

Bronisława HANAK, Magdalena KOKOWSKA-PAWŁOWSKA
Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2

CHARAKTRYSTYKA ZMIENNOŚCI UDZIAŁU WYBRANYCH PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH W SKAŁACH TOWARZYSZĄCYCH POKŁADOM WĘGLA 610 I 620

Streszczenie. Zbadano zróżnicowanie zawartości wybranych pierwiastków śladowych (B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Ag, Sr, Cl, Na i K) w skałach towarzyszących pokładom 610 i 620. Wykazano znaczną zmienność zawartości pierwiastków śladowych w badanych skałach zależną od ich położenia w profilu pokładu, a także lateralną. Zróżnicowaniu zawartości pierwiastków śladowych często towarzyszy zmienność wartości wskaźników pH i Eh.

CHARACTERIZATION OF THE CONTENT VARIABILITY OF SELECTED TRACE ELEMENTS IN THE ASSOCIATED ROCKS OF COAL SEAMS 610 AND 620

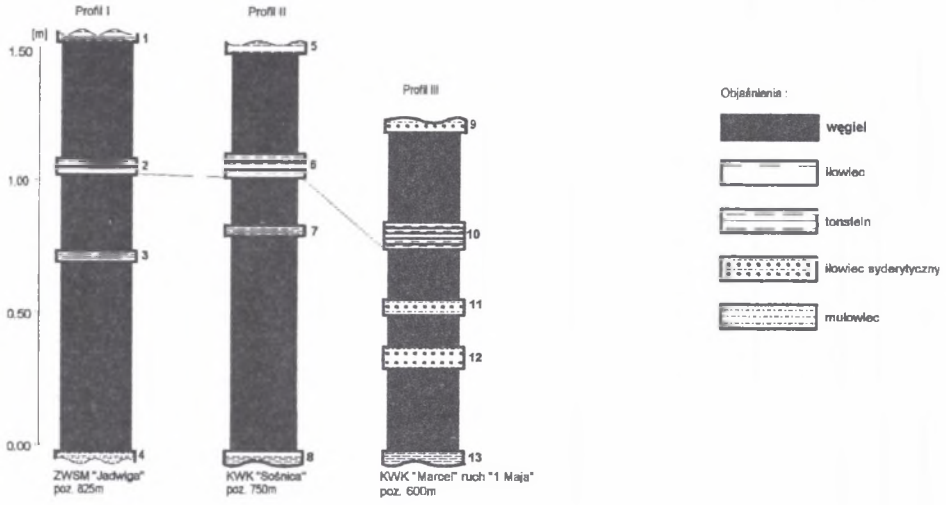
Summary. Differentiation of the content of selected trace elements (B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Ag, Sr, Cl, Na i K) from the associated rocks of coal seams 610 and 620 were investigated. Moreover the lateral variability of the content of investigating trace elements and their differentiation connected with the location in the profile were observed. The differentiation of the content of trace elements is connected with variability of pH and Eh.

Wstęp

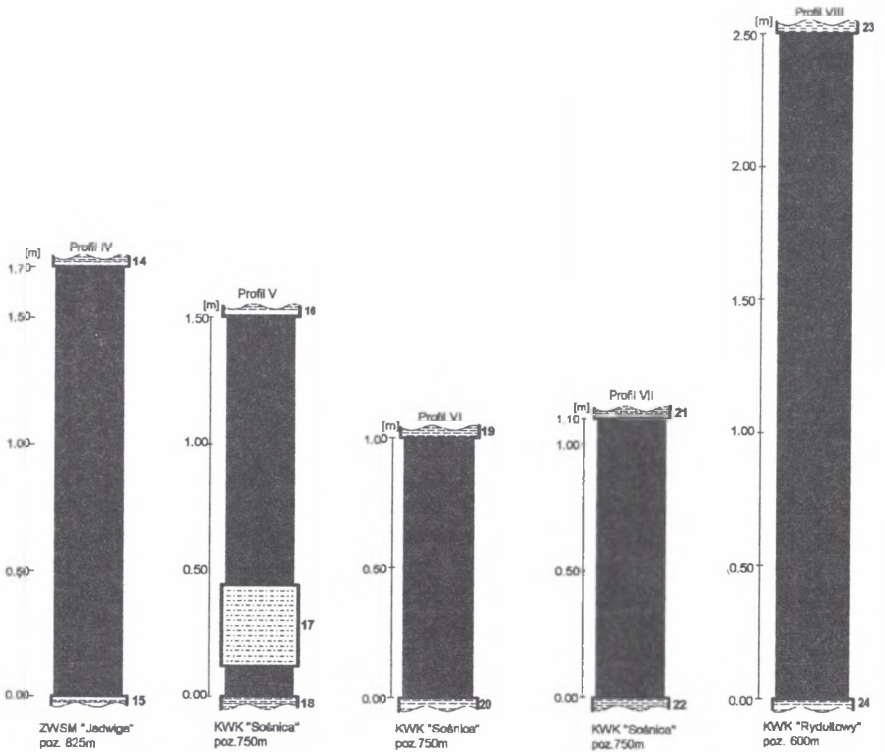
Badania zawartości pierwiastków śladowych w skałach płonnych w GZW dotychczas były podejmowane sporadycznie [1,2,3]. Tymczasem skały te, szczególnie ilaste, z uwagi na ich zdolności sorbcyjne i możliwości wymiany jonów w minerałach ilastych, mogą zawierać znaczne koncentracje pierwiastków śladowych, w części zaliczające się do szkodliwych. W literaturze częściej można znaleźć opracowania dotyczące zawartości pierwiastków śladowych w węglu i jego popiele [4,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16].

W opracowaniu przedstawiono tendencje zmienności zawartości pierwiastków śladowych (B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Ag, Sr, Cl, Na i K) w skałach towarzyszących pokładom 610 i 620.

Badane próbki skał pochodziły ze stropów, spągów i przerostów w pokładach 610 i 620 z ZWSM „Jadwiga”, KWK „Sośnica”, KWK „Marcel” - ruch „1Maja” i KWK „Rydułtowy” (rys. 1, rys. 2). Przedstawiały one: ilowce, ilowce syderytyczne, mułowce oraz przerosty skał typu tonstein.



Rys. 1. Profile litologiczne pokładu 610
 Fig. 1. Lithological profile of the coal seam 610



Rys. 2. Profile litologiczne pokładu 620
 Fig. 2. Lithological profile of the coal seam 620

Tabela I

Udziały pierwiastków śladowych w próbkach skał towarzyszących pokładowi 610

Kopalnia, nr profilu wg rys.1	Nr Próbki	Wskaźniki środowiska		B [ppm]	Ba [ppm]	Cd [ppm]	Co [ppm]	Cr [ppm]	Cu [ppm]	Ni [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Mn [ppm]	Ag [ppm]	Sr [ppm]	Cl [% m/m]	Na [% m/m]	K [% m/m]
		pH	Eh [mV]															
ZWSM „Jadwiga” Profil I	Strop 1	8,0	147,4	12,0	154	3	21	79	150	50	44	154	627	1	1	0,42	0,5	1,9
	Przerost 2	7,5	176,0	7,8	99	2	22	83	81	59	40	80	182	1	1	0,19	0,3	1,5
	Przerost 3	7,6	178,3	6,3	156	2	20	70	112	42	39	131	97	0,5	1	0,22	0,4	1,2
	Spąg 4	6,2	180,9	5,2	122	2	25	82	93	45	26	91	77	0,2	0,7	0,12	0,2	1,2
KWK „Sośnica”, Profil II	Strop 5	8,2	142,0	24,9	201	2	13	86	72	36	32	80	56	1	2	1,01	1,8	2,2
	Przerost 6	7,7	174,3	12,4	153	2	17	88	63	26	28	74	50	0,9	2	0,49	0,8	1,2
	Przerost 7	7,4	172,2	16,2	171	1	9	62	52	20	30	75	32	0,7	0,9	0,54	1,0	1,5
	Spąg 8	6,7	181,2	9,4	129	1	16	79	42	18	22	60	19	0,3	0,3	0,40	0,6	1,7
KWK „Marcel” - ruch „I Mają”, profil III	Strop 9	7,7	162,1	48,0	182	3	9	55	134	47	40	86	154	2	2	0,90	0,3	1,2
	Przerost 10	7,3	175,9	24,5	159	2	15	60	115	48	40	79	100	1	1,2	0,58	0,3	1,0
	Przerost 11	7,1	175,4	22,0	160	1	7	52	109	35	36	69	97	0,6	0,7	0,60	0,2	0,8
	Przerost 12	7,0	172,9	17,9	165	1	7	48	111	30	37	62	91	0,8	0,5	0,53	0,3	0,6
Spąg 13	6,0	180,4	13,3	122	0,6	13	59	84	23	20	52	87	0,2	0,5	0,21	0,4	0,9	

Objaśnienia: próbki nr: 1,3,5,7,8,13 – ilowiec, próbki nr: 9,11,12 – ilowiec syderytyczny, próbka nr: 4 – mulowiec, próbki nr: 2,6,10 – tonstein

Tabela 1a

Współczynniki korelacji (r) pomiędzy wartościami wskaźników pH i Eh a udziałem pierwiastków śladowych w próbkach skał towarzyszących pokładowi 610

Wskaźniki środowiska	B [ppm]	Ba [ppm]	Cd [ppm]	Co [ppm]	Cr [ppm]	Cu [ppm]	Ni [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Mn [ppm]	Ag [ppm]	Sr [ppm]	Cl [% m/m]	Na [% m/m]	K [% m/m]
pH	0,34	0,60	0,63	-0,04	0,27	0,23	0,35	0,67	0,50	0,37	0,68	0,72	0,59	0,50	0,53
Eh [mV]	-0,40	-0,64	-0,56	0,09	-0,23	-0,32	-0,25	-0,42	-0,44	-0,53	-0,54	-0,57	-0,66	-0,62	-0,73

Tabela 2

Udział pierwiastków śladowych w próbkach skał towarzyszących pokładowi 620

Kopalnia, nr profilu wg rys.2	Nr Próbki	Wskaźniki środowiska		B [ppm]	Ba [ppm]	Cd [ppm]	Co [ppm]	Cr [ppm]	Cu [ppm]	Ni [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Mn [ppm]	Ag [ppm]	Sr [ppm]	Cl [% m/m]	Na [% m/m]	K [% m/m]
		pH	Eh [mV]															
ZWSM	Strop 14	7,9	179,8	16,0	149	3	14	52	75	23	19	88	190	2	1	0,21	0,2	1,0
„Jadwiga” Profil IV	Spag 15	6,2	186,3	5,2	112	3	17	53	63	14	14	82	99	0,5	0,8	0,10	0,2	0,7
KWK	Strop 16	7,6	192,0	17,1	288	4	3	41	37	6	10	29	52	1	0,5	0,41	1	0,5
„Sośnica”, Przerost 17	Przerost 17	7,0	190,7	13,2	263	3	3	44	30	4	8,3	24	43	0,6	0,2	0,32	0,7	0,3
Profil V	Spag 18	6,0	192,9	6,0	198	2	6	47	27	2	8,0	17	31	1	0,5	0,27	0,5	0,6
KWK	Strop 19	7,9	189,2	16,8	290	4	5	44	41	6	11	31	55	1	1	0,42	1	0,7
„Sośnica”, Profil VI	Spag 20	6,2	190,8	4,2	222	4	11	50	38	5	7	22	33	0,7	0,5	0,29	0,7	0,5
KWK	Strop 21	8,0	180,2	18,3	292	4	7	50	66	7	13	33	60	2	1	0,49	1,3	0,7
„Sośnica”, Profil VII	Spag 22	6,3	188,5	4,0	218	3	9	57	46	7	10	29	41	0,9	1	0,33	0,9	0,5
KWK	Strop 23	8,0	188,9	12,4	127	2	16	82	72	44	23	105	120	2	2	0,07	0,4	2,1
„Rydułto wy” Profil VIII	Spag 24	6,2	190,4	3,7	95	2	20	80	59	19	19	71	75	2	1	0,03	0,2	1,0

Objaśnienia: próbki nr: 14,15,16,18,19,20,21,22,23,24 – ilowiec, próbka nr: 17 – mułowiec

Tabela 2a

Współczynniki korelacji (r) pomiędzy wartościami wskaźników pH i Eh a udziałem pierwiastków śladowych w próbkach skał towarzyszących pokładowi 620

Wskaźniki środowiska	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Mn	Ag	Sr	Cl	Na	K
pH	0,93	0,36	0,35	-0,23	-0,06	0,42	0,37	0,40	0,26	0,45	0,51	0,44	0,35	0,36	0,40
Eh [mV]	-0,43	0,07	-0,22	-0,24	0,002	-0,76	-0,25	-0,42	-0,40	-0,65	-0,52	-0,31	-0,11	-0,03	-0,17

Założono, że na zawartość pierwiastków śladowych miał wpływ zróżnicowany charakter geochemiczny środowiska sedymentacji skał płonnych zależnie od ich występowania w stropach, przerostach i spągach pokładów. W związku z tym wyniki oznaczeń skorelowano z wartościami wskaźników pH i Eh.

Charakterystyka wyników badań

Badane skały płonne wykazują zróżnicowane zawartości oznaczonych pierwiastków śladowych (tab.1 i tab.2). W przeważającej ilości próbek najwyższy udział wykazuje pierwiastek Ba (95 – 292 ppm), a sporadycznie Mn (19-627 ppm). Ponadto dość znacznym udziałem charakteryzują się takie pierwiastki jak: Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, Co oraz K, Na i Cl. Pierwiastki: Sr, Ag, Cd wykazały we wszystkich próbkach niskie zawartości (do 4 ppm).

Analizując zmienność zawartości pierwiastków śladowych w badanych skałach w zależności od ich położenia w profilach pokładów można zauważyć, że takie pierwiastki jak: Ba, Cu, Ni, Pb, Zn wykazują najwyższy udział w skałach stropowych. Podobną zmienność wykazują także zawartości: B, Cl, Na i K.

Wymienione wyżej pierwiastki wykazały konsekwentnie niższy udział w przerostach i przeważnie najniższy - w skałach spagowych. Zwraca uwagę maksymalny udział pierwiastków: Co, Cr i Ni w przerostach przedstawiających tonstein.

Wykazanej zmienności zawartości pierwiastków śladowych w skałach, w zależności od ich położenia w profilu pokładu, towarzyszą w ten sam sposób zróżnicowane wartości wskaźników pH i Eh (tab. 1 i tab. 2).

Najwyższe pH (ok. 7,6-8,2), odpowiadające środowisku słabo zasadowemu bądź zasadowemu przy najniższych wartościach Eh, oznaczono w skałach stropowych [5].

Niższe wartości pH (ok. 7,0-7,5) wskazujące na środowisko obojętne, oznaczono w skałach z przerostów, a najniższe pH (ok. 6,0) i jednocześnie najwyższe Eh (ok. 180-190 mV) świadczące o słabo kwaśnym, utleniającym charakterze środowiska sedymentacji, charakteryzują skały spagowe.

Zatem, jedną z przyczyn najwyższej koncentracji licznych pierwiastków śladowych w skałach stropowych było występowanie w czasie ich sedymentacji środowiska słabo zasadowego bądź zasadowego o charakterze alkalicznym (z uwagi na najwyższą zawartość pierwiastków: B, Cl, Na i K).

Na podkreślenie zasługuje także wyraźna zmienność lateralna tak zawartości pierwiastków śladowych, jak i wartości wskaźników pH i Eh.

W celu określenia wielkości wpływu charakteru chemicznego środowiska sedymentacji skał przeprowadzono korelację pomiędzy wartościami wskaźników pH i Eh a zawartością pierwiastków śladowych w badanych skałach (tab 1a i tab. 2a).

W pokładzie 610 wyraźną korelację (o wartości $r \geq 0,50$) z wartościami wskaźnika pH wykazały pierwiastki: Sr, Ag, Pb, Cd, Ba, Cl, K, Na i Zn. Pierwiastki te, z wyjątkiem Zn i Pb, wykazują także wyraźną korelację ujemną z wartościami Eh.

W skałach towarzyszących pokładowi 620 wyraźną korelację stwierdzono jedynie pomiędzy wartościami pH a zawartością B i Ag. Pozostałe pierwiastki, z wyjątkiem Co i Cr, wykazują bardzo słabą dodatnią korelację z wartościami pH w zakresie $r = 0,35 - 0,45$. Najwyższą ujemną korelację z wartościami wskaźnika Eh ($r = -0,52$ do $-0,76$) wykazały pierwiastki: Ag, Cu i Mn.

Prawdopodobnie na niskie wartości współczynników korelacji ma wpływ silniejsze zróżnicowanie lateralne oznaczonych zawartości pierwiastków śladowych w skałach towarzyszących pokładowi 620 w porównaniu z wartościami oznaczonymi dla skał z

pokładu 610. Dokładniejsze rozpoznanie zmienności zawartości pierwiastków śladowych wymaga zagęszczenia miejsc opróbowania i dalszych badań skał.

Podsumowanie wyników badań

Wśród skał towarzyszących pokładom węgla najwyższą koncentrację znacznej części badanych pierwiastków śladowych wykazują skały stropowe. Niektóre pierwiastki, jak: Co, Cr i Ni, maksymalnie koncentrują się w przerostach przedstawiających tonstein (pokład 610).

Wysokiej koncentracji pierwiastków śladowych w skałach stropowych sprzyjał zasadowy, alkaliczny charakter środowiska ich sedymentacji.

Scharakteryzowana w opracowaniu zmienność zawartości pierwiastków śladowych w skałach pochodzących ze stropów, przerostów i spągów pokładów wykazała jedynie słabą korelację z wartościami wskaźników pH i Eh. Świadczy to, że na zawartość pierwiastków śladowych w badanych skałach znaczny wpływ miały także inne czynniki, w tym skład chemiczny i dostęp wód zewnętrznych do zbiornika sedymentacyjnego, o czym może świadczyć zróżnicowanie lateralne wyników badań.

LITERATURA

1. Adamczyk Z.: Obecność B, V, Ga, Zr, Ti, Mo, Cr, w ilastych przerostach pokładów węgla warstw jakłowieckich i porębskich niecki jejkowickiej. XVII Sympozjum nt. Geologia formacji Węglonośnych Polski. PIG. Kraków 1994, s. 9-12.
2. Adamczyk Z.: Studium petrograficzne wkładek płonnych z pokładów węgla górnych warstw brzeżnych niecki jejkowickiej. Prace Geologiczne 144 – PAN. Wyd. Inst. Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków 1998.
3. Chodyniecka L., Wilk A.: Przyczynek do poznania skał ilastych z kopalni „Murcki”. Zeszyty Naukowe Pol. Śl., seria: Górnictwo, z. 102, Gliwice 1979, s.79-85.
4. Gabzdyl W.: Charakterystyka petrograficzno-facjalna pokładów węgla i skał towarzyszących w kopalni „Jastrzębie” (Rybnicki Okręg Węglowy). Prace Geologiczne 55 – PAN. Wyd. Geol., Warszawa 1969.
5. Hanak B., Kokowska M.: Wpływ horyzontów morskich nad pokładami 610 i 620 na ich zasiarczenie. Zeszyty Naukowe Pol. Śl., seria: Górnictwo, z. 246, Gliwice 2000, s.179-193.
6. Hanak B., Kokowska M.: Próba określenia zależności pomiędzy składem chemicznym i wybranymi wskaźnikami geochemicznymi w skałach stropowych jako potencjalnych odpadach pogórnicznych z niektórych pokładów warstw porębskich Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. Gospodarka surowcami mineralnymi, t. 18, z. 3, Kraków 2002, s. 77-93.
7. Hower J., Rimmer S., Bland A.: Geochemistry of the Blue Gem coal bed, Knox County, Kentucky. International Journal of Coal Geology, 18, 1991, s 211-231.
8. Kuhl J.: Substancja mineralna w węglu. Przegląd Górniczy, nr 2, 1980, s. 61-66.
9. Parzenty H.: Różnice w zawartości i sposobie związania niektórych pierwiastków w węglu Górnosląskiego Zagłębia Węglowego w profilu pojedynczego pokładu. Przegląd Górniczy, nr 4, 1989, s. 17-21.
10. Parzenty H.: Prawidłowości występowania niektórych pierwiastków śladowych w węglu z pokładu 620 w północno-wschodniej części Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. Przegląd Górniczy, nr 7-8, 1990, s. 34-38.

11. Parzentny H., Róg L.: Zawartość metali ciężkich w popiele lotnym pochodzącym ze spalania węgla z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przegląd Górniczy, nr 7-8, 2001, s. 52-60.
12. Rózkowska A.: Pierwiastki podrzędne i śladowe w węglu z głębokich poziomów karbonu produktywnego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Przegląd Geologiczny, vol.41, nr 11, 1993, s. 780-784.
13. Rózkowska A., Ptak B.: Pierwiastki podrzędne i śladowe w górnośląskich węglach kamiennych. Przegląd Geologiczny, vol.43, nr 6, 1995, s. 478-481.
14. Ward C.R., Spears D.A., Booth C.A., Staton I., Gurba L.W.: Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. International Journal of Coal Geology, 40, 1999, s. 281-308.
15. Widawska-Kuśmierska J.: Występowanie pierwiastków śladowych w polskich węglach kamiennych. Przegląd Górniczy, nr 7-8, t. XXXVII, 1981, s. 455-459.
16. 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.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w roku 2003 jako projekt badawczy (dotyczy badań skał spagowych i przerostów).

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Tadeusz Kapuściński

Abstract

The geochemical analyses of the associated rocks of coal seams 610 and 620 (roof, band, base) were done. The results of the researches showed the differentiation of the trace elements content between roof rocks and base rocks. The variable content of the trace elements was also observed in the band rocks. The results of the investigations showed the great lateral variability.

The correlation between trace elements content and pH, Eh indexes was done.

The best correlation ($r \geq 0,50$) between the content of Sr, Ag, Pb, Ba, Cd, Cl, Na, K and Zn and pH index was observed in the associated rocks of 610 coal seam. Not very good correlation ($r = 0,35 - 0,45$) between the content of the trace elements and pH index was observed in the associated rocks of 620 coal seam.