

Bronisława HANAK, Magdalena KOKOWSKA-PAWŁOWSKA
Politechnika Śląska, Gliwice

ZRÓŻNICOWANIE ZAWARTOŚCI PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH I PODRZĘDNYCH W SKAŁACH PŁONNYCH I POPIOŁACH WĘGLA Z POKŁADU 620

Streszczenie. Zbadano zróżnicowanie zawartości wybranych pierwiastków śladowych (B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Ag, Sr, Ge, Be, Li, V, As, Ga) i podrzędnych w skałach towarzyszących pokładowi 620 i popiołach węgla z próbek, które występowały w bezpośrednim kontakcie ze skałą płonną. Wykazano znaczną zmienność zawartości pierwiastków w badanych skałach i popiołach węgla, zależną od ich położenia w profilu pokładu, a także zmienność lateralną. Zróżnicowaniu zawartości pierwiastków śladowych w skałach często towarzyszy zmienność wartości wskaźników geochemicznych (pH, Eh i zawartości pierwiastków: B, Cl, Na, K).

VARIABILITY OF THE CONTENT OF THE TRACE ELEMENTS IN THE ASSOCIATED ROCKS AND COAL ASHES FROM THE COAL SEAM 620

Summary. Differentiation of the content of the selected trace elements (B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Ag, Sr, Ge, Be, Li, V, As, Ga) from the associated rocks of the coal seam 620 and coal ash samples were investigated. The coal samples which were taken from the area of the contact of the coal seam with the rocks. Moreover the lateral variability of the content of the investigating trace elements and their differentiation connected with the location in the profile were observed. The differentiation of the content of the trace elements is connected with variability of geochemical indexes (pH, Eh and B, Cl, Na, K contents).

1. Wprowadzenie

Pierwiastki śladowe i podrzędne w węglach GZW i ich popiołach wykazują zróżnicowaną i zmienną koncentrację. Z danych literaturowych wynika, że zmienna koncentracja tych pierwiastków w pokładach węgla zależy przede wszystkim od ich genezy

oraz zróżnicowanego powinowactwa geochemicznego z substancją organiczną i mineralną węgla [8,10,11,12,18,19].

Ustalono także ogólne i lokalne prawidłowości rozmieszczenia pierwiastków śladowych w złożu oraz niektórych profilach pojedynczych pokładów. Stwierdzono, że niektóre pierwiastki (np. Pb, Zn, Cd) wykazują wyższe koncentracje w węglu z pokładów wschodniej części GZW [3,13,14]. Badania zmienności zawartości pierwiastków śladowych w profilu pokładu pozwoliły wykazać podwyższone ich zawartości w warstwach węgla przystropowych [5,6,10,12]. Określono także tendencje zmienności zawartości pierwiastków śladowych w pokładach w zależności od ich przynależności do określonej serii litostratygraficznej GZW [7,15,16].

Starano się także określić zależność zawartości pierwiastków śladowych w węglu od jego składu petrograficznego na podstawie wyników badań koncentracji tych pierwiastków w frakcjach węgla o różnej gęstości [9,11,19]. Znacznie mniej uwagi poświęcano dotychczas badaniom koncentracji pierwiastków śladowych w skałach płonnych, towarzyszących pokładom węgla [3,5,6]. Natomiast coraz częściej badana jest zawartość pierwiastków śladowych w odpadach górniczych i elektrownianych (głównie w popiołach), dla potrzeb komercyjnych, co świadczy o konieczności ich podejmowania.

W opracowaniu przedstawiono wyniki badań zróżnicowania koncentracji pierwiastków śladowych w skałach stropowych, spągowych oraz przerostach w pokładzie 620 jako potencjalnych odpadach górniczych, w zależności od charakteru geochemicznego środowiska ich sedymentacji. Środowisko sedymentacji scharakteryzowano na podstawie oznaczonych wartości wskaźników geochemicznych: pH, Eh, zawartości pierwiastków: B, Cl, Na i K.

Zbadano także zawartość pierwiastków śladowych w popiołach węgla z warstewek przylegających do skał płonnych. Celem tych badań było wykazanie możliwości absorbowania przez składniki węgla pierwiastków śladowych przenikających ze zbiornika sedymentacyjnego wraz z roztworami do pokładu. Z uwagi na to oznaczono i porównano zawartości tych pierwiastków w próbkach popiołów węgla występującego bezpośrednio pod i nad skałami płonnymi.

Podczas realizacji pracy zbadano zawartość pierwiastków śladowych: B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Ag, Sr, , Ge, Be, Li, V, As, Ga. Próbkę pobrano w profilach pokładu 620 w kopalni: „Sośnica” , „Marcel” - ruch „1Maja” i „Rydułtowy”. Zawartość pierwiastków śladowych i podrzędnych oznaczono za pomocą spektrometru emisyjnego AES z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP), typu JY 2000 Oznaczono także wartości wskaźników pH i Eh.

2. Charakterystyka i interpretacja wyników badań

Badane skały płonne i popioły węgla z pokładu 620 wykazują znaczne zróżnicowanie zawartości oznaczonych pierwiastków śladowych. Zróżnicowanie to pokazano graficznie na tle profili pokładu, w których, ze względu na obecność przerostów, pobrano do badań liczne próbki węgla, pozwalające na wykreślenie krzywych zmienności zawartości pierwiastków śladowych i wartości wskaźników geochemicznych (rys. 1 i 2). Wyniki badań próbek z profili pokładu nie zawierających przerostów, z uwagi na ich mniejszą liczbę, przedstawiono w tabelach 1 i 2. Skały towarzyszące pokładowi 620, stropowe, spągowe oraz przerosty płonne w węglu, reprezentowane są przez: iłowce (próbki nr: s1,s2,s4,s6,s7,s8,s9,s13s15,s16 i s18), iłowce syderytyczne (próbki nr: s3,s10,s11,s17), mułowiec (próbka nr: s14) i piaskowce (próbki nr: s5 i ,s12). Wspólną charakterystyczną cechą tych skał jest dominujący, choć zmienny w nich udział wanadu V (max 274ppm), przy znacznym udziale baru Ba (max 222ppm), manganu Mn (max 176ppm) i cynku Zn (max 100ppm) (tab. 1, rys.1). Przeważnie niższą, choć także zmienną zawartość wykazały takie pierwiastki, jak: Cu, Pb, Cr, Ni, Ge, Be, As i Ga. Bardzo niskim udziałem charakteryzuje się: srebro Ag (max 2ppm), kadm Cd (max 4ppm) i stront Sr (max 1,7ppm).

Najwyższy udział głównych pierwiastków śladowych (V, Ba, Zn) w skałach stropowych i spągowych pokładu 620 stwierdzono w rejonie KWK „Sośnica”. Na podkreślenie zasługuje, wyższa zawartość pierwiastków: Ba, Cu, Pb, Zn, Mn, Ge, V, As w skałach stropowych niż w spągach i przerostach w pokładzie.

Skały tworzące przerosty w pokładzie charakteryzują się wysoką zawartością Mn, szczególnie pochodzące z profilu II (KWK „Rydułtowy”), gdzie jest ona wyższa od zawartości V i Ba. W skałach tych podwyższona jest także zawartość Cr w porównaniu do udziału w skałach stropowych i spągowych. Może to wskazywać na zróżnicowane warunki sedymentacji skał płonnych towarzyszących pokładowi 620, a prawdopodobnie także na odmienny materiał alimentacyjny [1, 4].

Zróżnicowaniu zawartości pierwiastków śladowych w skałach w zależności od położenia w opróbowanych profilach pokładu towarzyszy zmienność charakteru geochemicznego środowiska ich sedymentacji. Wskazują na to wyraźnie oznaczone w skałach zawartości pierwiastków Cl i B, a w mniejszym stopniu - Na i K oraz Ca i Mg, a także wartości pH i Eh (tab. 2, rys. 2).

Podobnie do zróżnicowania zawartości pierwiastków śladowych najwyższy udział boru B i chloru Cl wykazują skały stropowe. Zawartość tych pierwiastków jest miarą stopnia

zasolenia środowiska sedymentacji skał [2,4]. Wobec tego można uznać, że bardziej słone środowisko, występujące podczas sedymentacji skał stropowych, sprzyjało wyższej koncentracji znacznej części badanych pierwiastków śladowych.

Zróznicowanie zawartości Na i K tylko częściowo odpowiada zmiennej zawartości B i Cl. Podobnie zachowują się pierwiastki Mg i Ca, bardziej genetycznie związane ze stadium diagenety i epigenety, o czym świadczy podwyższony udział tych pierwiastków w iłowcach syderyticznych (próbki nr: s3,s10,s11,s17).

Na różny charakter chemiczny środowiska sedymentacji skał stropowych, spagowych i przerostów wskazują ponadto oznaczone w nich zróżnicowane wartości pH i Eh. Na takie zróżnicowanie zwracano uwagę także w innych pracach [5,6]. Tak więc skały stropowe, wykazujące podwyższone koncentracje wielu pierwiastków śladowych, charakteryzują się najwyższymi wartościami pH (7,9 - 9,5) i przeważnie niższymi, niż w pozostałych badanych próbkach skał, wartościami Eh (111 - 168 mV) odpowiadającymi środowisku zasadowemu, słabo utleniającemu. Niższe wartości pH charakteryzujące słabo zasadowe bądź obojętne środowisko sedymentacji stwierdzono w skałach z przerostów (7,0 - 7,8) i słabo kwaśne w skałach spagowych (6,2 - 6,8) (tab. 2, rys. 2). Warunki te, jak się wydaje, sprzyjały wyższej koncentracji niektórych pierwiastków, jak: Cr, Ni i Co w skałach z przerostów i spagów. Część badanych pierwiastków, jak: Be, Li, Ga nie wykazały tak wyraźnego związku jak pozostałe pierwiastki z charakterem geochemicznym środowiska sedymentacji.

Oznaczone zawartości pierwiastków śladowych w popiołach węgla z warstw przylegających do skał płonnych wykazały wyraźny jej związek z sąsiedztwem skał. Większość badanych pierwiastków (B, Ba, Cd, Cu, Pb, Zn, Mn, Sr, Ge, Be, V, As) charakteryzuje maksymalny udział w popiele węgla z warstw przylegających do stropu pokładu. Równocześnie węgiel ten wykazuje maksymalne zapopielenie, co może dowodzić, że wzbogacenie tej warstwy węgla w wyżej wymienione pierwiastki nastąpiło w końcowym stadium syngenezy i że są one w dość znacznym stopniu związane z substancją mineralną węgla. Mogło też nastąpić częściowe wzbogacenie w niektóre pierwiastki poprzez ich sorpcję przez minerały ilaste i substancję organiczną z roztworów przenikających ze środowiska sedymentacji skał stropowych [17]. Wzbogacenie (choć w mniejszym zakresie) w niektóre pierwiastki śladowe węgla z warstwy przystropowej wykazał także H. Parzętny [10, 12].

Wyraźnie wyższy udział pierwiastków: B, Ba, Co, Cu, Pb, Zn, As, Ge wykazują popioły z węgla występującego poniżej przerostów w pokładzie, w porównaniu z popiołami węgla z warstwy powyżej przerostu. W tym przypadku wzrostowi udziału pierwiastków śladowych nie zawsze towarzyszy jednak wzrost zawartości popiołu w węglu (profil II) (rys. 1). Z uwagi

na niższy udział w tym węglu substancji mineralnej, a zatem także pierwiastków śladowych z nią związanych, można przyjąć, że podwyższenie zawartości pierwiastków nastąpiło głównie w wyniku ich sorpcji przez materię organiczną.

Niektóre pierwiastki wykazały wzbogacenie także w popiele węgla z warstwy przyspągowej. Szczególnie wyraźnie zjawisko to zaznaczyło się w profilach pochodzących z obszaru KWK „Rydułtowy”, gdzie zawartość pierwiastków Ni, Zn (profil I), oraz Pb, Mn, Ge i Be (profil II) w warstwach przyspągowych była wyższa niż pod przerostami. Należy jednak podkreślić, że zróźnicowany udział takich pierwiastków, jak: Ni, Zn, Pb, Co i Cr może być też wynikiem zmiennego udziału w materiale węglotwórczym, roślin o różnej zdolności koncentracji tych pierwiastków [10].

Zawartość pierwiastków śladowych w skałach i popiołach węgla wykazuje także dość znaczną zmienność lateralną, a mianowicie:

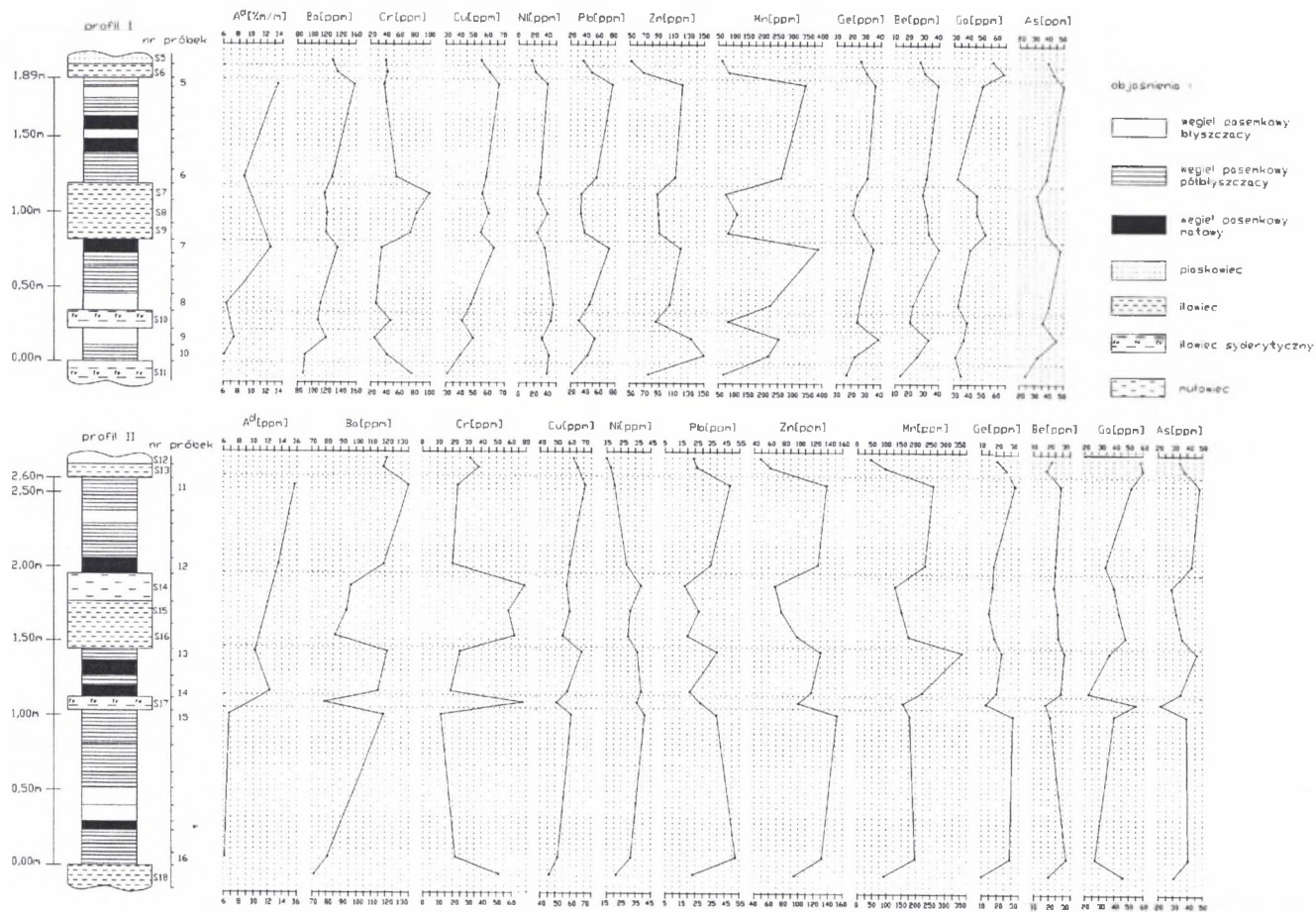
- w obszarze KWK „Rydułtowy” występują wyższe zawartości: Cr, Pb, Mn, Ge (profil I) oraz Co, Cu, Ni (profil II),
- w obszarze KWK „Sośnica” ogólnie wyższa jest zawartość Pb i V oraz podobnie jak w KWK „Marcel” - ruch „1 Maja” - Ba, Cd, Be.

To lateralne zróźnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w skałach i popiołach węgla z pokładu 620 może być wynikiem odmiennych warunków sedymentacji w badanych obszarach bądź też odmienności obszarów alimentacyjnych, z których donoszona była substancja mineralna.

3. Wnioski

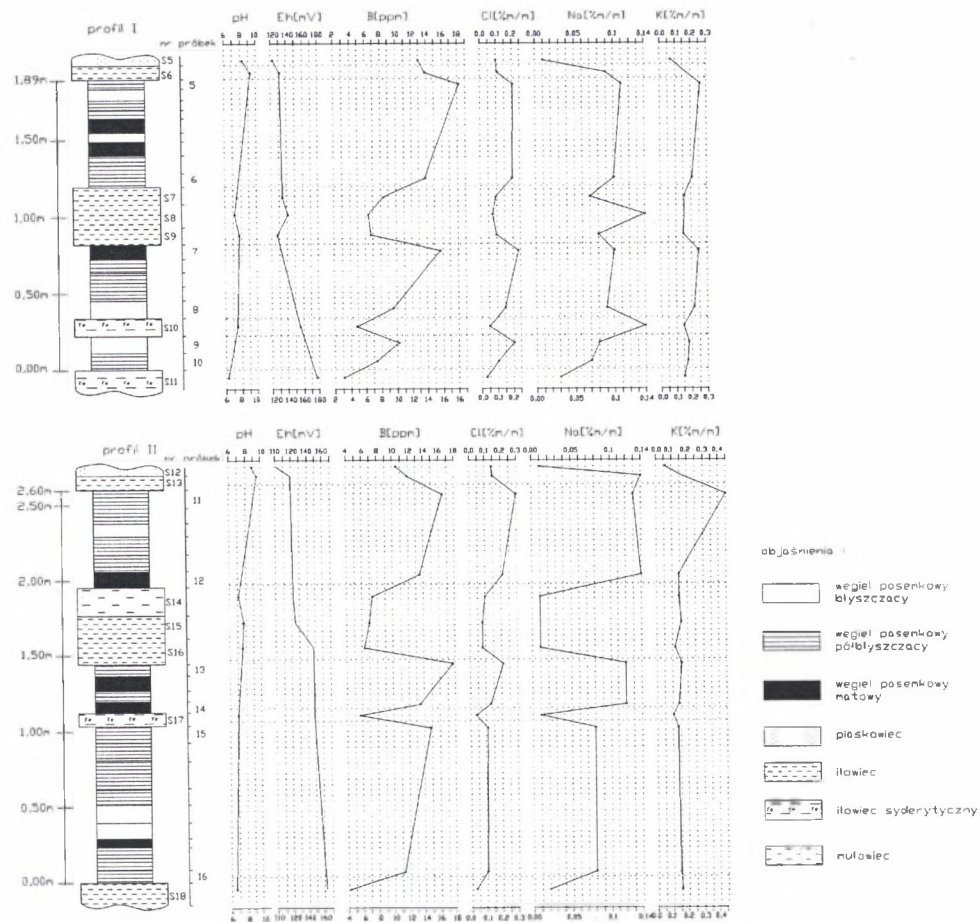
Na podstawie przedstawionych wyników badań można wnioskować, że na zróźnicowaną zawartość pierwiastków śladowych w pokładzie 620 miało wpływ wiele czynników, a szczególnie:

- charakter chemiczny środowiska sedymentacji towarzyszących pokładowi skał płonnych - im bardziej zasadowy, alkaliczny, tym wyższy jest udział wielu pierwiastków śladowych,
- zdolność przenikania roztworów ze środowiska sedymentacji skał płonnych do pokładu, a następnie sorpcji z nich pierwiastków śladowych przez substancję mineralną i organiczną (substancje huminowe),
- zróźnicowanie środowisk alimentacyjnych, z których pochodzi materiał skalny, o czym świadczy zróźnicowana także lateralnie zawartość pierwiastków śladowych w skałach płonnych i popiołach węgla z pokładu.



Rys. 1. Zróżnicowanie zawartości popiołu oraz wybranych pierwiastków śladowych w skalach towarzyszących i w popiołach węgla z warstw przylegających do skał płonnych (KWK "Rydultowy")

Fig. 1. Variability of the ash content and selected trace elements in the associated rocks and coal ashes from layers on the contact with rocks ("Rydultowy" coal mine)



Rys. 2. Zmienność wskaźników facjalnych w próbkach skal towarzyszących i popiołach z warstw przylegających do skal płonnych (KWK „Rydultowy”)

Fig. 2. Variability of the facies indexes in the associated rocks samples and ashes from the layers on the contact with rocks („Rydultowy” coal mine)

Tabela 1

Udział pierwiastków śladowych w próbkach skał płonnych i popiołach węgla z pokładu 620

Kopalnia, poziom	Nr Próbki	Wskaźniki środowiska		B [ppm]	Ba [ppm]	Cd [ppm]	Co [ppm]	Cr [ppm]	Cu [ppm]	Ni [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]
		pH	Eh [mV]									
KWK „Sośnica”, poz. 750m	Strop S1	8,3	157,2	15,7	222	4,0	5	39	31	13	50	79
	1			25,7	262	7,2	17	11	32	47	69	142
	2			10,3	210	6,3	12	10	29	23	57	105
	Spąg S2	7,1	174,1	7,3	189	2,8	9	48	22	16	39	61
KWK „Marcel” -ruch „1 Maja” poz. 850	Strop S3	7,9	168,0	17,3	197	3,5	7	44	39	21	20	28
	3			27,4	199	5,8	14	16	48	29	31	100
	4			13,4	187	6,1	19	10	37	20	29	97
	Spąg S4	6,8	180,0	5,9	163	3,0	11	47	31	17	15	24

c.d. tabeli 1

Kopalnia, poziom	Nr P róbki	Wskaźniki środowiska		Mn [ppm]	Ag [ppm]	Sr [ppm]	Ge [ppm]	Be [ppm]	Li [ppm]	V [ppm]	As [ppm]	Ga [ppm]
		pH	Eh [mV]									
KWK „Sośnica”, poz. 750m	Strop S1	8,3	157,2	58	2	1	19	31	5	274	41	42
	1			299	1	3,8	27	43	3	363	54	33
	2			278	1	1,9	18	44	6	289	48	40
	Spąg S2	7,1	174,1	64	0,7	0,9	15	35	8	189	26	54
KWK „Marcel” -ruch „1 Maja” poz. 850	Strop S3	7,9	168,0	72	1,3	1	27	40	10	251	47	49
	3			344	2	7	33	47	5	333	51	36
	4			288	1	2	29	41	9	211	39	44
	Spąg S4	6,8	180,0	80	0,4	0,7	20	29	14	153	22	57

Objaśnienia: próbki nr: s1,s2,s4– iłowce, próbka nr s3 – iłowiec syderytyczny,
próbki nr: 1,2,3,4 - węgiel pasemkowy półbłyszczący

Tabela 2

Udział pierwiastków podrzędnych
w próbkach skał płonnych i popiołach węgla z pokładu 620

poziom	Nr Próbki	Wskaźniki środowiska		Cl	Na	K	Mg	Ca
		pH	<i>Eh [mV]</i>	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]	[% m/m]
KWK „Sośnica”, poz. 750m	Strop S1	8,3	157,2	0,49	0,54	0,66	1,06	1,53
	1			0,59	0,52	0,40	4,71	8,48
	2			0,26	0,49	0,26	3,61	5,75
	Spąg S2	7,1	174,1	0,32	0,34	1,34	0,98	1,70
KWK „Marcel” ruch „1 Maja” poz. 850	Strop S3	7,9	168,0	0,40	0,18	0,81	0,97	2,19
	3			0,49	0,22	0,27	1,81	4,30
	4			0,33	0,14	0,17	1,60	4,19
	Spąg S4	6,8	180,0	0,29	0,30	0,93	1,13	1,79

Objaśnienia: próbki nr: s1,s2,s4 – iłowce, próbka nr s3 – iłowiec syderytyczny,
próbki nr: 1,2,3,4 - węgiel pasemkowy półbłyszczący

LITERATURA

1. 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.
2. Bouška V., Klika Z., Pešek J.: The occurrence of boron in Carboniferous Sediments of Central Bohemia, Symposium on Carboniferous stratigraphy - mat. Praga. W: Obecność B,V,Ga,Zr,Ti,Mo,Cr w ilastych przerostach pokładów węgla warstw jaklowieckich i porębskich niecki jejkowickiej. Mat. z XVII Sympozjum - Geologia formacji węglonośnych Polski, Kraków 1977, s. 9-12.
3. Chodyniecka L., Biss D., Mikołajczyk P.: Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna i możliwości wykorzystania przerostów występujących w niektórych pokładach węgla w KWK „Sośnica” (GZW). Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 1234, seria: Górnictwo, Gliwice 1994, s. 16-30.
4. Dill H., Teschner M., Wehner H.: Geochemistry and lithofacies of permo-carboniferous carbonaceous rocks from the southwestern edge of the Bohemian Massif (Germany). A contribution to facies analysis of continental anoxic environments. International Journal of Coal Geology 18, 1991, s. 251-291.
5. Hanak B., Kokowska-Pawłowska M.: Próba określenia zależności pomiędzy składem chemicznym i wybranymi wskaźnikami geochemicznymi w skałach stropowych jako potencjalnych odpadach pogórnicych z niektórych pokładów warstw porębskich

- Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Gospodarka surowcami mineralnymi, t. 18, z. 3, Kraków 2002, s. 77-93.
6. Hanak B., Kokowska-Pawłowska M.: Charakterystyka zmienności udziału wybranych pierwiastków śladowych w skałach towarzyszących pokładom węgla 610 i 620. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 1592, seria: Górnictwo, Gliwice 2003 s. 95-101.
 7. Idzikowski A.: O występowaniu niektórych mikroelementów w węglach kamiennych warstw rudzkich i siodłowych na Górnym Śląsku. Archiwum Mineralogiczne, nr 2, t. 23, 1959, s. 271.
 8. Kuhl J.: Substancja mineralna w węglu. Przegląd Górniczy, nr 2, 1980, s. 61-66.
 9. Lewińska-Preis L., Biedroń J., Fabiańska M.: Geochemiczna ocena rozkładu stężeń pierwiastków śladowych we frakcjach węgla kamiennego poddanego procesowi bioodsiarczania. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria: Górnictwo, z. 249, 2001.
 10. Parzentny H.: Różnice w zawartości i sposobie związania niektórych pierwiastków w węglu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w profilu pojedynczego pokładu. Przegląd Górniczy, nr 4, 1989, s. 17-21.
 11. Parzentny H.: Związek miedzi, kobaltu i niklu z organiczną i mineralną substancją węgla ze wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przegląd Górniczy, nr 6, 1989, s. 20-23.
 12. Parzentny H.: Prawidłowości występowania niektórych pierwiastków śladowych w węglu z pokładu 620 w północno-wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przegląd Górniczy, nr 7-8, 1990, s. 34-38.
 13. Parzentny H., Różkowska A.: Ocena zawartości oraz sposobu związania cynku w węglu po rozciągłości Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przegląd Górniczy, nr 5, 1989, s.14-20.
 14. Parzentny H.: Rola substancji mineralnej w kształtowaniu zawartości cynku, ołowiu i kadmu w węglu ze wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przegląd Górniczy, nr 3, 1990, s. 16-19.
 15. Różkowska 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.
 16. Różkowska A., Ptak B.: Pierwiastki podrzędne i śladowe w górnośląskich węglach kamiennych. Przegląd Geologiczny, vol.43, nr 6, 1995, s. 478-481.
 17. Riczanow I.V., Judowicz J.E.: K diffuzionnoj teorii redkometalnogo obogaszczeniya kontaktnych zon ugolnych plastow. Litologija i poleznye i iskopajemyje, nr 4, 1974, s. 64.
 18. Widawska-Kuśmierska J.: Występowanie pierwiastków śladowych w polskich węglach kamiennych. Przegląd Górniczy, nr 7-8, t. XXXVII, 1981, s. 455-459.
 19. Winnicki J.: Występowanie i sposób związania niektórych pierwiastków rzadkich w krajowych węglach kamiennych. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich. Politechnika Wrocławska nr 8, 1973, s. 3-71.

Recenzent: Prof. dr hab inż. Tadeusz Kapuściński

Abstract

The geochemical analyses of the associated rocks (roof, band, base) and the coal ash samples of the coal seam 620 were done. The results of the researches showed the differentiation of the trace elements content in the examined samples.

The maximum content of the trace elements was observed in the rock roof of the coal seam, rarely in the rock bases. Higher content of the trace elements in the rocks band samples, were observed too. The coal seam characterizes by considerable variability of the content of the trace elements in coal ash. It is thought to be connected with the occurrence of the rock bands in these coal seam. Predominate part of the trace elements presented the minimal content in the coal samples from the profiles which do not include the rock bands.

For showing the relation between the content of the trace elements and the occurrence of rock bands within the seam the content of the trace elements in coal lithotypes from the contact coal/rocks was investigated. The trace elements usually present higher content in the coal ash samples, which occur under the rock bands. The maximum content of the trace elements was observed under the roof of the coal seam, rarely over the bases. The results of the investigations showed the great lateral variability.

Praca naukowa finansowana ze środków Komitetu Badań Naukowych w roku 2003/2004 jako projekt badawczy.