

Bronisława HANAK, Magdalena KOKOWSKA-PAWŁOWSKA, Jacek NOWAK  
Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej

## PIERWIASTKI ŚLADOWE W ŁUPKACH WĘGLOWYCH Z POKŁADU 405

**Streszczenie.** Skały współwystępujące z pokładem węgla 405, pochodzące ze stropów, spągów oraz przerostów, wykazują zróżnicowaną genezę i skład mineralny. Często w pokładach węgla jako skały towarzyszące spotyka się łupki węglowe. W pokładzie 405 pochodziły one głównie z przerostów, a ich miąższość wynosiła od 0,05 do 0,30 m. Skład petrograficzny węgla pokazuje, że łupki tworzyły się głównie w środowisku leśnym – telmatycznym (bagiennym). Łupki węglowe z pokładu 405 wykazały zróżnicowaną zawartość i zmienność lateralną koncentracji pierwiastków śladowych. Stwierdzono, że w łupkach węglowych występujących w obszarze niecki chwałowickiej zawartość pierwiastków: As, Co, Ni i Rb i częściowo Pb jest znacznie wyższa niż w łupkach z obszaru niecki głównej. Najwyższą zawartość Zn, V, Cr, Zr i Ce stwierdzono w obszarze niecki głównej.

**Słowa kluczowe:** łupki węglowe, skały towarzyszące pokładom węgla, pierwiastki śladowe, pokład

## THE TRACE ELEMENTS OF THE COAL SHALES FROM THE 405 COAL SEAM

**Summary.** The associated rocks taken from the roof, base and bands of coal seam 405 are present different genesis and mineralogical composition. The rocks which often associated coal seam are coal shales. Coal shales of 405 coal seam form usually bands. Their thickness hesitates from 0,05 to 0,30m. Petrographic composition of coal shows that the coal shales were formed in forest – telmatic (swamp) environment. The coal shales of 405 coal seam are different in concentration of trace elements. They also present lateral variability of trace elements. The coal shales of Chwałowice Trough present higher content of: As, Co, Ni, Rb and Pb elements than the coal shales of Main Syncline. The higher content of : Zn, V, Cr, Zr and Ce elements was observed in coal shales of Main Syncline.

**Keywords:** coal shales, rocks associated coal seams, trace elements, 405 coal seam

## 1. Wstęp

Skały współwystępujące z pokładami węgla, pochodzące ze stropów, spągów i przerostów, są zróżnicowane genetycznie i charakteryzują się zmiennym składem mineralnym: jakościowym i ilościowym. Skałami często współwystępującymi z węglem są łupki węglowe. Są to odpowiedniki iłowców i mułowców, odróżniające się od tych skał znaczną zawartością węgla. Według klasyfikacji ECE węgla w pokładzie (Genewa 1998) można je zaliczyć do skał węglistych, wyróżnianych przy zawartości w nich popiołu 50-80%.

Łupki węglowe, mimo częstej obecności w pokładach węgla i ich specyficznych cech, dotychczas były przedmiotem jedynie nielicznych opracowań. Skały tego typu najobszerniej i najdokładniej zostały opisane przez J. Kuhla (1955, 1957). Mogą występować poniżej stropu właściwego lub nad spągiem właściwym, najczęściej jednak tworzą przerosty w pokładach węgla. Łupki węglowe występujące w pokładach są zbudowane z naprzemianległych warstewek węgla i skały płonnej dobrze rozpoznawalnych makroskopowo. Często grubość warstewek węgla dominuje nad grubością warstewek skały płonnej i ich zawartość dochodzi do 70% objętości całej skały. Skały zawierające powyżej 30% substancji węglowej wg W. Ryki i A. Maliszewskiej (1991) są zaliczane do łupków palnych. Miąższość łupków węglowych waha się od 5 do 30 cm (czasami do 50 cm).

Rzadziej występują iłowce węgliste, niewykazujące budowy pasemkowej, zawierające znaczne ilości substancji organicznej rozproszonej w materiale ilastym. Wyróżniają się one prawie czarną barwą.

Pod względem mikrofacjalnym łupki węglowe mogą się tworzyć w środowisku limno-telmatycznym leśnym lub w telmatycznym leśnym (P.A. Hacquebard, J.R. Donaldson, 1969, P.A. Hacquebard, 1993). Według M. Smytha, tworzyły się one w środowisku telmatycznym leśnym głównie w strefie rzecznej (fluwialnej) i niekiedy w strefie wód brakicznych (G.H. Taylor, M. Teichmüller, A. Davis et al., 1989).

W pracy badano łupki węglowe warstw załęskich, m.in. z pokładu 405. Pokład ten charakteryzuje się dużym rozprzestrzenieniem i dostępnością, co daje możliwość prześledzenia obecnych w nim łupków węglowych na znacznym obszarze jego występowania. Warstwy załęskie są wykształcone w postaci osadów aleurytowo-pelitycznych z ławicami materiału psamitowego. Pozbawione są osadów pochodzenia morskiego i obejmują odcinek od stropu pokładu 327 do spagu pokładu 406 (S.Z. Stopa, 1967). Przewodni poziom faunistyczny (wraz ze strefą sygilariowa) został stwierdzony pomiędzy pokładami 405 a 407 (M. Domagałowa, 1971; T. Migier, 1972). W czasie tworzenia się pokładów warunki sedymentacji były zmienne i dość burzliwe, co przejawia się częstą obecnością przerostów, w tym także łupków węglowych.

Pokłady węgla z warstw załęskich (limnicznych) charakteryzują się zmienną miąższością i budową litologiczno-petrograficzną w całym obszarze występowania w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (S. Bukowy, A. Jachowicz, 1985; A. Kotas, 1995).

Wybrany do badań pokład 405 w profilach litologiczno-petrograficznych wykazał zróżnicowaną miąższość, od 1,80 m do 2,30 m. W miejscach opróbowania przeważnie zawierał od jednego do dwóch przerostów skałą płonną (w tym przynajmniej jedna warstwa łupka węglowego).

Opróbowanie przeprowadzono w obszarze kopalń: „Sośnica-Makoszowy”, „Bielszowice”, „Chwałowice” i „Jankowice”, obejmującym północno-zachodni brzeg niecki głównej, centralną i północno-wschodnią część niecki chwałowickiej pomiędzy nasunięciem michałowickim a orłowskim.

Zakres badań obejmował charakterystykę makroskopowych cech petrograficznych 14 próbek łupków węglowych oraz mikroskopowe analizy ilościowe składu mineralnego w świetle przechodzącym. Oznaczono udział w próbkach minerałów (kwarcu, łuszczaków i minerałów ilastych, siarczków) oraz substancji organicznej (węgla). Skład minerałów ilastych z uwagi na ich drobne uziarnienie określono na podstawie badań dyfraktometrycznych, natomiast substancję organiczną dodatkowo poddano ilościowej analizie petrograficznej w świetle odbitym, w wyniku czego oznaczono zawartości w niej macerałów (witrynytu, liptynytu i inertynitu).

Zbadano również standardowy skład chemiczny łupków węglowych oraz oznaczono zawartości pierwiastków śladowych. Badania standardowego składu chemicznego ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , straty prażenia) oraz zawartości pierwiastków śladowych na wybranych próbkach (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hf, Hg, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, Sr, V, Zr, Zn) zostały wykonane przez firmę „Geoanaliza” z wykorzystaniem instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (INAA).

Na wybranych próbkach zostały przeprowadzone testy wymywalności. W uzyskanych ekstraktach wodnych oznaczono koncentrację pierwiastków śladowych: Cr, Cs, Cu, Ce, Ni, Pb, Rb, Sb, Sc, V, Zn, Zr. Oznaczenia te zostały wykonane w Instytucie Geologii Stosowanej metodami spektrometrycznymi na spektrometrze emisyjnym AES z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP) typu JY 2000.

Na podstawie uzyskanych wyników z testu wymywalności opracowano prognozę migracji tych pierwiastków z minerałów do środowiska.

Rozpoznanie udziału pierwiastków śladowych w tych skałach jest ważnym zagadnieniem, gdyż jako przerosty będą one wchodziły w skład odpadów powęglowych, z których, podczas składowania i użytkowania, pierwiastki te mogą być uwalniane do środowiska. Jest to ważny problem, gdyż łupki węglowe spośród skał towarzyszących są najbardziej podatne na procesy wietrzenia (J. Szczepańska, A. Szczepański, P. Wolski, 1993; J. Szczepańska, 1987).

Przedstawione w artykule wyniki stanowią fragment badań sfinansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu badawczego N524463236.

## 2. Wyniki badań

### 2.1. Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna skał płonnych

W badanym pokładzie łupki węglowe występują w formie przerostów (od jednego do dwóch) lub jako skały przyspagowe o miąższości od 0,05 m do 0,30 m. Skały te w większości wykazują opisane wcześniej cechy typowe dla łupków węglowych. Według J. Kuhla (1955) można je zaliczyć do klasy łupków węglowych i podklasy ilowców węglowych odmiany matowoczarnej o budowie wyraźnie warstewkowej.

Grubość warstewek węgla i skały płonnej waha się od 1 do ok. 10 mm przy dominującym udziale warstewek węgla do ok. 60% objętości skały.

Występujące w łupkach węglowych warstewki węgla są przeważnie witytowe, rzadziej witytowo-klarytowe lub durytowe. Mikroskopowo udział substancji organicznej waha się od 58,6% do 66,8% obj. (tab. 1). W składzie mikropetrograficznym obok dominującego witytnitu występują mikrynit, drobne soczewki fuzynitu, a także sporynitu. We wszystkich próbkach obserwowane mikrospory są dobrze zachowane i często ułożone warstewkowo. Można także zauważyć, że próbki łupków węglowych pobrane z KWK „Jankowice” charakteryzują się najwyższym udziałem substancji organicznej, przy niższej zawartości liptytnitu, a wyższej inertynitu, w porównaniu z próbkami pochodzącymi z pozostałych kopalń. Opisany skład petrograficzny węgla sugeruje, że łupki tworzyły się głównie w środowisku leśnym telmatycznym (bagiennym) z wysokim poziomem wód, jak to wynika z analizy danych literaturowych (P.A. Hacquebard, J.R. Donaldson, 1969; P.A. Hacquebard, 1993).

Substancja mineralna w łupkach węglowych występuje w ilości od 33,2% do 41,4% (tab. 1). Głównym jej składnikiem (>60%) w każdej próbce jest masa podstawowa, którą tworzą minerały ilaste z domieszką łyszczyków (tab. 1). Stwierdzono zróżnicowaną zawartość ziaren kwarcu (13,0-20,1%) oraz łyszczyków wraz z minerałami ilastymi (ok. 80%) (tab. 1). Wśród składników mineralnych zwraca uwagę w badanych próbkach zmienna zawartość siarczków (pirytu) w granicach od 0,3% do 2,7% obj. W wyniku analizy dyfraktograficznej stwierdzono obecność, obok kwarcu, licznych refleksów pochodzących od kaolinitu i mniej licznych od illtu (muskowitu) (rys. 1).

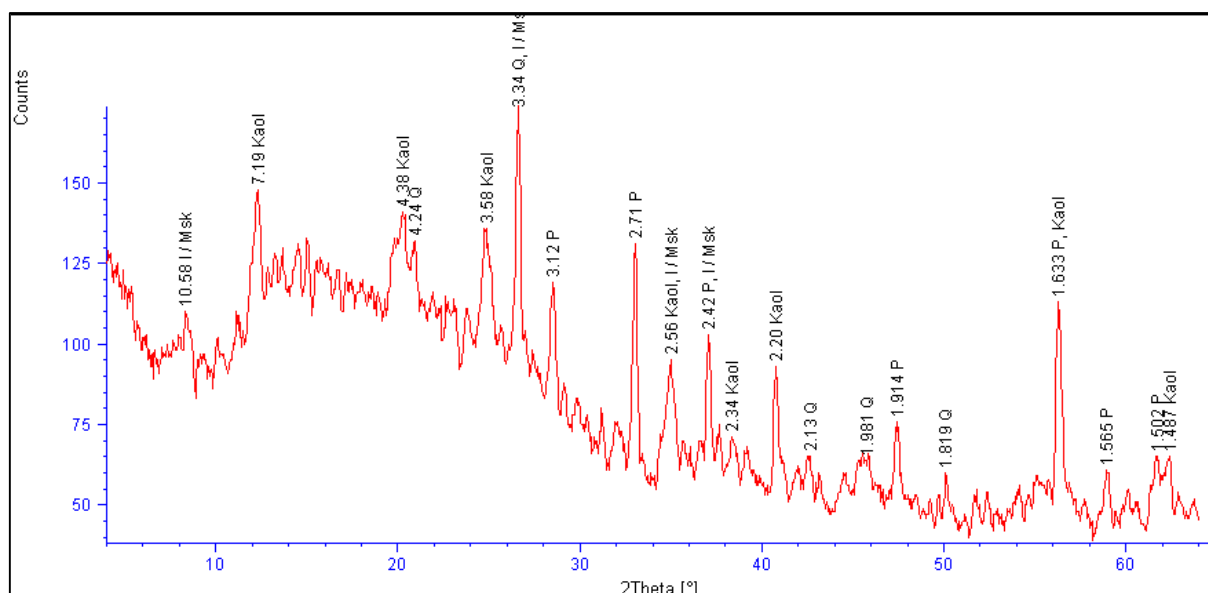
Tabela 1

Wyniki analizy planimetrycznej składu łupków węglowych z pokładu 405 [% obj.]

Lokalizacja	Nr próbki	Składniki					
		Kwarc	Masa podstawowa (łyszczki+ minerały ilaste)	Siarczki	Substancja organiczna (węgiel)		
					W	I	L
KWK „Sośnica-Makoszowy” (poz. 800 m)	S1	6,8 (16,4)*	34,4 (83,1)	0,2 (0,5)	48,2	7,6	2,8
KWK „Sośnica-Makoszowy” (poz. 600 m)	S2	6,1 (16,5)	30,5 (82,6)	0,3 (0,8)	52	9,0	2,1
KWK „Bielszowice” (poz. 800 m)	B3	6,0 (15,7)	32,1 (83,8)	0,2 (0,5)	51	8,7	2,0
KWK „Chwałowice” (poz. 650 m)	Ch4	5,7 (14,8)	32,5 (64,7)	0,2 (0,5)	50,1	4,2	7,3
KWK „Chwałowice” (poz. 650 m)	Ch5	7,5 (19,3)	31,3 (80,5)	0,1 (0,3)	49,6	3,7	7,8
KWK „Chwałowice” (poz. 650 m)	Ch6	7,0 (18,3)	31,1 (81,4)	0,1 (0,3)	50,3	4,8	6,7
KWK „Chwałowice” (poz. 650 m)	Ch7	5,5 (15,0)	30,6 (83,6)	0,5 (1,4)	52,0	7,1	4,3
KWK „Chwałowice” (poz. 650 m)	Ch8	6,3 (16,4)	31,6 (82,1)	0,6 (1,6)	50,0	6,3	5,2
KWK „Chwałowice” (poz. 650 m)	Ch9	6,1 (16,9)	29,6 (81,7)	0,5 (1,4)	52,3	7,8	3,7
KWK „Chwałowice” (poz. 800 m)	Ch10	7,3 (19,3)	30,4 (80,3)	0,2 (0,5)	50,6	7,4	4,1
KWK „Chwałowice” (poz. 800 m)	Ch11	7,0 (18,6)	30,6 (81,2)	0,1 (0,3)	50,8	6,6	4,9
KWK „Chwałowice” (poz. 800 m)	Ch12	7,5 (20,1)	29,6 (79,3)	0,2 (0,5)	51,2	7,1	4,4
KWK „Jankowice” (poz. 656 m)	J13	4,3 (13,0)	28,0 (84,2)	0,9 (2,7)	56,7	8,0	2,1
KWK „Jankowice” (poz. 656 m)	J14	5,2 (14,8)	29,2 (83,3)	0,7 (2,0)	54,7	7,8	2,4

W – witynit, I – inertynit, L – liptynit

( ) \* – udziału minerałów w składniach płonnych łupków węglowych



Rys. 1. Dyfraktogram próbki J13. Widoczne wyraźne refleksy pochodzące od pirytu (P), kaolinitu (Kaol) i kwarcu (Q) oraz słabo zaznaczone refleksy pochodzące od illitu i/lub muskowitu (I/Msk)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the sample J13. Reflections of pyrite (P), kaolinite (Kaol) and quartz (Q) and weak reflections of illite and muscovite (I/Msk) are visible there

Tabela 2

Skład chemiczny łupków węglowych z pokładu 405

Składnik	Pokład 405			
	KWK „Sośnica-Makoszowy” 2 próbki	KWK „Bielszowice” 1 próbka	KWK „Chwałowice” 9 próbek	KWK „Jankowice” 2 próbki
	% m/m od-do	% m/m	% m/m od-do	% m/m od-do
SiO <sub>2</sub>	27,54-30,49	32,6	22,55-38,51	20,98-29,76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,19-17,42	18,65	16,89-19,21	12,67-18,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,30-2,66	1,58	2,0-5,11	5,36-6,80
MnO	0,02-0,03	0,02	0,01-0,04	0,01-0,02
MgO	0,73-0,81	0,94	0,54-0,81	0,42-0,56
CaO	0,17-0,25	0,11	0,19-0,90	0,09-0,13
Na <sub>2</sub> O	0,40-0,42	0,36	0,35-0,55	0,37-0,50
K <sub>2</sub> O	1,81-1,99	2,19	1,51-2,61	1,52-2,14
TiO <sub>2</sub>	0,61-0,65	0,89	0,63-0,86	0,54-0,70
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,13-0,17	0,13	0,05-0,16	0,11-0,13
Straty prażenia	42,95-48,87	42,31	34,95-42,89	41,8-55,62
	r.mol x 10000	r.mol x 10000	r.mol x 10000	r.mol x 10000
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,89-2,99	2,97	2,82-3,77	2,75-2,81
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,13	0,09-0,16	0,13
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,06	0,04-0,06	0,05

Skład chemiczny łupków węglowych wyróżnia się przede wszystkim wysoką zawartością strat prażenia, których znaczna część pochodzi ze spalania substancji organicznej.

W zależności od jej udziału straty prażenia wykazują zróżnicowanie zawartości w zakresie od 34,95% do 55,62%. Podobnie zmienne wartości wykazuje udział w próbkach  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (tab. 2). Stosunki molekularne  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,75-3,77) wskazują, że wśród głównych składników jest obecny kaolinit z domieszkami w zmiennych ilościach kwarcu oraz łuszczyków i illitu ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,09-0,16$ ). Pozostałe, oznaczone składniki chemiczne również wykazały zróżnicowanie, choć niski udział wynoszący zwykle  $<1,0\%$ , z wyjątkiem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2,10%-6,80%) i  $\text{K}_2\text{O}$  (1,51-2,61%).

## 2.2. Zawartość pierwiastków śladowych i podrzędnych

W sześciu próbkach łupków węglowych oznaczono zawartości pierwiastków śladowych. Stwierdzono wysoki udział (powyżej 100 ppm) przede wszystkim: Ba, Sr, Cu, V. Niższy udział, przeważnie rzędu kilkudziesięciu ppm, wykazują pierwiastki: Pb, Zn, Rb, Ni, Co, Cr, Zr, As, Cs, Ce i Sc. Pozostałe pierwiastki, tj. Cd, Hf, Hg, Mo i Sb, wykazały dość niskie zawartości, w zakresie kilku ppm i mniej (tab. 3).

Obecność takich pierwiastków, jak: Co, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn, Pb może się wiązać z obserwowaną mineralizacją siarczkową łupków węglowych (J.E. Judowicz, M.P. Ketris, A.W. Mierc, 1985). Występowanie Cd do tej pory nie zostało wystarczająco rozpoznane, najczęściej jednak uważa się, że jest składnikiem labilnym związków organiczno-mineralnych (J. Lee, 1983; J. Pempkowiak, 1989).

Koncentracja Cd, Pb, Zn, Ba, Rb może też wiązać się z obecnością wśród minerałów ilastych illitu (illit/smektyt), obok kaolinitu, potwierdzoną badaniami dyfraktograficznymi. Pierwiastki te chętnie tworzą izomorficzne podstawienia z  $\text{K}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (T. Ratajczak, 1991; Z. Wichrowski, 1979).

Wysoki udział pierwiastków śladowych As, Co, Be, Cr, Cu, Mn, V może się wiązać ze znaczną zawartością w łupkach serycytu i innych łuszczyków (A. Alastuey, A. Jimenes, F. Plana et al., 2001; J. Winnicki, 1973). Sr, V, Zn, Mn mogą wykazywać również powinowactwo do chlorytu i syderytu.

W badanych próbkach udział niektórych pierwiastków może się też wiązać z wysoką zawartością substancji organicznej. Z substancją organiczną mogą występować takie pierwiastki, jak: As, Cu, Ni, Pb, Sb, Sr, Ba, V, Cd, Sc, a przede wszystkim: B, Be, Ge i U (J. Winnicki, 1973; D. Spears, 1965; A. Alastuey, A. Jimenes, F. Plana et al., 2001).

Zawartości pierwiastków śladowych w badanych łupkach węglowych wykazały wyraźne zróżnicowanie lateralne.

W próbkach łupków pochodzących z kopalń „Sośnica-Makoszowy,” i „Bielszowice” stwierdzono przeważnie wyższą zawartość pierwiastków, z wyjątkiem: As, Co, Ni, Rb, Sr i Fe, w porównaniu do próbek pochodzących z kopalń „Chwałowice i „Jankowice”.

Zawartości pierwiastków: As, Co, Ni i Rb, a szczególnie As, są wielokrotnie wyższe w obszarze niecki chwałowickiej. Równocześnie podwyższona zawartość Co, Ni oraz Fe

(tab. 1, tab. 3) skłania do przypuszczeń, że pierwotnie As występuje z siarczkami lub arsenkami. W wyniku procesów hipergenicznych może tworzyć arseniany lub występować z minerałami ilastymi (A. Polański, 1988). As zalicza się do pierwiastków niekorzystnie oddziałujących na środowisko. Zwraca także uwagę wyraźnie wyższą zawartość siarki w łupkach węglowych pochodzących z niecki chwałowickiej (3,72-5,23%) niż z niecki głównej (1,36-1,62%), co potwierdza wspomnianą wyższą mineralizację siarczkową w tym obszarze.

Łupki węglowe pochodzące z obszaru niecki głównej wyróżniają się natomiast dwukrotnie wyższą zawartością Zn oraz podobnie podwyższoną zawartością pierwiastka V. Wyraźnie wyższa jest także zawartość Cr oraz Zr i Ce.

Tabela 3

Udział pierwiastków śladowych i siarki w próbkach łupków węglowych z pokładu 405

Pierwiastek	Pokład 405			
	KWK „Sośnica-Makoszowy” 2 próbki	KWK „Bielszowice” 1 próbka	KWK „Chwałowice” 9 próbek	KWK „Jankowice” 2 próbki
	Zawartość [ppm] od-do			
As	<4-8	6	62-68	50-70
Ba	429-1360	820	371-402	351-385
Cd	1,2	1,0	0,7-0,8	0,6-0,7
Co	22-23	20	40-45	47-49
Cr	95-132	99	76-85	71-83
Cs	12,2-15,2	14,1	11,5-12,7	10,9-14,4
Cu	162-203	186	156-179	98-273
Ce	78-108	84	65-68	63-66
Hf	2,5-2,6	2,7	2,2-2,4	2,2-2,7
Hg	<1	<1	<1	<1
Mo	4	2	2-3	2-4
Ni	80-85	83	128-131	109-140
Pb	75-175	88	98-110	78-140
Rb	70-100	84	121-137	100-180
Sb	9,6-14,6	8,2	6,4-7,2	4,1-7,4
Sc	17,8-20	13,5	11,2-12,7	10,6-12,4
Sr	223-248	232	244-251	237-249
V	207-249	221	112-120	107-124
Zn	145-150	141	58-61	44-52
Zr	95-105	98	76-81	78-85
	Zawartość [%] od-do			
S	1,36-1,62	1,48	3,87-4,68	3,72-5,23

Część pierwiastków wykazuje niski wskaźnik zróżnicowania koncentracji w łupkach węglowych oraz brak wyraźnych stref wzbogacania lub zubożenia, co świadczy o ich niskiej mobilności i prawdopodobnym pochodzeniu syngenetycznym (A. Rózkowska, B. Ptak, 1995). Należą do nich między innymi: Be, Br, Cd, Mo, Hf i Hg. Natomiast takie pierwiastki, jak: Ag, Co, Cs, Sb, Sc, Ba, La, Ce, Eu, Yb i Sc, mimo niskiego wskaźnika



zróznicowania koncentracji, wykazują wyraźne strefy wzbogacania. Pochodzenie ich jest prawdopodobnie również syngenetyczne, a wzbogacenie jest związane z warunkami sedymentacji.

Przeprowadzone badania wymywalności wykazały wysoką koncentrację w eluatach z próbek łupków węglowych pierwiastków: Sr, Cr, Rb, V i Zn (tab. 4). Uzyskane wyniki wymywalności charakteryzowały się dużym podobieństwem w całym badanym obszarze mimo opisanego wcześniej lateralnego zróznicowania zawartości tych pierwiastków. Niższą wymywalność wykazały: Cu, Cs, Ni, Pb, Sc i Zr.

Poza granicą oznaczalności we wszystkich próbkach eluatów znalazły się: Ba, As, Se, W, Cd, Co, Hf, Hg i Mo.

Podczas wymyc drugiego i trzeciego stwierdzone zawartości pierwiastków śladowych były niskie we wszystkich próbkach.

Tabela 4

Udział pierwiastków śladowych w eluatach uzyskanych z testu wymywalności z próbek łupków węglowych z pokładu 405 – I wymycie

Pierwiastek	Pokład 405						
	KWK „Sośnica-Makoszowy”		KWK „Bielszowice”	KWK „Chwałowice”		KWK „Jankowice”	
	Zawartość [ppm]						
	S1	S2	B3	CH4	Ch9	J13	J14
Cr	1,63	1,52	1,05	2,12	1,89	1,67	1,82
Cs	0,075	0,065	0,005	0,054	0,072	0,054	0,062
Cu	0,038	0,055	0,111	0,078	0,061	0,007	0,038
Ce	poz.gr.	poz.gr.	poz.gr.	poz.gr.	poz.gr.	0,012	0,014
Ni	0,321	0,232	0,111	0,231	0,255	0,067	0,082
Pb	0,584	0,666	0,424	0,645	0,712	0,280	0,452
Rb	1,82	1,55	1,56	1,32	1,57	0,495	0,312
Sb	poz.gr.	poz.gr.	poz.gr.	poz.gr.	poz.gr.	0,003	0,004
Sc	0,049	0,055	0,011	0,022	0,037	0,075	0,098
Sr	4,8	5,5	1,26	6,2	5,4	0,756	0,923
V	1,52	1,23	0,968	1,28	1,33	1,115	1,264
Zn	1,12	0,989	0,556	0,964	1,10	0,36	0,57
Zr	0,657	0,556	0,056	0,486	0,634	0,48	0,78

poz.gr. – poza granicą oznaczalności; we wszystkich próbkach: Ba, As, Se, W, Cd, Co, Hf, Hg i Mo poza granicą oznaczalności

### 3. Podsumowanie

Łupki węglowe występują w pokładzie 405 głównie w formie przerostów o miąższości od 0,05 do 0,30 m. Skała ta zawiera węgiel w formie warstewek i w formie rozproszonej, którego oznaczony mikroskopowo udział wynosi od 58,6 do 66,8% obj. Skład petrograficzny węgla wskazuje, że łupki węglowe tworzyły się głównie w środowisku leśnym telmatycznym (bagiennym) z wysokim poziomem wód. Substancja mineralna jest zbudowana z masy podstawowej, w której skład wchodzi głównie minerały ilaste z domieszką łyszczyków, w mniejszych ilościach kwarcu i sporadycznie piryty. Skład chemiczny łupków węglowych wyróżnia się wysoką zawartością strat prażenia, których znaczna część pochodzi ze spalania substancji organicznej. Stosunki molekularne  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,75-3,77) potwierdzają obecność wśród składników mineralnych kaolinitu z domieszkami w zmiennych ilościach kwarcu oraz łyszczyków i illitu ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,09-0,16$ ). Łupki węglowe z pokładu 405 wykazują duże zróżnicowanie i zmienność lateralną koncentracji pierwiastków śladowych.

Stwierdzono, że w łupkach węglowych występujących w obszarze niecki chwałowickiej zawartość pierwiastków: As, Co, Ni i Rb i częściowo Pb jest znacznie wyższa niż w obszarze niecki głównej. Wyższa zawartość As, Co, Ni i przeważnie podwyższona zawartość Pb mogą być spowodowane zauważoną podwyższoną zawartością piryty w tych skałach.

W łupkach pochodzących z obszaru niecki głównej zauważono natomiast dwukrotnie wyższą zawartość Zn oraz podwyższoną zawartość V, a także Cr, Zr i Ce. Prawdopodobnie w tym przypadku w większości są one związane z minerałami ilastymi i łyszczykami.

Na podkreślenie zasługują uzyskane wyniki badań wymywalności pierwiastków, które, mimo znacznego zróżnicowania zawartości pomiędzy łupkami węglowymi z niecki chwałowickiej a łupkami z niecki głównej, wykazały bardzo podobne wartości. W łupkach z obydwu obszarów wysoką wymywalnością charakteryzują się pierwiastki: Sr, Cr, Rb, V i Zn, a stosunkowo niską: Cu, Cs, Ni, Pb, Sc i Zr.

### Bibliografia

1. Alastuey A., Jimenez A., Plana F., Querol X., Suarez-Ruiz I.: Geochemistry, mineralogy and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin. Spain. *International Journal of Coal Geology*, Vol. 45, 2001, p. 247-265.
2. Bukowy S., Jachowicz A.: Podstawy stratygrafii i tektoniki. Materiały Konferencyjne pt. „Tektonika Górnośląskiego Zagłębia Węglowego”, Sosnowiec 1985, s. 5-9.

3. Domagałowa M.: Sygillarie krakowsko-śląskiego karbonu produktywnego i ich znaczenie stratygraficzne. Pr. Inst. Geol., t. 58, Warszawa 1971.
4. Hacquebard P.A., Donaldson J.R.: Carboniferous coal deposition associated with floodplain and limnic environments in Nova Scotia, [in:] Dapples E.C. and Hopkins M.E. (eds.): Environment of Coal Deposition. Geol. Soc. Am., Spec. Pap., Vol. 114, 1969, p. 143-191.
5. Hacquebard P.A.: Petrology and facies studiem of the Carboniferous coals at Mabou Mines and Inverness in comparasion with those of the Port Hood. St. Rose and Sydney coalfields of Cape Breton Island, N. Scotia, Canada. International Journal of Coal Geology, Vol. 34,1993, p. 7-46.
6. Judowicz J. E., Ketris M.P., Mierc A. W.: Eliemienty-primiesi w iskopajemych ugljach, wyd. 1. Izdat. Nauka, Leningrad 1985.
7. Kotas A.: Moravian-Cracovian region: Upper Silesian Coal Basin, [in:] The Carboniferous System in Poland. Prace PIG CXLVIII, Warszawa 1995, s. 124-134.
8. Kuhl J.: Petrograficzna klasyfikacja skał towarzyszących pokładom węgla w Zagłębiu Górnego Śląska. Prace GIG, kom. nr 171, Katowice 1955.
9. Kuhl J.: Surowce mineralne towarzyszące złożom węgla i ich wykorzystanie. „Przegląd Górniczy” nr 6, 1957, s. 248-255.
10. Lee J.: Complexation analysis of fresh water by equilibrium diafiltration. International Journal of Coal Geology, Vol 42, 1983, p. 156-164.
11. Migier T.: Charakterystyka florystyczna karbonu produktywnego Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. Karbon Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. Instytut Geologii. Prace, t. LXI, 1972.
12. Pempkowiak J.: Rozmieszczenie, pochodzenie i własności kwasów humusowych w morzu Bałtyckim. Inst. Oceanol. PAN, Wyd. Ossolineum, Wrocław 1989.
13. Polański A.: Podstawy Geochemii. Wyd. Geol., Warszawa 1988.
14. Ratajczak T.: Studium geologiczno-mineralogiczne skał towarzyszących węglom brunatnym w niektórych złożach Polski. Instytut Geologii i Surowców Mineralnych Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. Prace własne, nr 29, Kraków 1991.
15. Rózkowska A., Ptak B.: Pierwiastki podrzędne i śladowe w górnosląskich węglach kamiennych. „Przegląd Geologiczny”, Vol. 43, nr 6, 1995, s. 478-481.
16. Ryka W., Maliszewska A.: Słownik petrograficzny. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1991.
17. Spears D.: Boron in some British Carboniferous sedimentary rocks. Geochimica Cosmochimica Acta No. 28, 1965, p. 315-328.
18. Stopa S.Z.: Problematyka stratygraficzna podziału karbonu krakowsko-śląskiego w świetle paleobotaniki. Roczn. Pol. Tow. Geol., t. 37, z. 1, Kraków 1967.

19. Szczepańska J.: Zwałowiska odpadów węgla kamiennego jako ogniska zanieczyszczeń środowiska wodnego. Zeszyty Naukowe AGH, Geologia, nr 35, 1987.
20. Szczepańska J., Szczepański A., Wolski P.: Zmienność składu chemicznego roztworów porowych odpadów górnictwa węglowego w aspekcie prognozowania ich wpływu na środowisko wodne. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 9, z. 1, 1993.
21. Taylor G.H., Teichmüller M., Davis A., Diessel C.F.K., Littke R., Robert P.: Organic Petrology. Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart 1989.
22. Wichrowski Z.: Studium mineralogiczne łożysk serii poznańskiej. Arch. Mineral., t. XXXVII, z. 2, 1979.
23. Winnicki J.: Występowanie i sposób związania niektórych pierwiastków rzadkich w krajowych węglach kamiennych. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, Konferencje, nr 8, 1973, s. 3-71.
24. Economic Commission for Europe. Committee on Sustainable Energy. International Classification of in – seam coals. United Nations, New York and Geneva, 1998.

Recenzent: Prof. dr hab. Lidia Chodyniecka

### Abstract

Coal shales occur in the 405 bed mainly as interlayers of height varied from 0,05 to 0,3m. This rock contains coal in layer and dispersed forms. Macroscopically determined participation of coal is from 58,6 to 66,8%. Petrographic composition of coal indicates that coal shales were formed main in forest – telmatic (swamp) environment with high water level. Mineral matter is composed of basic mass, which mainly consists of clayey minerals with mica, in smaller amounts quartz and sporadically pyrite. Chemical constitution of coal shales stands out with high contents of weight loss, which main part comes from organic matter combustion. Molecular ratios of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,75-3,77) confirm the presence of kaolinite with variable amounts of quartz, mica and illite admixtures ( $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,09-0,16$ ). Coal shales from the 405 coal seam show high diversification and lateral variation of trace elements concentration. It was observed that concentration of As, Co, Ni and Rb and partly Pb in coal shales from Chwałowice Trough is considerably higher than in the Main Syncline. Higher concentration of As, Co, Ni and largely Pb, may be caused by higher concentration of pyrite noticed in this rocks. Whereas in coal shales originated from the Main Syncline area a twice higher concentration of Zn and a higher occurrence of V, Cr, Zr and Ce were noticed. In that case these elements concentration is probably principally connected with clayey minerals and micas.