

CHARAKTERYSTYKA OSADÓW POCHODZĄCYCH Z OCZYSZCZANIA WÓD TRZECIORZĘDOWYCH Z OBSZARU TARNOBRZESKICH ZŁÓŻ SIARKI

1. Wstęp

Niniejsza praca obejmuje mineralogiczną charakterystykę osadów pochodzących z procesu oczyszczania trzeciorzędowych wód podziemnych. Poziom wodonośny występujący w rejonie Machowa znajduje się w obrębie serii chemicznej i warstw baranowskich. Utwory chemiczne wykształcone są jako wapienie, margle, gipsy i łąy. Serię baranowską tworzą piaski i piaskowce [7]. Poziom trzeciorzędowy jest poziomem naporowym, odizolowanym od osadów czwartorzędowych warstwą łąów krakowieckich.

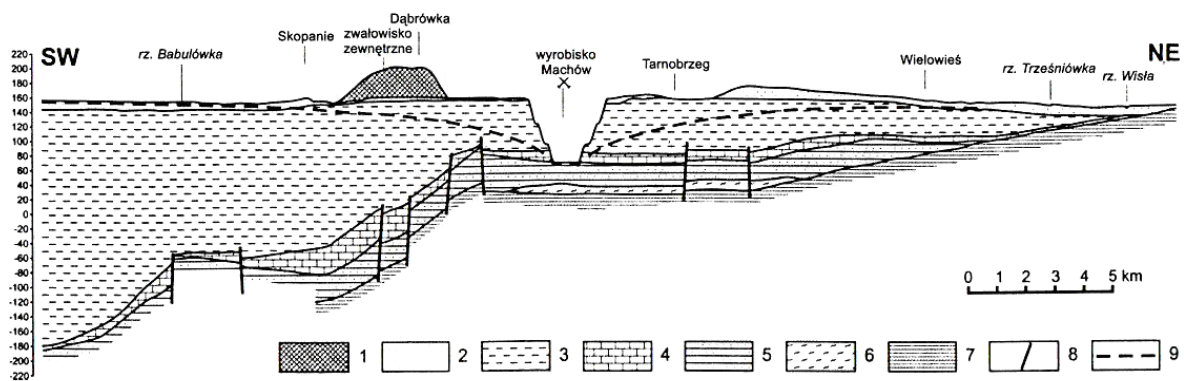
Istotnym i zarazem charakterystycznym składnikiem wód trzeciorzędowych jest siarkowódór. Zawartość siarkowodoru w wodzie kształtuje się w granicach 180 – 220 mg H₂S/dm³, maksymalnie do 550 mg H₂S/dm³ [3]. Ze względu na tak wysokie zawartości siarkowodoru wody poziomu trzeciorzędowego są poddawane procesowi oczyszczania. Proces eliminacji siarkowodoru odbywa się w kolumnach desorpcyjnych, gdzie uprzednio zakwaszoną wodę (dodatek H₂SO₄) przedmuchiwało sprężonym powietrzem. Woda z kolumn desorpcyjnych prowadzona jest kanałem do klarownika, gdzie następuje samorzutna desorpcja pozostałego siarkowodoru oraz sedymentacja zawiesiny.

2. Cel badań

Celem przeprowadzonych badań było poznanie i określenie składu mineralnego osadów powstających w procesie oczyszczania wód podziemnych z siarkowodoru.

3. Geologia i hydrogeologia omawianego obszaru

Złóża siarki rodzimej występują w osadach chemicznych miocenu Zapadliska Przedkarpackiego (rys1). Osady chemiczne reprezentowane są przez gipsy, wapienie pogipsowe, margle i łąy margliste z wkładkami i okruchami wapieni [2]. Miąższość osadów chemicznych zwykle wynosi od kilku m do 20 m, lokalnie przekracza 60 m.



Rys. 1. Przekrój geologiczny przez złożę Siarki „Machów” w rejonie Tarnobrzega (wg Burcharda, 1998): 1 - grunty nasypowe, 2 - piaski i żwiry (czwartorzęd), 3 - ły i iłółpki krakowieckie (sarmat), 4 - wapienie i margle serii chemicznej (baden górny), 5 - piaski i piaskowce serii baranowskiej (baden dolny), 6 - ły burowęglowe (baden dolny), 7 - łupki i piaskowce kwarcytowe (kambry), 8 - dyslokacje tektoniczne, 9 - zwierciadło wody piętra trzeciorzędowego (stan na grudzień 2000 r.)

Spąg utworów chemicznych stanowią utwory kambry i prekambry. Osady prekambry wykształcone są w postaci mułowców z cienkimi przerostami piaskowców oraz wkładkami skał węglanowych i klastycznych [1]. Osady kambry reprezentowane są przez ółowce z cienkimi wkładkami piaskowców i piaskowców kwarcytowych [6].

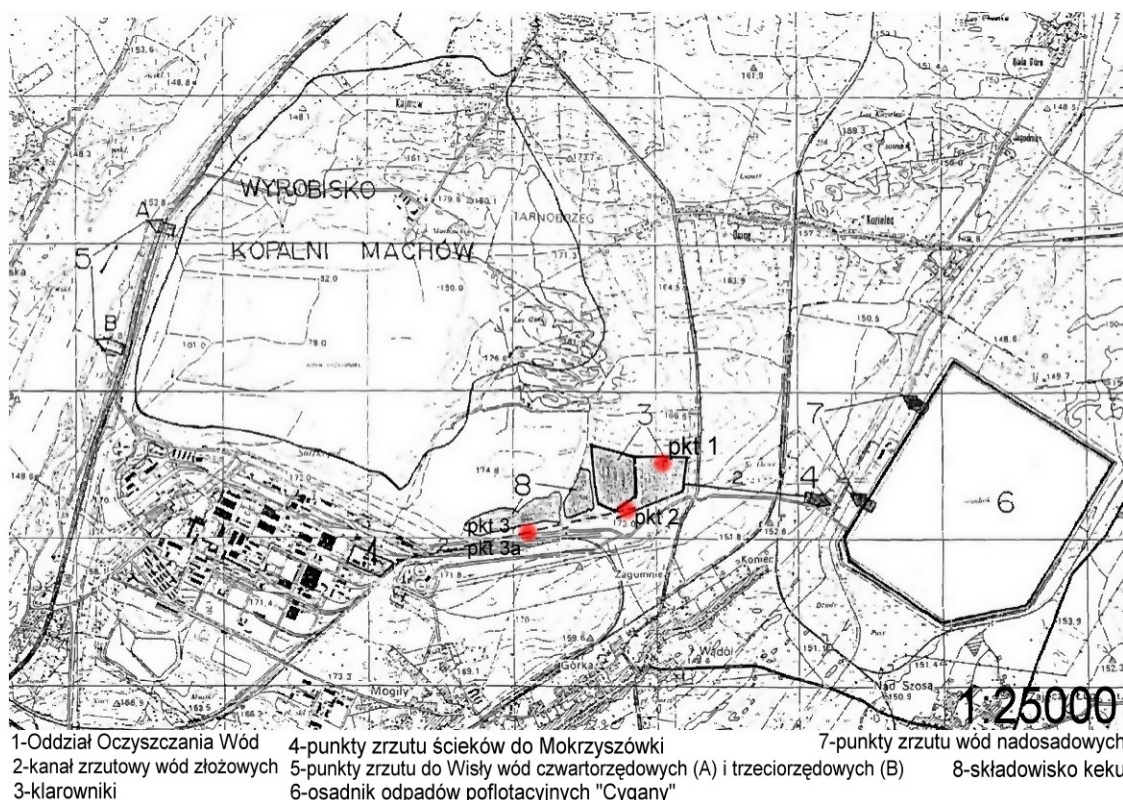
W stropie utworów chemicznych występują marglisto – ilaste osady sarmatu i tortonu. Osady te przykryte są osadami czwartorzędu, plejstocenu i holocenu [5].

W obrębie serii chemicznej i warstw baranowskich występuje naporowy poziom wodonośny. Strop poziomu wodonośnego stanowią ły krakowieckie, spąg utwory wieku kambryjskiego. Poziom trzeciorzędowy zasilany jest na lewym brzegu Wisły, w miejscu połączenia dwóch pięter wodonośnych [7].

Wody poziomu trzeciorzędowego charakteryzują się zielonkawą lub czarną barwą. Ich temperatura waha się w granicach 14 - 15° C, pH w zakresie 6,3 – 7,9. Istotnym składnikiem tych wód jest siarkowódór, występujący w granicach od 180, do 200 mg H₂S/dm³, maksymalnie do 500 mg H₂S/dm³ [3].

4. Ogólna charakterystyka rejonu badań

Obszar badań usytuowany jest we wschodniej części terenu górniczego Kopalni Siarki Machów, w gminie Nowa Dęba (rys. 2). Obejmuje klarownik wód złożowych i kanał doprowadzający. Klarownik wód złożowych jest zbiornikiem o powierzchni 10, 5 tys. m² i pojemności użytkowej ok. 500 tys. m³. Kanał doprowadzający wodę z kolumn desorpcyjnych do klarownika. Kanał jest rurociągiem, którego końcowy odcinek przechodzi w kanał otwarty.



Rys. 2. Lokalizacja obszaru badań i punktów poboru próbek.

5. Metodyka badań

Próbki osadów pobrano w lutym 2007 roku z klarownika wód złożowych oraz z kanału doprowadzającego. Lokalizacje punktów poboru próbek przedstawiono na rys 2.

Próbki pobrano z północnego brzegu klarownika (pkt 1 – 2 próbki) oraz z miejsca wlotu kanału doprowadzającego do klarownika (pkt 2 – 3 próbki). Próbki osadów z kanału doprowadzającego pobrano z brzegu (pkt 3 – 3 próbki) oraz z środkowej części kanału (pkt 3a – 2 próbki).

Pobrane osady poddano badaniom laboratoryjnym. Skład mineralny osadów określono za pomocą analizy rentgenograficznej oraz mikroskopii skaningowej. Analizę rentgenowską wykonano na dyfraktometrze Philips APD PW 3020 X'Pert, przy zastosowaniu promieniowania CuK α .

Obserwacje mikroskopowe wykonano na mikroskopie skaningowym.

Po przewiezieniu osadów do laboratorium, 5 próbek wysuszone (pkt 1, pkt 2, 2 próbki z pkt 3, pkt 3a) w temperaturze pokojowej. Osady pochodzące z pkt 2 i 3 po wysuszeniu i utarciu w moździerzu porcelanowym poddano analizie rentgenowskiej.

Oprócz osadów wysuszonych, badaniu rentgenowskiemu poddano również jedną próbkę w stanie naturalnym, pochodzącą z pkt 2.

Badania na mikroskopie skaningowym przeprowadzono dla 7 próbek osadów, w tym dla 4 próbek osadów w postaci nieutlenionej (po jednej z każdego miejsca poboru) i 3 próbek osadów wysuszonych (pkt 1, 3, 3a).

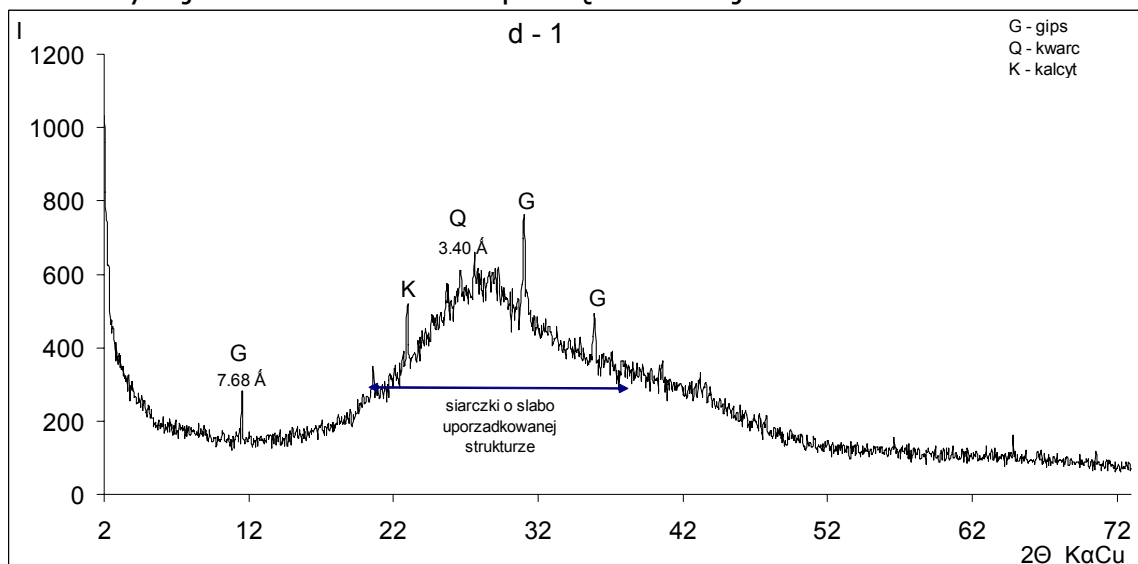
Próbki osadów nieutlenionych po zamrożeniu w ciekłym azocie umieszczono na 24 h w suszarce próżniowej – liofilizatorze. W mikroobszarach badanych preparatów wykonano 14 fotografii BSE – (Back Scattered Electron). Identyfikacje minerałów oparto na analizie 31 widm EDS (Electron Dispersive Scanning).

6. Omówienie wyników badań

Przeprowadzone badania dostarczyły informacji dotyczących składu mineralnego osadów. Analizę rentgenowską przeprowadzono dla 3 próbek. Na podstawie badań przeprowadzonych przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej

w osadach wykryto gips, kalcyt, kwarc, skalenie i minerały ilaste.

Na rentgenogramie próbki mokrej (d – 1) zaobserwowano refleksy charakterystyczne dla gipsu, kwarcu i kalcytu. Środkowa część dyfraktogramu d – 1 (wykres.1) gdzie brak ostrych refleksów charakteryzuje siarczki o słabo uporządkowanej strukturze.

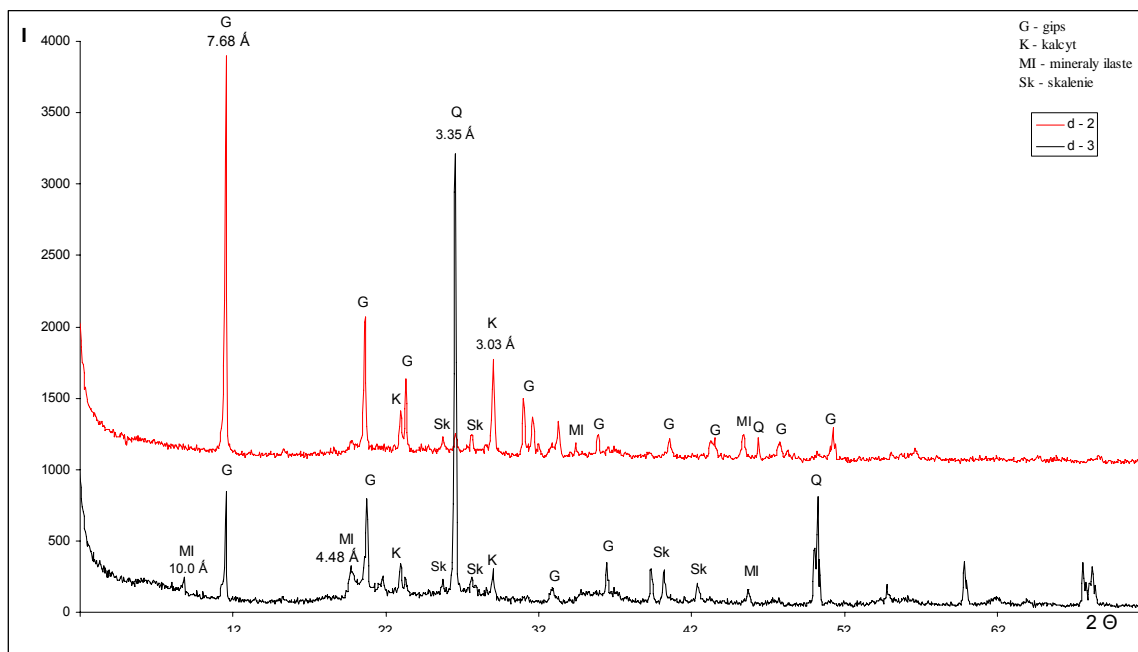


Wykres 1 Dyfraktogram próbki d – 1, osad w stanie naturalnym.

Dyfraktogramy próbek wysuszonych (d – 2, d – 3) przedstawia wykres 2. W osadach wysuszonych wykryto gips, kalcyt, kwarc, skalenie i minerały ilaste. Dyfraktogramy osadów d – 1, d – 2, d – 3 wykazują wyraźne zmiany intensywności niektórych refleksów. Na dyfraktogramie d – 2 refleks gipsu 7.63 Å jest najsilniejszy ($I = 2896$). Ten sam refleks gipsu na dyfraktogramach d – 3 i d – 1 wykazuje niższe intensywności odpowiednio $I(3) = 847$, $I(1) = 283$. Powodem zróżnicowania intensywności refleksów są zapewne różnice w sposobie wykształcenia minerałów (budowa wewnętrzna). Podobne zależności zaobserwowano dla kwarcu i kalcytu.

Na dyfraktogramie d – 3 intensywność refleksu kwarcu 3.40 Å wynosi $I(3) = 1673$, natomiast na dyfraktogramie d – 2 intensywność jest 1000 krotnie mniejsza i wynosi $I(2) = 154$. Charakterystyczny pik kalcytu 3.03 Å na dyfraktogramie d – 2 charakteryzuje się intensywnością $I(2) = 1775$.

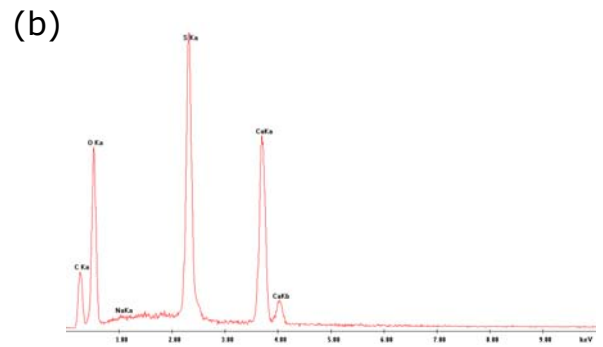
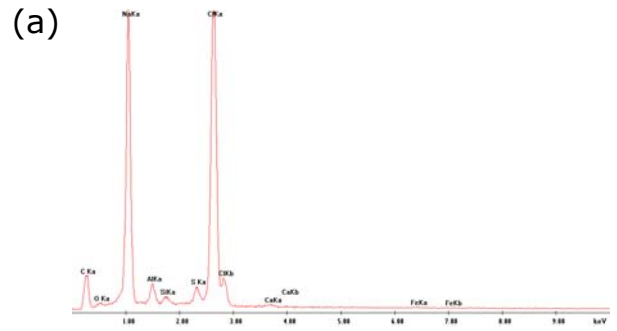
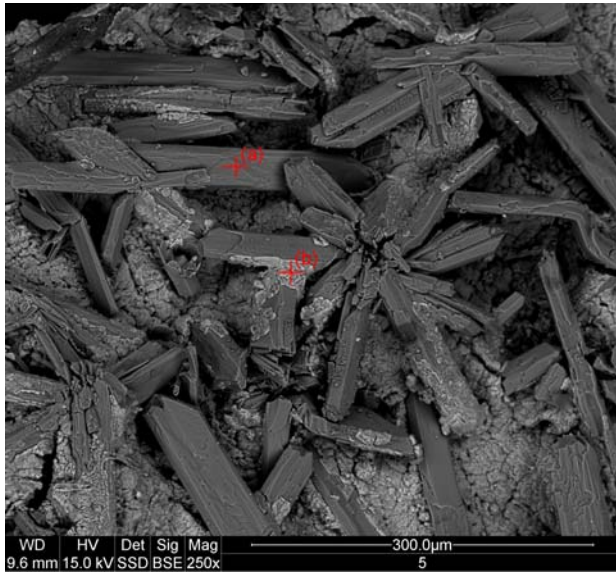
Na dyfraktogramie d – 3 intensywność tego samego pików wynosi $I(3) = 234$. Zarówno na dyfraktogramie d – 2 i d – 3 pojawia się refleks ilasty 4.48 Å. Różnica w intensywności poszczególnych pików jest niewielka. Dodatkowo na dyfraktogramie d – 3 pojawia się ogólny refleks ilasty 10.0 Å.



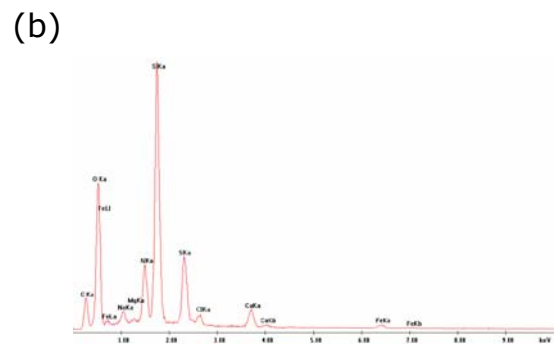
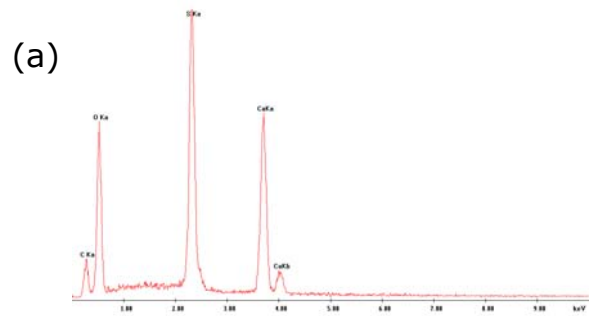
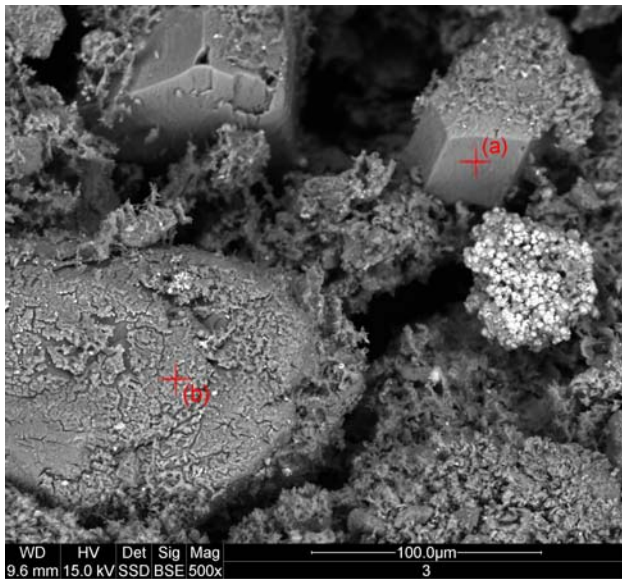
Wykres.2. Dyfraktogramy osadów wysuszonych (d -2, d -3).

Badania na mikroskopie skaningowym (SEM) przeprowadzono dla 7 próbek. Badaniu poddano 4 próbki mokre (nieutlenione) i 3 próbki wysuszone. Wykonane badania pozwoliły wyróżnić w składzie mineralnym osadów: gips, kwarc, skalenie, kalcyt, halit oraz minerały ilaste. W próbkach nieutlenionych jony Fe występują na +2 stopniu utlenienia, tworząc siarczki, głównie piryt (2_001, 3_002, 3a_002). W próbkach utlenionych żelazo występuje w postaci tlenków.

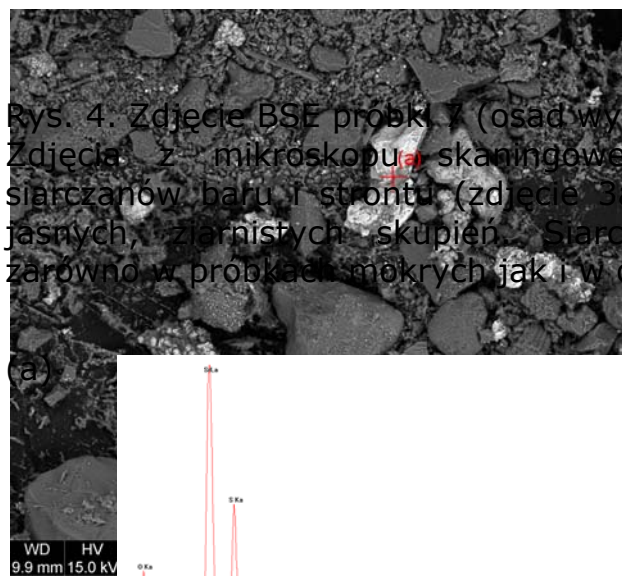
Gips w osadach wysuszonych krystalizował w formie promieniście ułożonych słupków (zdjęcie 5) lub tabliczek. Wraz z gipsem pojawiał się halit. Tworzył różnych rozmiarów naskorupienia na gipsie. W próbkach wysuszonych kwarc występuje w formie owalnych ziarn zróżnicowanych pod względem wielkości. W wielu punktach analizy EDS nie określały jednego minerału lecz mieszaninę kwarcowo – skaleniowo – ilastą.



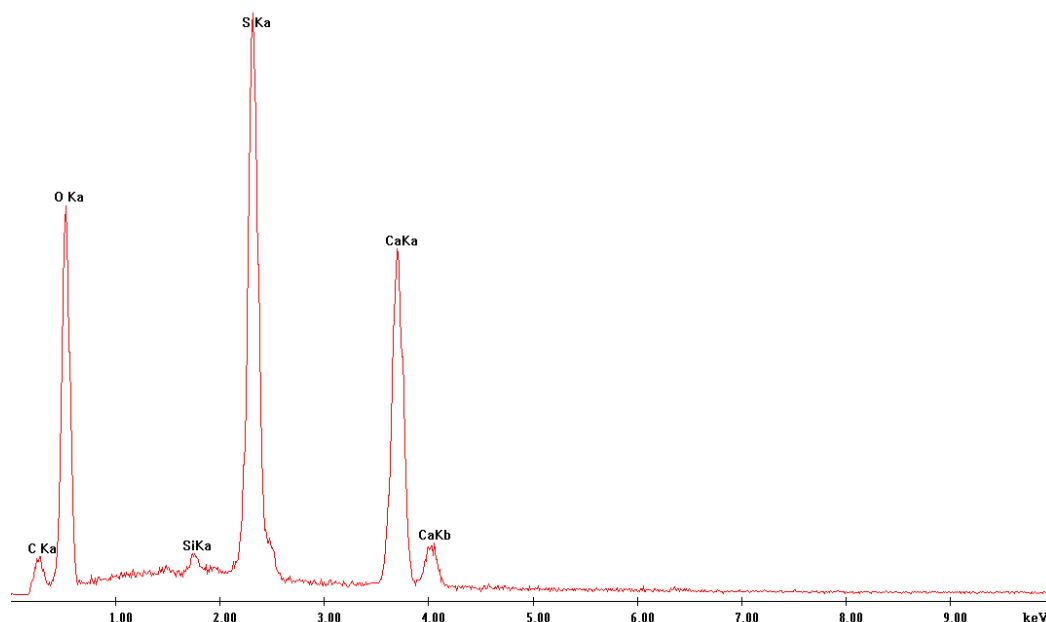
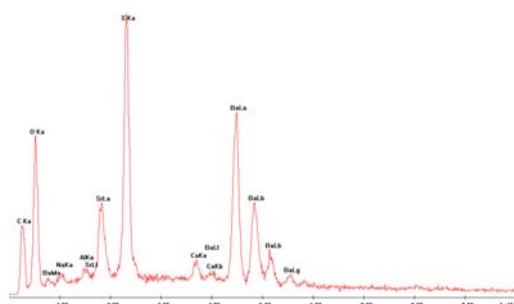
Rys. 3. Zdjęcie BSE próbki 5 (osad wysuszony) – halit (a) i gips (b)



Rys. 4. Zdjęcie BSE próbki 7 (osad wysuszony) – gips(a) i skalenie (b)
 Zdjęcia z mikroskopu skaningowego odsłaniają również skupienia siarczanów baru i strontu (zdjęcie 3a). Minerale te występują w formie jasnych, ziarnistych skupień. Siarczany strontu i baru stwierdzono zarówno w próbkach mokrych jak i w osadach wysuszonych.



(b)



Rys. 5. Zdjęcie BSE próbki 3a – siarczan strontu (a) i mieszanina siarczanów strontu i baru (b)

7. Wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań rentgenowskich określono wstępny skład mineralny osadów. Wśród związków występujących w osadach wyróżniono kwarc, gips, kalcyt, skalenie i minerały ilaste. Analizując dyfraktogram próbki mokrej stwierdzono występowanie w osadach nieutlenionych siarczków. Żelazo w osadach wysuszonych występuje na +3 stopniu utlenienia w postaci tlenków. W celu potwierdzenia i uzyskania dodatkowych danych dotyczących składu mineralnego, osady poddano badaniom na mikroskopie skaningowym. Analiza zdjęć BSE oraz wyniki

punktowej analizy EDS potwierdziły wcześniej ustalony skład. Dodatkowo w osadach stwierdzono obecność siarczanów strontu i baru. Minerale te na zdjęciach z mikroskopu skaningowego występują w postaci ziarnistych jasnych skupień. Po przeanalizowaniu literatury dotyczącej litologii utworów budujących złoża siarki oraz skał otaczających, można stwierdzić, że skład mineralny badanych osadów jest odzwierciedleniem litologii osadów miocenu.

Literatura:

1. Dziwniański J., 1988: Oddziaływanie przemysłu siarkowego na środowisko przyrodnicze województwa tarnobrzesckiego, AGH, Kraków
2. Kubica B., Charakterystyka litologiczna mioceńskich osadów chemicznych w widłach Wisły i Sanu. Prace Inst. Geol.,
3. Majka - Smuszkiewicz A., 1969: Chemizm wód trzeciorzędowych rejonu Machowa. Kwartalnik Geologiczny, T.13, nr 3
4. Malinowski J. (red.) 1991: Budowa geologiczna Polski. T. VII – Hydrogeologia. Wyd. Geol., Warszawa
5. Pawłowski S., 1970 – Geologia złoża siarki w Polsce [w:] Geologia i surowce mineralne Polski. Biul. Instyt. Geol., nr 30, cz. I, Warszawa
6. Pawłowski S., Pawłowska K., Kubica B. 1985: Budowa geologiczna tarnobrzeckiego złoża siarki rodzimej. Prace Instyt. Geol., 251, Warszawa
7. Turek S., 1978: Ciśnienie oraz własności fizyczne i chemiczne wód mioceńskiego poziomu wodonośnego w rejonie Tarnobrzega przed eksploatacją złoża siarki. Biul. IG, nr 309, Warszawa