n.o	n.o
434/838 4		7.04	1.6	3.15	< 3	0.15	0.3	< 0.5	0.00	7.08
454/790 1		8.33	1.8	< 50	< 3	< 1	0.6	0.7	n.o	n.o
454/790 6		6.65	2.6	< 50	< 3	< 1	0.2	< 0.5	n.o	n.o
454/790 11		50.54	29.7	90	< 3	< 1	7.7	6.3	n.o	n.o
454/806 2		5.09	0.5	< 50	< 3	< 1	0.2	< 0.5	n.o	n.o
468/860 1		41.68	15.6	5.57	< 3	0.08	4.2	2.8	0.32	19.6
476/776 1		11.60	2	70	< 3	< 1	0.8	< 0.5	n.o	n.o
476/776 4		7.44	3.2	< 50	< 3	< 1	0.6	< 0.5	n.o	n.o
492/836 1		14.08	25.9	< 50	< 3	< 1	1	1.1	n.o	n.o
492/836 2		64.61	15.4	< 50	< 3	< 1	10.8	4.4	n.o	n.o
434/838 7	III	10.43	1.9	< 50	< 3	< 1	0.2	< 0.5	n.o	n.o
468/860 3	IV	15.66	7	< 50	< 3	0.06	2.8	1.8	0.47	38.6
434/838 8		13.16	4.2	< 50	< 3	< 1	1.9	< 0.5	n.o	n.o
452/860 2		12.14	5.3	< 50	< 3	< 1	1.3	1	n.o	n.o
452/860 4		4.56	4.3	< 50	< 3	< 1	0.2	< 0.5	n.o	n.o
452/860 6		11.51	5.5	< 50	< 3	< 1	0.6	< 0.5	n.o	n.o
452/860 7		15.10	5.5	< 50	< 3	< 1	1.5	< 0.5	n.o	n.o
468/860 5		24.70	0.5	< 50	< 3	< 1	0.5	< 0.5	n.o	n.o

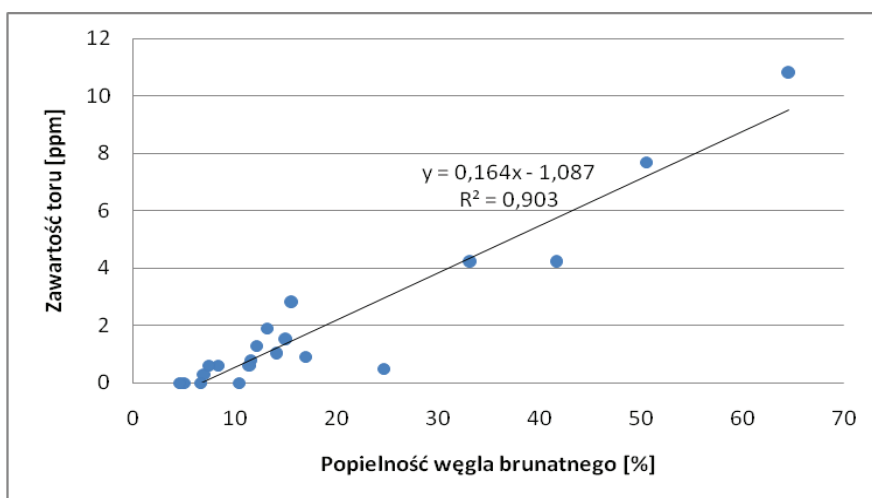
Korelację liniową Pearsona zawartości arsenu w węglu brunatnym ze złoża „Gubin” z popielnością węgla przedstawiono na rysunku 2. Współczynnik korelacji w badanych próbkach wynosi 0,65, a współczynnik determinacji (R^2)0,43.



Rys. 2. Korelacja popielności węgla brunatnego i zawartości arsenu w węglu brunatnym ze złoża Gubin

Fig. 2. Correlation between ash and arsenic content in brown coal from the Gubin deposit

Na rysunku 3 została przedstawiona korelacja liniowa między zawartością toru w węglu brunatnym ze złoża „Gubin” z popielnością tego węgla. Współczynnik korelacji wynosi w tym przypadku 0,95, a współczynnik determinacji (R^2) 0,9.



Rys. 3. Korelacja popielności węgla brunatnego i zawartości toru w węglu brunatnym ze złoża Gubin

Fig. 2. Correlation between ash and thorium content in brown coal from the Gubin deposit

Dyskusja wyników

Aktualnie nie ma jeszcze opracowanych norm określających dopuszczalną zawartość pierwiastków szkodliwych w węglu brunatnym. Można jedynie opierać się na porównywaniu oznaczonej zawartości ze stężeniami klarkowymi w węglach na świecie, dopuszczalnymi dziennymi dawkami dla ludzi [Kabata-Pendias, Pendias 1999] i dopuszczalnej zawartości tych pierwiastków w glebach [Rozporządzenie ...,2002] oraz w wodach [Rozporządzenie...1991]. Dopuszczalną aktywność promieniotwórczą gamma uranu i toru w węglu brunatnym określono jedynie w Instrukcji MGiE z 1982 roku.

Ołów (Pb) jest metalem toksycznym, który trudno wydalą się z organizmu człowieka. Średnia jego zawartość klarkowa w węglach to 20-50 ppm, a dopuszczalne stężenie w glebach to 100 ppm. Sole i tlenki tego pierwiastka są trucizną kumulującą się w organizmie, a choroba wywołana toksycznym działaniem tego pierwiastka to ołowica. Badany węgiel ze złoża „Gubin” charakteryzuje się niską zawartością ołowiu, poniżej dopuszczalnych norm.

Stężenie kadmu (Cd) w analizowanych próbkach jest wyższe od przeciętnego obserwowanego w węglu na poziomie 0,05-0,2 ppm i wynosi do 0,47 ppm. Kadm jest pierwiastkiem silnie toksycznym kumulującym się w organizmie człowieka. Zawartość kadmu w badanym złożu jest niższa od dopuszczalnego stężenia w glebach na poziomie (1,5ppm).

Rtęć (Hg) jest silnie toksyczna i stanowi częste zanieczyszczenie środowiska. Analizowany węgiel wyróżnia się zawartością tego pierwiastka poniżej 1 ppm we wszystkich analizowanych próbkach, co jest wartością spełniającą obowiązujące normy.

Pomimo że arsen (As) jest jednym z mikroelementów, to jego nadmiar powoduje niezwykle silne zatrucia. Wszystkie związki arsenu są rakotwórcze. Stężenie tego pierwiastka w badanym węglu wynosi od 0,5 do 29,7 ppm, co oznacza, że w niektórych próbkach węgla pochodzących z II grupy pokładów jest przekroczona dopuszczalna norma dla gleb, wyznaczona na poziomie 20 ppm. W celu określenia przyczyny tego faktu zbadano związek zawartości arsenu w węglu z jego popielnością (rys. 2). Obliczony współczynnik korelacji liniowej równy 0,65 wskazuje, że jest to korelacja umiarkowana, a zależność jest istotna [Guilford 1965], co może wskazywać, że podwyższone zawartości są związane z dużą popielnością badanych próbek.

Cynk (Zn) i selen (Se) należą do mikropierwiastków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego, ale są niebezpieczne w większych akumulacjach. Stężenia tych pierwiastków są zbliżone do wartości klarkowej dla węgla, i wynoszą znacznie poniżej dopuszczalnych norm.

Tor (Th) to najpowszechniejszy w przyrodzie pierwiastek promieniotwórczy. Tor występuje w skorupie ziemskiej w ilości 12 ppm, czyli około sześciokrotnie częściej niż uran. Jego klark w węglu to około 2 ppm. Jest on silnie

sorbowany z wody, a jego wyższe koncentracje w węglu związane są z podłożem pochodzenia magmowego. Zawartość toru w badanym węglu jest silnie uzależniona od zawartości popiołu (rys. 3). Współczynnik korelacji wynoszący 0,95 wskazuje, że jest ona bardzo silna [Guilford 1965]. W próbkach o dużej popielności stężenie toru osiąga nawet 10,8 ppm. Taka wartość jest większa od wartości klarkowej w węglu, ale mniejsza od średniej zawartości w skorupie ziemskiej.

Uran (U), podobnie jak tor, jest pierwiastkiem promieniotwórczym łatwo sorbowanym przez węgiel. Średnie stężenie tego pierwiastka w węglu wynosi 1-1,6 ppm. Jego podwyższona zawartość w niektórych z badanych próbek jest związana w dużej mierze z popielnością i wynosi do 6,3 ppm.

Węgiel ze złoża „Gubin” podobnie jak inne węgle brunatne zlokalizowane w rejonie Łuzyc nie wykazuje niebezpiecznych koncentracji pierwiastków szkodliwych [Wagner 1995, 2001]. Badany węgiel charakteryzuje się natomiast niższą zawartością pierwiastków promieniotwórczych niż węgiel brunatny ze złoża „Turów” oraz „Bełchatów” [Kwiecińska, Wagner 1997].

Wnioski

W węglu brunatnym ze złoża „Gubin” występują liczne pierwiastki rzadkie, śladowe i rozproszone, z których część może wywierać niekorzystny wpływ na środowisko naturalne oraz człowieka. Jednak pierwiastki te nie osiągają koncentracji szkodliwych w analizowanym węglu.

Zawartość Hg, Pb i Cd w badanym węglu jest nieduża, a ich stężenia osiąga ją maksymalnie: Hg do 0,114 ppm, Pb do 38,6 ppm i Cd do 0,47 ppm. Podane koncentracje są bardzo małe w porównaniu do granicznych dopuszczalnych wartości w glebach.

Zawartość innych oznaczonych pierwiastków śladowych (Co, Zn i As) w kopalinie jest również nieduża i nie stanowi zagrożenia dla środowiska naturalnego. Zwraca uwagę nieco wyższa zawartość arsenu w II grupie pokładów, która jest uzależniona od zawartości popiołu w węglu.

Badany węgiel będzie całkowicie bezpieczny w czasie eksploatacji i składowania pod względem radiologicznym, ponieważ zawiera małą koncentrację pierwiastków wydzielających promieniowanie gamma, a podwyższona zawartość jest związana z dużym zapopieleniem węgla.

Literatura

1. Dodatek nr 1 do kompleksowej dokumentacji geologicznej złoża węgla brunatnego "Gubin" w kat.B+C1+C2 w miejsc. Sadzarzewice, Strzegów, Mielno, Brzozów, Węgliny Sieńk, Koło, Datyń, Jasienica, Grodziszcze, KWB „Konin”, 2009
2. GUILFORD J. P.: *Fundamental Statistics in Psychology and Education*. New York: McGraw-Hill, 1965
3. KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H.: *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN Wydawnictwo Naukowe, 1999
4. KASIŃSKI J., MAZUREK S., PIWOCKI M.: *Waloryzacja i ranking złóż węgla brunatnego w Polsce*. Prace Państwowego Instytutu Geologicznego, t. 187, 2006
5. KONDRACKI J.: *Geografia regionalna Polski*. Warszawa: PWN, 2002
6. KWIECIŃSKA B., WAGNER M.: *Typizacja cech jakościowych węgla brunatnego z krajowych złóż według kryteriów petrograficznych i chemiczno-technologicznych do celów dokumentacji geologicznej złóż oraz obsługi kopalń*. Wyd. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków 1997.
7. NEY R.: *Ocena zasobów, wydobycia i zużycia węgla kamiennego i brunatnego w UE i w Polsce*. Przyszłość węgla w gospodarce świata i Polski, Katowice, 2004
8. *Prognoza zapotrzebowania na paliwa i energie do 2030 roku*, Ministerstwo Gospodarki Warszawa, 2009
9. *Program działań wykonawczych na lata 200 –2012*, Ministerstwo Gospodarki, Warszawa, 2009
10. ROZPORZADZENIE MINISTRA ROLNICTWA I ROZWOJU WSI z dnia 21 marca 2002 r. w sprawie dopuszczalnych stężeń metali ciężkich zanieczyszczających glebę. Dz.U. Nr 37, poz.344
11. ROZPORZADZENIE MINISTRA Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa z dnia 5 listopada 1991 r. w sprawie klasyfikacji wód oraz warunków, jakim powinny odpowiadać ścieki wprowadzane do wód lub do ziemi.
12. TUREK M.: *Węgiel a pozostałe nośniki energii w polityce energetycznej Polski*, Polityka Energetyczna t.8, z 1, 2005
13. WAGNER M.: *Węgiel brunatny*. [W]: Stryzewski M.: *Eksploracja selektywna węgla brunatnego i kopalni towarzyszących wraz z uwarunkowaniami techniczno-ekonomicznymi i korzyściami ekologicznymi*. Wyd.: *Centrum Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w Krakowie* 1995
14. WAGNER M.: *Oznaczanie pierwiastków toksycznych i szkodliwych w węglu i jego popiołach*. [W]: Stryzewski M.: *Eksploracja selektywna węgla brunatnego jako metoda ograniczenia szkodliwego oddziaływania na środowi-*

ska pierwiastków obecnych w węglu i produktach jego spalania. *Wyd.: Katedra Górnictwa Odkrywkowego AGH, Kraków. 2001*

SELECTED TOXIC ELEMENTS IN LIGNITE FROM THE "GUBIN" LIGNITE DEPOSIT

S u m m a r y

"Gubin" lignite deposit is located in Western Poland, in Lubuskie voivodeship, on the Polish-German border. The study includes analyses results of 20 samples from the Miocene "Gubin" brown coal deposit, taken from 8 boreholes. INAA method has been used to analyze the content of harmful elements, including: As, Zn, Se, Hg, Th, U, while ASA method has been used for Cd and Pb. Studies have shown that the lignite does not contain elevated concentrations of these elements, apart from As, Th and U in some samples, but they are strictly associated with large ash content within this coal.

Key words: „Gubin” lignite deposit, heavy metals, radioactive elements, harmful elements