

Stanisław Chałupnik\*, Małgorzata Wysocka\*, Ariel Lubowicz\*  
s.chalupnik@gig.eu

## MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA POMIARÓW $^{14}\text{C}$ W BADANIACH NAD CZYSTYMI TECHNOLOGIAMI WĘGLOWYMI

### Streszczenie

Radiowęgiel  $^{14}\text{C}$ , to promieniotwórczy izotop węgla, rozpadający się przez emisję promieniowania beta, a jego czas połowicznego rozpadu wynosi  $5730 \pm 40$  lat. Radiowęgiel  $^{14}\text{C}$  jest rozproszony równomiernie w atmosferze. Pod postacią dwutlenku węgla przedostaje się, w wyniku fotosyntezy, do organicznego obiegu węgla w przyrodzie. Tak długo jak żyje organizm, wymienia materię z materią z otoczenia. W związku z tym proporcje węgla radioaktywnego do stabilnego w materii żywej są podobne jak w atmosferze. Zawartość izotopu  $^{14}\text{C}$  w pozostałościach zawierających węgiel jest wykorzystywana do szacowania wieku przedmiotów metodą datowania radiowęglowego. Obecnie jego aktywność wynosi w przybliżeniu  $0,225 \text{ Bq } ^{14}\text{C/g}$  węgla.

Paliwa kopalne, ze względu na wiek, nie zawierają zupełnie radiowęgla  $^{14}\text{C}$ . Tym samym powstający podczas ich spalania dwutlenek węgla także nie zawiera tego izotopu. Tak więc zarówno gaz, jaki ma być składowany w utworach geologicznych, jak i gaz powstający w czasie podziemnego zgazowania, nie będą również zawierać  $^{14}\text{C}$ . Gaz glebowy, w którym dwutlenek węgla jest efektem procesów biologicznych (oddychanie organizmów żywych czy procesy rozkładu, czy fermentacji), będzie jednak zawierał ten izotop. W przypadku zarówno sekwestracji dwutlenku węgla w utworach geologicznych, jak i podczas prowadzenia podziemnego zgazowania węgla, pewne niebezpieczeństwo stanowi możliwość ucieczki tego gazu i jego niekontrolowany wypływ na powierzchnię, co może stanowić zagrożenie dla ludzi i środowiska. Dlatego ważnym elementem tego typu badań jest monitoring zawartości dwutlenku węgla w skałach i glebie w rejonie zbiornika dwutlenku węgla czy reaktora, w którym zachodzi zgazowanie.

Mierząc stężenie  $^{14}\text{C}$  w gazie glebowym można stwierdzić, czy jest on pochodzenia biologicznego czy geologicznego (w tym także czy pochodzi ze spalania paliw kopalnych). Problemem, który podjęto się rozwiązać, było opracowanie metody wykonywania pomiarów stężenia  $^{14}\text{C}$  w gazach kopalnianych i powietrzu glebowym, bazując na możliwościach aparaturowych Laboratorium Radiometrii GIG.

### Possible applications of $^{14}\text{C}$ measurements in investigations of CCT

#### Abstract

Radiocarbon  $^{14}\text{C}$  is a radioactive nuclide of carbon, with half-life equals to  $5730 \pm 40$  years. This nuclide is produced in the atmosphere as a result of the interaction of nitrogen with cosmic radiation and therefore is homogeneously spread in the air. It is necessary to point out very important issue, related to radiocarbon presence. Fossil fuels contain no radiocarbon  $^{14}\text{C}$ , due to its age. Therefore after combustion of such fuels resulting carbon dioxide contains no radiocarbon as well. It means, that  $\text{CO}_2$  introduced into the strata during sequestration or produced during coal gasification will have no traces of  $^{14}\text{C}$ . On the contrary the soil gas contains carbon dioxide, produced during biological processes (like respiration, fermentation etc.) and therefore  $^{14}\text{C}$  is present there. Measuring radiocarbon content in the soil gas it is possible to estimate the origin of the gas (geological or biological).

On the other hand, it is very important to know if there is any escape of  $\text{CO}_2$  from underground gas reservoirs, created as a result of sequestration. Such information is crucial to ensure the safety of the

\* Główny Instytut Górnictwa

population in areas located above geological reservoirs. The described method enables measurements of  $^{14}\text{C}$  in gas samples. The technique is based on the liquid scintillation counting of samples, made out of carbon dioxide adsorbent, mixed with a dedicated cocktail and measured afterwards in the low background liquid scintillation spectrometer Quantulus.

## 1. WPROWADZENIE

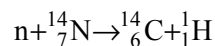
Polska, przez ratyfikację Protokołu z Kioto, zobowiązała się do ograniczenia emisji gazów cieplarnianych w latach 2008–2012, o 6% w porównaniu z 1988 r. Jedną z metod ograniczania emisji gazów jest podziemne składowanie  $\text{CO}_2$ . Z dokumentów strategicznych UE wynika, że działanie takie należy do priorytetowych i w ostatnich latach jest przedmiotem szeroko zakrojonych badań, w tym także w Polsce (Stańczyk 2008). Równocześnie w literaturze naukowej trwa dyskusja zwolenników i przeciwników sekwestracji. Dzieje się tak między innymi dlatego, że sekwestracja  $\text{CO}_2$  niesie za sobą pewne ryzyko ucieczki gazu z podziemnych zbiorników.

W związku z tym, że projekty sposobów zatłaczania dwutlenku węgla mają charakter pionierski, nie ma wciąż dostatecznie udokumentowanych informacji na temat długoterminowych procesów towarzyszących takim przedsięwzięciom. Konieczne jest więc systematyczne monitorowanie obszarów nad zbiornikami z zatłoczonym dwutlenkiem węgla. Jednym z możliwych rozwiązań może być zastosowanie do tego celu metod radiometrycznych. Na podstawie zawartości izotopu  $^{14}\text{C}$  w próbkach gazu glebowego jest możliwe określanie pochodzenia dwutlenku węgla. Dzięki temu wydaje się możliwe wskazywanie miejsc ucieczek składowanego gazu, przez sygnalizowanie wzrostu udziału  $\text{CO}_2$  niezawierającego izotopu  $^{14}\text{C}$  (powstałego w procesie spalania węgla czy innych paliw kopalnych). Informacja o ucieczkach gazu ma istotne znaczenie dla oceny skuteczności sekwestracji oraz dla monitorowania potencjalnych zagrożeń dla mieszkańców terenów położonych nad zbiornikami geologicznymi.

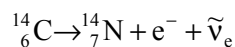
Inną możliwością wykorzystania pomiarów  $^{14}\text{C}$  jest kontrola udziału biomasy w spalonym paliwie, jak również badanie udziału komponentów biologicznych w biopaliwach. W artykule przedstawiono metodykę oznaczania zawartości  $^{14}\text{C}$  w próbkach powietrza czy spalin. Wykorzystano do tego celu technikę spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej. Dzięki temu zostały poszerzone możliwości pomiarowe Laboratorium Radiometrii GIG.

## 2. CHARAKTERYSTYKA $^{14}\text{C}$

Radiowęgiel  $^{14}\text{C}$  to promieniotwórczy izotop węgla, odkryty w 1940 r. przez Martina Kamena i Sama Rubena (Pazdur 2004). Jądro atomowe  $^{14}\text{C}$  zawiera sześć protonów i osiem neutronów. Węgiel-14 powstaje w górnych warstwach troposfery i w stratosferze w wyniku pochłonięcia neutronu przez atom azotu. Neutrony te powstają wskutek oddziaływania promieniowania kosmicznego na atomy atmosfery. Reakcja powstawania izotopu węgla-14 jest następująca



Powstały węgiel jest utleniany do dwutlenku węgla, który przez fotosyntezę przedostaje się do organicznego obiegu węgla w przyrodzie. Rozpad promieniotwórczy sprawia, że jego udział w tkankach w momencie ich powstawania jest największy, a z czasem maleje, ulegając rozpadowi beta i tworząc niepromieniotwórczy azot  $^{14}\text{N}$ , antyneutrino oraz elektron o maksymalnej energii 0,156 MeV, zgodnie z równaniem



Czas połowicznego rozpadu  $^{14}\text{C}$  wynosi  $5730 \pm 40$  lat.

Radiowęgiel  $^{14}\text{C}$  jest równomiernie rozproszony w atmosferze i w postaci dwutlenku węgla, przez fotosyntezę, przedostaje się do organicznego obiegu węgla w przyrodzie. Tak długo, jak organizm żyje, wymienia materię z otoczeniem i proporcje węgla radioaktywnego do stabilnego w materii żywej są podobne jak w atmosferze. Zawartość izotopu  $^{14}\text{C}$  w pozostałościach zawierających węgiel jest stosowana do szacowania wieku przedmiotów metodą datowania radiowęglowego (Libby 1952). Jego naturalny udział w porównaniu do udziału pozostałych izotopów węgla to 0,00000000012% (Environmental Radionuclides... 2010). Sytuacja zmienia się, kiedy organizm umrze – wymiana przestaje zachodzić, a izotop  $^{14}\text{C}$  z czasem rozpada się. Jego udział zmniejsza się o połowę co każde 5730 lat. Obecnie udział izotopu radioaktywnego węgla w całości węgla w atmosferze ziemskiej oraz w wodach powierzchniowych jest rzędu jednego atomu radioaktywnego na bilion ( $10^{12}$ ) atomów węgla (stężenie 1 ppt). Wartość ta jest zmienna w czasie, gdyż zależy od stężenia węgla w atmosferze oraz natężenia promieniowania kosmicznego. Obecnie jego aktywność wynosi w przybliżeniu 0,225 Bq  $^{14}\text{C}/\text{g}$  węgla.

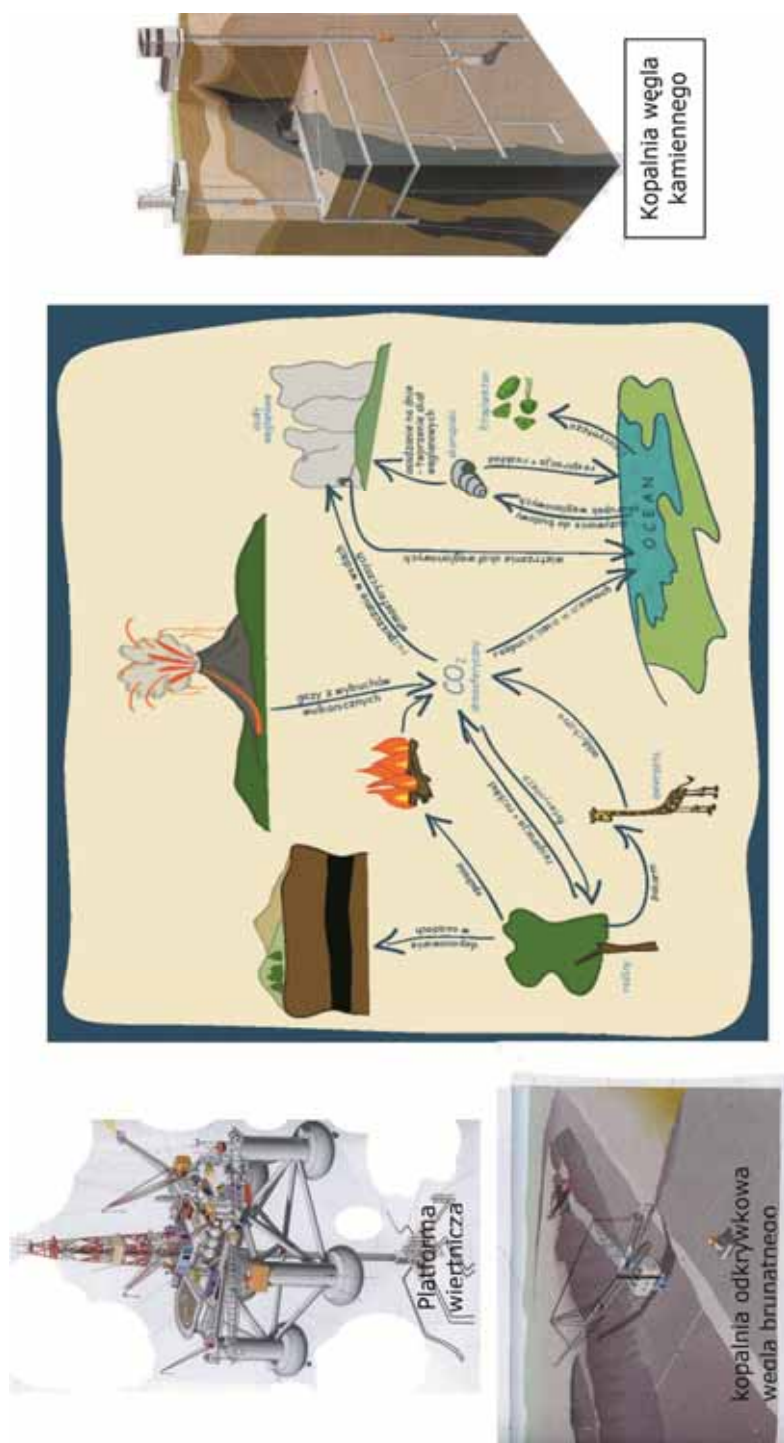
W celu stwierdzenia, kiedy nastąpiło pobranie węgla z atmosfery do fotosyntezy i budowy danego organizmu, należy zmierzyć proporcję izotopu węgla  $^{14}\text{C}$  do całej zawartości węgla w badanych pozostałościach organizmu lub materiałach pochodzących z tego organizmu (np. drewno lub skóra). Następnie trzeba obliczyć, jak dawno proporcja zawartości izotopów w próbce była równa proporcji w atmosferze, charakterystycznej dla danego okresu.

Udział radiowęglu do udziału węgla występującego w atmosferze można wyrazić wzorem

$$\text{Udział radiowęglu} = \frac{^{14}\text{CO}_2}{\text{całkowita zawartość CO}_2}$$

Zawartość  $^{14}\text{CO}_2$  zależy od ilości wytworzonego przez promieniowanie kosmiczne radiowęglu i nie zmienia się znacznie w badanym okresie. Ilość  $\text{CO}_2$  w atmosferze natomiast podlega częstym wahaniom, zwłaszcza w związku z procesami zlodowacenia czy spalaniem paliw kopalnych. Wiek próbki obliczony na podstawie rozkładu izotopu promieniotwórczego nie jest dokładny, dlatego że zawartość atmosferycznego  $^{14}\text{C}$  nie była stała, lecz zmieniała się w wyniku zmian aktywności słonecznej. Potencjalnie stężenia  $^{14}\text{C}$  zwiększają się w wyniku odległych zjawisk astrofizycznych, takich jak wybuchy supernowych czy rozbłyski gamma. Zmniejszanie stężenia  $^{14}\text{C}$  to z kolei efekt uwalniania się węgla z naturalnych źródeł na Ziemi, na przykład z osadów oceanicznych, bagiennych, erozji  $\text{CaCO}_3$ , wybuchów wulkanów, spalania paliw kopalnych. Można więc stwierdzić, że na niektóre procesy uwalniania węgla ma

wpływ klimat i odwrotnie, niektóre procesy związane z jego uwalnianiem wpływają na klimat. W celu uzyskania większej dokładności datowania radiowęglowego stosuje się inne metody określania wieku materiału i porównuje się wyniki z datowaniem radiowęglowym. Najpowszechniej stosowane metody, to: dendrochronologia, datowanie uranowo-torowe koralu i chronologia tzw. warstw (warstewek ilastego osadu) (Walanus, Goslar 2004). W rezultacie, uzyskuje się krzywe kalibracji, umożliwiające określenie daty kalendarzowej próbki (Pazdur 2004). Maksymalny wiek próbek, w przypadku których można stosować metodę datowania radiowęglowego, to 58–62 tysiące lat (McCormac, Kalin, Long 1993). Największym rezerwuarem dwutlenku węgla, a tym samym  $^{14}\text{C}$ , jest ocean, w którym gromadzi się ponad 95% wolnego dwutlenku węgla (rys. 1). Atmosferyczny węgiel występuje w ponad 99% w postaci  $\text{CO}_2$ , z czego ponad 80% dwutlenku węgla znajduje się w troposferze, a jedynie 20% w wyższych warstwach atmosfery. Szacuje się, że w wyniku prób jądrowych do atmosfery wprowadzono około  $6 \cdot 10^{28}$  atomów  $^{14}\text{C}$ . Spowodowało to znaczący wzrost stężenia tego izotopu w atmosferze. Maksymalny wzrost radiowęglu w atmosferze nastąpił na początku lat 60. ubiegłego wieku. Późniejszy spadek był wynikiem wymiany atmosferycznego dwutlenku węgla z dwutlenkiem węgla zawartym w oceanach.



**Rys. 1.** Obieg dwutlenku węgla w przyrodzie (Pazdur 2004)  
**Fig. 1.** Carbon dioxide circulation in the nature (Pazdur 2004)

### 3. SEKWESTRACJA DWUTLENKU WĘGLA

Sekwestracja CO<sub>2</sub> (*Carbon Capture and Storage, CCS*) to separacja dwutlenku węgla ze spalin, następnie jego transport do miejsca składowania oraz trwałe składowanie czy unieszkodliwianie. Celem sekwestracji jest ograniczenie emisji dwutlenku węgla podczas spalania paliw kopalnych, dlatego technologia ta może mieć zastosowanie w dużych elektrowniach węglowych (Hendricks, Graus, Van Bergen 2004; IPCC 2005). Najogólniej technikę gromadzenia dwutlenku węgla można podzielić na:

- wtórną (dwutlenek węgla jest pozyskiwany z „typowych” spalin),
- pierwotną (paliwo przed spalaniem jest poddawane procesowi gazyfikacji, po której następuje sekwestracja),
- tzw. oxycombustion – spalanie czystego paliwa w czystym tlenie – spaliny to wyłącznie dwutlenek węgla i łatwa do wykroplenia woda.

Proponowane są następujące sposoby magazynowania CO<sub>2</sub>:

- na dnie mórz i oceanów,
- w utworach geologicznych,
- w postaci związanej z minerałami (np. CaO + CO<sub>2</sub> daje stabilny związek CaCO<sub>3</sub>).

#### Magazynowanie CO<sub>2</sub> w Polsce

W Polsce rozważa się zatłaczanie CO<sub>2</sub> do eksploatowanych i wyczerpanych złóż węglowodorów (ropy i gazu ziemnego), głębokich pokładów węgla oraz głębokich poziomów wodonośnych (Tarkowski 2005). Badania nad tym procesem były prowadzone przez pracowników Głównego Instytutu Górniczego, w rejonie kopalni „Silesia”, w ramach projektu RECOPOL (Krzystolik, Skiba, Jura 2005).

### 4. PODZIEMNE ZGAZOWANIE WĘGLA

Podziemne zgazowanie węgla (*Underground Coal Gasification, UCG*) jest procesem, w którym węgiel jest zamieniany na gaz. Taki proces należy traktować jako zgazowanie *in situ* w pokładach węgla. Polega on na dostarczaniu czynników utleniających do złoża, a następnie odprowadzaniu wyprodukowanego gazu na powierzchnię, przez specjalne otwory wiertnicze (Stańczyk, Kapusta 2007). Technika taka jest proponowana w przypadku złóż, których eksploatacja jest ekonomicznie nierentowna lub technicznie utrudniona, ale może być traktowana jako alternatywa dla tradycyjnych metod eksploatacji. Badania nad podziemnym zgazowaniem węgla są prowadzone w Głównym Instytucie Górniczym w ramach projektu HUGE (Stańczyk i in. 2010).

### 5. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA POMIARÓW <sup>14</sup>C W BADANIACH ZWIĄZANYCH Z SEKWESTRACJĄ I PODZIEMNYM ZGAZOWANIEM WĘGLA

Zarówno w przypadku sekwestracji dwutlenku węgla w utworach geologicznych, jak i podczas prowadzenia podziemnego zgazowania węgla, pewnym niebezpieczeństwem jest możliwość ucieczki tego gazu i niekontrolowany wypływ na powierzchnię, co może stanowić zagrożenie dla ludzi i środowiska. Dlatego ważnym elementem tego

typu badań jest monitoring zawartości dwutlenku węgla w skałach i glebie w rejonie zbiornika dwutlenku węgla czy georeaktora, w którym zachodzi zgazowanie.

Podstawę wykorzystania radiowęglą  $^{14}\text{C}$  do badań związanych z sekwestracją i podziemnym zgazowaniem węgla stanowią niżej przedstawione założenia. Paliwa kopalne, ze względu na wiek, nie zawierają zupełnie radiowęglą  $^{14}\text{C}$ . Tym samym powstający podczas ich spalania dwutlenek węgla także nie zawiera tego izotopu. Tak więc zarówno gaz, jaki ma być składowany w utworach geologicznych, jak i gaz powstający w czasie podziemnego zgazowania, nie będą go również zawierać. Gaz glebowy natomiast, w którym dwutlenek węgla jest efektem procesów biologicznych (oddychania organizmów żywych czy procesów rozkładu, czy fermentacji) zawiera ten izotop. Zatem, mierząc stężenie  $^{14}\text{C}$  w gazie glebowym, można stwierdzić, czy jest on pochodzenia biologicznego czy geologicznego (w tym także czy pochodzi ze spalania paliw kopalnych).

W Głównym Instytucie Górnictwa opracowano metodę wykonywania pomiarów stężenia  $^{14}\text{C}$  w powietrzu glebowym.

## 6. METODY POMIARU $^{14}\text{C}$

Izotop  $^{14}\text{C}$  jest izotopem betapromieniotwórczym, o energii maksymalnej 156 keV. Podczas rozpadu nie emituje promieniowania gamma, więc nie ma możliwości zastosowania techniki spektrometrii tego promieniowania. Konieczne jest zatem zastosowanie nieco bardziej „subtelnej” techniki pomiarowej. Generalnie, możliwych technik pomiaru  $^{14}\text{C}$  jest kilka rodzajów, z czego najważniejsze to technika ciekłoscyntylacyjna, wykorzystanie detektorów proporcjonalnych napelniania wewnętrznego lub akceleratorowa spektrometria masowa (AMS) (Culp, Noakes 2009; Meignen i in. 2010; Vertti 2009; Molnar i in. 2005).

Najbardziej nowoczesnym rozwiązaniem jest spektrometria masowa, która umożliwia wykorzystanie najmniejszych próbek (nawet kilku miligramów gazu), jednakże wymaga ona bardzo skomplikowanego spektrometru masowego z akceleratorem i specjalnej preparatyki próbek. W Polsce jest tylko jeden tego typu przyrząd. Wykorzystywanie detektorów proporcjonalnych wiąże się ze skomplikowaną preparatyką próbek, gdyż dwutlenek węgla musi zostać przetworzony w benzen, który wprowadza się do wnętrza detektorów.

Dlatego jedyną alternatywą było wykorzystanie techniki ciekłoscyntylacyjnej. Trudnym etapem pomiarów okazało się pobieranie próbek do badań i doprowadzanie ich do takiego stanu, aby mogły być poddane pomiarom w spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym. Opracowano sposób pobierania gazu, polegający na zaadsorbowaniu dwutlenku węgla w rozpuszczalniku, który następnie mieszano z ciekłym scyntylatorem (fot. 1). Po zmieszaniu  $\text{CO}_2$  zaadsorbowanego w rozpuszczalniku z odpowiednim scyntylatorem, takim jak Permafluor E+ (PerkinElmer) lub CarbonCount (Meridian), można wykonać pomiar tak spreparowanej próbki (Vertti 2009; Molnar i in. 2005; Edler 2009).

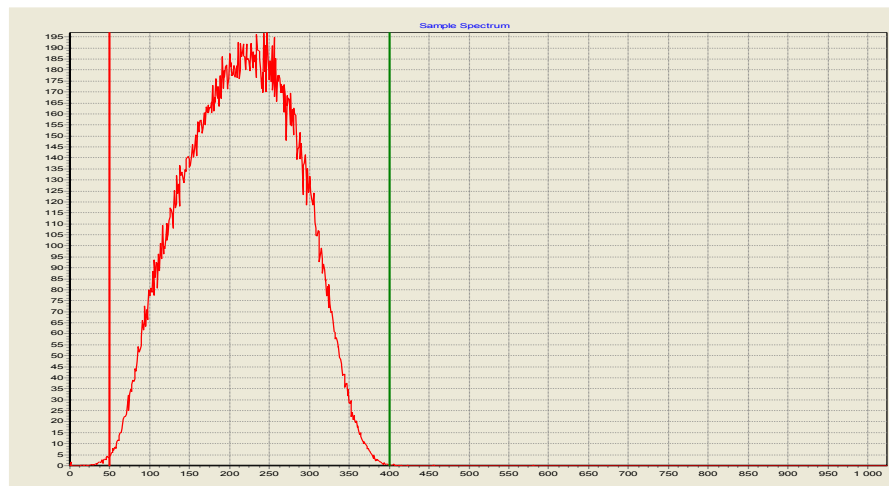


**Fot. 1.** Belkotka w układzie pomiarowym do pobierania dwutlenku węgla z powietrza  
**Phot. 1.** Bubbler in the sampling system for capturing of carbon dioxide from the air

## 7. STOSOWANA APARATURA POMIAROWA

W badaniach wykorzystano spektrometr ciekłoscyntylacyjny Quantulus. Tło (bieg własny przyrządu) jest małe, szczególnie w zakresie niskiej energii mierzonej cząstek beta, a więc charakterystycznej dla  $^{14}\text{C}$  (energia maksymalna to tylko 156 keV). W pomiarach wykorzystywano fiolki teflonowe (Kristof, Kozar Logar 2010).

Przykładowe widmo próbki wzorcowej  $^{14}\text{C}$  przedstawiono na rysunku 2. Widać na nim także jedno z wybranych okien pomiarowych – oznaczone jako H-3 + C-14 w kanałach 50–400. Drugie z nich, oznaczone jako C-14, podawało wyniki pomiarów radiowęgla w kanałach 150–400.



**Rys. 2.** Widmo próbki wzorcowej  $^{14}\text{C}$ , widać typowy kształt widma promieniowania beta  
**Fig. 2.** Spectrum of  $^{14}\text{C}$  standard sample, the typical shape of beta radiation spectrum is visible

Wyniki pomiarów próbki ślepej wykazały, że częstość zliczeń w wąskim oknie pomiarowym (okno C-14, kanały 150–400) wynosiła dla fiolki teflonowej około 1,50 cpm (zliczeń na minutę). Umożliwiło to oszacowanie optymalnego czasu pomia-



ru próbek dla założonego progu zawartości biologicznego  $^{14}\text{C}$  w pobranym dwutlenku węgla, jak też określenie progu decyzji i limitu detekcji dla wybranego czasu pomiaru.

Obliczenia zostały wykonane dla odpowiedniej masy dwutlenku węgla w próbce (48 mmol – ok. 2 gramów). Udział węgla w dwutlenku węgla wynosi 12/44, a więc masa węgla w próbce to w przybliżeniu 0,5 g. Przyjmując, zgodnie z danymi z literatury (Walanus, Goslar 2004), że stężenie  $^{14}\text{C}$  w węglu to 0,225 Bq/g, otrzymuje się aktywność  $^{14}\text{C}$  w próbce dla biologicznego dwutlenku węgla 0,1296 Bq. Próg detekcji metody to 0,004 Bq, a więc już dla zawartości około 5% biologicznego dwutlenku węgla i 95% niebiologicznego, jest możliwe określenie, jaką mieszaniną jest dwutlenek węgla.

## 8. BADANIA W REJONIE NIECZYNNEGO SKŁADOWISKA ODPADÓW KOMUNALNYCH

Jako poligon badawczy zostało wybrane nieczynne wysypisko śmieci w Katowicach, przy ul. Konduktorskiej, gdzie gruba warstwa odpadów komunalnych została przykryta kilkumetrową warstwą odpadów górniczych. Do usuwania gazów został wykonany system wentylacyjny, sięgający do warstwy odpadów.

Podczas badań na tym poligonie wykonywano pomiary stężenia metanu, dwutlenku węgla i tlenu w pobieranych gazach, a także określano stężenia radonu i testowano metodę badania obecności  $^{14}\text{C}$ . Pomiary próbek radiowęglowych wykazały, że w początkowym okresie, przez około jeden miesiąc, w widmie badanych próbek było widać wyraźnie obecność radonu i jego produktów rozpadu. Dlatego wykonano rozpoznanie korelacji między zawartością radonu i  $^{14}\text{C}$ . Nie stwierdzono występowania żadnej korelacji między tymi izotopami, w związku z tym nie kontynuowano terenowych pomiarów stężenia radonu w powietrzu glebowym. Zmierzone stężenia radonu wahały się od 1900 do 5200 Bq/m<sup>3</sup>, były więc charakterystyczne dla obszarów Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, w których występują osady czwartorzędu. Badania na tym składowisku wykonywano kilkakrotnie, a wyniki pomiarów zostały zebrane w tabeli 1. Próbkę gazów pobierano ze studni odgazowujących składowisko, tzw. świeczek, bezpośrednio z wylotów świeczek, na wysokości około 1,5 m nad gruntem oraz z dna studni, przez rurkę połączoną z pompką i miernikiem stężenia gazów (fot. 1 i 2). Udział procentowy gazów w próbkach pobieranych u wylotu świeczki, a szczególnie duża zawartość tlenu, wynosząca do 12%, świadczyły o wymieszaniu powietrza gruntowego z atmosferycznym. Intensywność mieszania się powietrza gruntowego z atmosferycznym zależy między innymi od wahań ciśnienia atmosferycznego i zmieniającej się siły wiatru. Stabilniejsze warunki zapewnia pobieranie próbek z dna gruntu. W powietrzu glebowym, pobieranym w bliskiej odległości od świeczek odgazowujących, stężenia CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> malały, wzrastało natomiast stężenie tlenu. Mając na uwadze fakt, że warunkiem wykonania pomiaru  $^{14}\text{C}$  z wykorzystaniem metody ciekłoscyntylacyjnej jest zaadsorbowanie dostatecznie dużej objętości CO<sub>2</sub>, najlepiej jest pobierać próbki ze studni, jak to możliwe, najbliższej gruntu.

Wyniki badań wykazały, że zastosowanie metoksypropylaminy pozwala na zaadsorbowanie  $^{14}\text{C}$  w postaci dwutlenku węgla w roztworze, a wyliczone na podstawie wyników pomiarów stężenie  $^{14}\text{C}$  potwierdziło przypuszczenie, że dwutlenek węgla

z gazu wentylacyjnego ze składowiska był w całości pochodzenia biologicznego. Także powietrze glebowe zawiera dwutlenek węgla z  $^{14}\text{C}$ , a więc jest to gaz dyfundujący ze składowanych poniżej odpadów komunalnych (biologiczny).

**Tabela 1.** Wyniki badań wykonanych 23.07.2010 r. na składowisku odpadów w Katowicach, ul. Konduktorska

Punkt pomiarowy	Stężenie $\text{CO}_2$ % obj.	Stężenie $\text{CH}_4$ % obj.	Stężenie $\text{O}_2$ % obj.	Pomiar $^{14}\text{C}$ cpm	Szacunkowa zawartość biologicznego węgla, %
Świecekka III ze studni	6,1	8,4	12	4,36	73
Świecekka III – powietrze glebowe	2,1	0,0	17,6	–	< 5
Świecekka III ze studni	17,1	19,6	0,9	4,98	88
Świecekka IV ze studni	14,9	0,0	3,5	4,52	77
Świecekka IV – powietrze glebowe	13,4	0,0	8,1	4,35	73

Zawartość biologicznego węgla w dwutlenku węgla oszacowano przy założeniu, że próbka jest w pełni nasycona dwutlenkiem węgla. Wówczas aktywność  $^{14}\text{C}$  w próbce wynosiła 0,13 Bq, co przy wydajności detekcji 100% odpowiadałoby częstości zliczeń 7,7 cpm ponad wartość tła. Wyniki pomiarów wzorca  $^{14}\text{C}$  wykazały, że dla wybranego okna pomiarowego wydajność ta wynosi około 57%. Na tej podstawie została obliczona aktywność  $^{14}\text{C}$  w każdej z mierzonych próbek i procentowy udział biologicznego węgla.



**Fot. 2.** Badania w rejonie samozapłonu odpadów powęglowych  
**Phot. 2.** Investigations in the area of coal waste spontaneous ignition

## 9. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. W Głównym Instytucie Górnictwa opracowano metodykę pobierania i pomiaru próbek gazu, zawierających  $^{14}\text{C}$ , z wykorzystaniem techniki ciekłoscyntylicyjnej.
2. Metoda ta umożliwia określenie pochodzenia badanego dwutlenku węgla, tzn. czy jest on pochodzenia biologicznego, czy nie. Dzięki temu można stosować ją do ba-

dań nad sekwestracją dwutlenku węgla, podziemnym zgazowaniem węgla, a także do określania, czy w procesach spalania była wykorzystywana biomasa.

3. Opracowana metoda pomiarowa pozwala na wykrycie już 5% zawartości biologicznego CO<sub>2</sub> w gazie pochodzącym ze spalania paliw kopalnych.

#### Literatura

1. Culp R., Noakes J. (2009): Evaluation of bio-based content ASTM method: Improvements revealed by liquid scintillation counting, accelerator mass spectrometry and stable isotopes for products containing inorganic carbon. LSC 2008 Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Davos, Switzerland. Eds J. Eikenberg, M. Jaggi, H. Beer, H. Baehrle. Radiocarbon, Tucson, Arizona, USA, s. 269–278.
2. Edler R. (2009): The use of LSC technology for the determination of biogenic materials. LSC 2008 Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. Radiocarbon, Tucson, Arizona, USA.
3. Environmental radionuclides, tracers and timers of terrestrial processes (2010): Radioactivity in the Environment, Ed. K. Froelich, Vol. 16, Series editor: M.S. Baxter. Vienna, Elsevier.
4. Hendriks C.C., Graus W., Van Bergen F. (2004): Global carbon dioxide storage potential and costs. Ecofys and TNO, EEP-020012004, 59.
5. IPCC (2005): IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Eds B. Metz, O. Davidson, H.C. de Coninck, M. Loos, and L.A. Meyer. Cambridge, Cambridge University Press, s. 442.
6. Kristof R., Kozar Logar J.(2010): Quench in determination of bio-component in diesel by LSC 2010 Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Paris, France. Radiocarbon, Tucson, Arizona, USA (w druku).
7. Krzystalik P., Skiba J., Jura B. (2005): Monitoring of the parameters during sequestration of CO<sub>2</sub> to the coal seams in the RECOPOL project (Upper Silesian Coal Basin, Poland). Proc. of the 21st World Mining Congress (ICAMC session). Teheran, s. 955–962.
8. Libby W.F. (1952): Radiocarbon Dating. Chicago, University of Chicago Press.
9. McCormac F.G., Kalin R.M., Long A. (1993): Radiocarbon dating beyond 50.000 years by liquid scintillation counting. LSC 1993 Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. Radiocarbon, Tucson, Arizona, USA.
10. Meignen R.L., Buclez C., Allior C., Elain L., Mokili B.M. (2010): Liquid scintillation analysis of <sup>3</sup>H and <sup>14</sup>C with Hidex TDCR counter by comparison with common liquid scintillation counters. LSC 2010 Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Paris, France. Radiocarbon, Tucson, Arizona, USA (w druku).
11. Micheżyńska D.J., Micheżyński A., Pazdur A. (2007): Frequency distribution of radiocarbon dates as a tool for reconstructing environmental changes. Radiocarbon Vol. 49(2), s. 799–806.
12. Molnar M., Nagy S., Svingor E., Svetlik I. (2005): Refining the CO<sub>2</sub> absorption method for low-level <sup>14</sup>C liquid scintillation counting in Atomki. LSC 2005 Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry. Radiocarbon, Tucson, Arizona, USA.
13. Pazdur A. (2004): Bezwzględne skale czasu dla zdarzeń w historii Ziemi i Człowieka. Pomiary izotopów w środowisku – wykład inauguracyjny. Gliwice, Politechnika Śląska (niepublikowany).
14. Polański A. (1979): Izotopy w geologii. Warszawa, Wydaw. Geologiczne.

15. Stańczyk K. (2008): Czyste technologie użytkowania węgla. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
16. Stańczyk K., Kapusta K. (2007): Podziemne zgazowanie węgla. Karbo nr 2.
17. Stańczyk K., Smoliński A., Kapusta K., Wiatowski M., Świądrowski J., Kotyrba A., Rogut J. (2010): Dynamic experimental simulation of hydrogen oriented underground gasification of lignite. Fuel (w druku).
18. Tarkowski R. (2005): Geologiczna sekwestracja CO<sub>2</sub>. Studia, Rozprawy, Monografie nr 132. Kraków, AGH.
19. Vertti V.P. (2009): Optimizing the counting conditions for Carbon-14 for sample oxidizer-liquid scintillation counting method. LSC 2008 Int. Conf. on Advances in Liquid Scintillation Spectrometry, Davos, Switzerland. Eds J. Eikenberg, M. Jaggi, H. Beer, H. Baehrlé. Radiocarbon, Tuscon, Arizona, USA, s. 293–298.
20. Walanus A, Goslar T (2004): Wyznaczanie wieku metodą <sup>14</sup>C. Skrypt Uniwersytetu Rzeszowskiego. Rzeszów, Wydaw. UR.

**Recenzent:** dr hab. Adam Smoliński, prof. GIG