



BARBARA BIELOWICZ*, JACEK MISIAK*

Siarczki w pokładach węgla kamiennego warstw orzeskich s.s. serii mułowcowej (westfal B) we wschodniej części GZW

Wprowadzenie

Węgiel kamienny jest jednym z najważniejszych surowców energetycznych na świecie. Jednak z uwagi na dynamiczne zmiany klimatyczne, które w części spowodowane są spalaniem węgla, konieczne jest nowe spojrzenie na problem użytkowania węgla i płynących z tego konsekwencji dla środowiska. Oprócz emisji CO₂ w trakcie spalania węgla powstają również niebezpieczne związki toksyczne, szkodliwe dla środowiska (Jelonek i Mirkowski 2015). Nośnikiem tych zanieczyszczeń jest głównie substancja mineralna zawarta w węglu (Bielowicz 2013).

Znaczna część materii nieorganicznej występuje w postaci minerałów, które są rozproszone w całym pokładzie węgla. Poszczególne ziarna mineralne różnią się znacznie pod względem wielkości. Ich rozmiary mieszczą się w zakresie od poniżej jednego mikrometra do dziesiątek, a nawet setek mikrometrów. Miejscami skupienia minerałów są na tyle duże, że są widoczne makroskopowo w pokładzie węgla (Taylor i in. 1998). Składniki mineralne w węglu dzieli się na trzy grupy w zależności od ich pochodzenia (Stach i in. 1975):

- ◆ substancja mineralna z roślin tworzących węgiel,
- ◆ składniki mineralne, które tworzą się podczas biochemicznego etapu procesu uwęglenia, część z nich może być dostarczona przez wodę lub wiatr,

* Dr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, Kraków;
e-mail: bbiel@agh.edu.pl; misiak@agh.edu.pl

- ◆ substancja mineralna wtórna (epigenetyczna) powstała po konsolidacji węgla, np. w pęknięciach, szczelinach albo poprzez rekrytalizację minerałów osadzonych wcześniej.

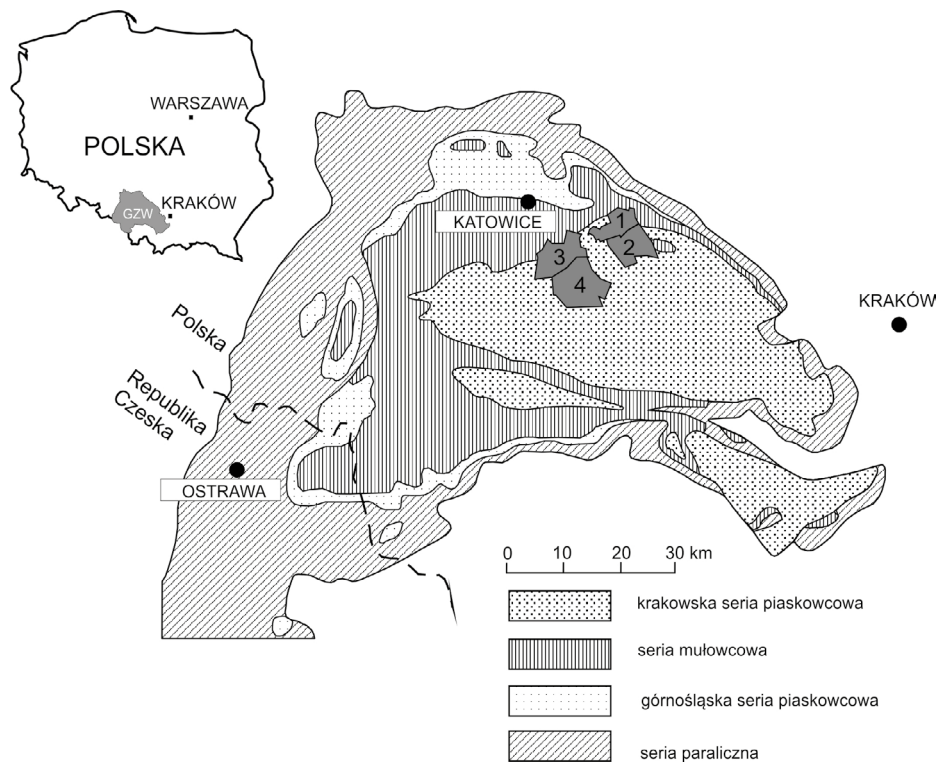
Najczęściej spotykanymi minerałami w węglu są: kwarc, minerały ilaste, węglany, siarczany i siarczki.

Siarczki – piryt i markasyt – są minerałami, w których zawarta jest znaczna część siarki występującej w węglu. Oprócz siarki związanej z siarczkami w węglu obecna jest również siarka organiczna i siarczanowa. Siarczki występujące w pokładach węgla ze względu na genezę można zaklasyfikować jako: syngenetyczne (pierwotne), np. piryt framboidalny, wczesnodiagenetyczne lub epigenetyczne (wtórne) np. w żyłach (Stach i in. 1975). Siarczki są głównie reprezentowane przez piryt FeS_2 i markasyt FeS_2 , rzadziej spotykane są pirotyn FeS , sfaleryt ZnS i galena PbS (Ward 2002, Spears i in. 1999). Właściwości, rodzaj, morfologia i geneza siarczków w węglu była przedmiotem wielu prac np.: Dai i in. (2003), Dai i in. (2006), Kortenski i Kostova (1996), Querol i in. (1989) oraz Turner i Richardson (2004). Związek pomiędzy występowaniem pirytu i mikrolitotypami węgla został przeanalizowany przez Frankie i Hower (1987) oraz Harvey i DeMaris (1987).

W kontekście ochrony środowiska ważne są badania substancji mineralnej w węglu, zmierzające do ograniczania emisji substancji szkodliwych. Niebezpieczne zanieczyszczenia powietrza, powstające podczas spalania węgla (np. As, Se, Hg, Pb, Sb), są często związane z minerałami siarczkowymi (Dai i in. 2003, 2006, 2010). Kolker (2012), Weise i in. (1990) oraz Diehl i in. (2012) stwierdzili, że piryt i markasyt występujące w węglu miejscami wzbogacone są w pierwiastki szkodliwe i krytyczne. Adamczyk i in. (2015) oraz Kucha i Lipiarski (1998) opisali formy występowania i chemizm siarczków w serii mułowcowej GZW.

1. Rejon badań

We wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, między Jaworzniem a Tychami, zostały opróbowane pokłady węgla w wyrobiskach podziemnych kopalń Jan Kanty, Sobieski Jaworzno III, Wesoła i Ziemowit. Obszary górnicze kopalń Jan Kanty i Sobieski Jaworzno III sąsiadują ze sobą i znajdują się w odległości kilku kilometrów w kierunku północno-wschodnim od obszarów górniczych kopalń Wesoła i Ziemowit, które również przylegają do siebie (rys. 1). Kopalnie te zlokalizowane są we wschodniej części niecki głównej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. W dolnej części profilu geologicznego w tym rejonie występują węglonośne utwory karbonu (rys. 2), które znajdują się pod pokrywą nadkładu zbudowanego z triasu, miocenu i czwartorzędu. Przedmiotem eksploatacji są pokłady węgla kamiennego energetycznego o typie 31.1, 31.2, występujące w obrębie warstw orzeskich s.s. należących do górnej części serii mułowcowej oraz warstw łaziskich – dolnego ogniwa krakowskiej serii piaskowcowej. Pokłady węgla kamiennego z kopalni Jan Kanty o indeksach 301 oraz 304/2, kopalni Sobieski o numerze 302 oraz kopalń Wesoła i Ziemowit – 308,



Rys. 1. Mapa geologiczna Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (na podstawie Jureczka i in. 1995) z lokalizacją kopalń 1 – Jan Kanty, 2 – Sobieski, 3 – Wesoła, 4 – Ziemowit

Fig. 1. Geological sketch-map of the Upper Silesia Coal Basin (modified after Jureczka et al. 1995) with the location of the 1 – Jan Kanty, 2 – Sobieski, 3 – Wesoła, 4 – Ziemowit Coal Mines

Chronostratygrafia			Litostratygrafia	
pensylvan	westfal	D	Westphalian	warstwy libiązkie
		C	Bolsovian	warstwy łaziskie
		B	Duckmantian	warstwy orzeskie s.s.
		A	Langsettian	warstwy załęskie
			krakowska seria piaskowcowa	warstwy libiązkie
			seria mułowcowa	warstwy załęskie

■ Pokłady o indeksach 301, 302, 304/2, 308

Rys. 2. Lokalizacja pokładów węgla o indeksie 301, 302, 304/2, 308 na tle podziału litostratygraficznego westfalu GZW

Fig. 2. Position of the No. 301, 302, 304/2 and 308 coal seams against the lithostratigraphic subdivision of the Westphalian (Pensylvanian) in the USCW in Poland

które były przedmiotem badań, stratygraficznie zaliczane są do najwyższej części warstw orzeskich *s.s.* (westfal B) (Zdanowski i Żakowa 1995). W badanym rejonie, w strefie pogranicza serii mułowcowej i krakowskiej serii piaskowcowej, pokład 308 jest jednym z najgrubszych pokładów. Jego miąższość w kopalni Ziemowit zmienia się w zakresie 2,7–3,3 m (Misiak 2006). W ogniwie tym dominują warstwy skał mułowcowych i ilastych, w których występują przeławicenia piaskowców i licznych pokładów węgla. Silnie zróżnicowana miąższość przewarstwiających się pakietów piaskowców, mułowców i ilowców jest cechą charakterystyczną tego odcinka profilu (Dembowski 1972). Utwory karbonu w tym rejonie pocięte są licznymi uskokami, które przecinają się ze sobą pod różnym kątem, dzieląc złożę na bloki, w obrębie których prowadzona jest eksploatacja węgla. Zrzuty uskoków są zmienne, najmniejsze mierzone są w decymetrach, a największe osiągają wartości ponad 300 m – np. uskok kłodnicki, który jest jednym z ważniejszych elementów strukturalnych w tym rejonie.

2. Materiały i metodyka badań

Preparaty do badań petrograficznych z węgla kamiennego zawierającego makroskopowo widoczne nagromadzenia siarczków wykonano w formie zgładów polerowanych standardowo, stosowanych do badań mikroskopowych w świetle odbitym w immersji.

Badania petrograficzne wykonano przy użyciu mikroskopu optycznego, polaryzacyjnego „Axioskop” firmy Opton przystosowanego do obserwacji w świetle odbitym oraz we fluorescencji. Do obserwacji użyto obiektywów o powiększeniu 10 i 50 razy. Petrograficznie przebadano 30 próbek.

Za pomocą mikroskopy elektronowej JEOL Super Probe JXA-8230, która służy do analizy składu chemicznego ciał stałych w mikroobszarze zbadano osiem próbek węgla kamiennego, zawierających makroskopowo widoczne skupienia siarczków. Próbkę przed analizą zostały napyłone węglem.

Jakościową analizę składu pierwiastkowego w mikroobszarze wykonano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego EDS w zakresie od boru do uranu. Za pomocą pięciu spektrometrów wykonano ilościową analizę składu pierwiastkowego przy użyciu spektrometru dyspersji długości fali wtórnego promieniowania X (WDS). Dodatkowo, każdy punkt pomiarowy został przedstawiony za pomocą obrazu w świetle elektronów wtórnych (SE) – mikrofotografie form i struktur powierzchni ciał stałych.

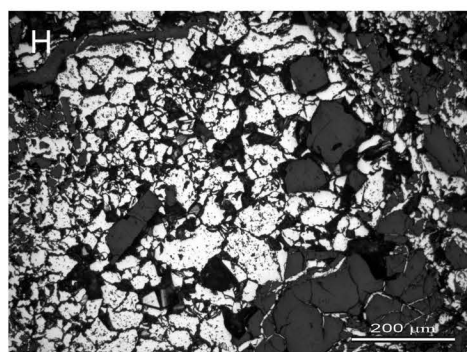
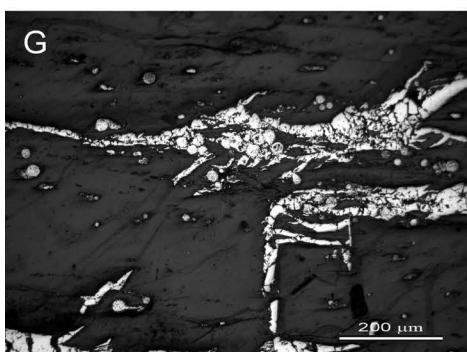
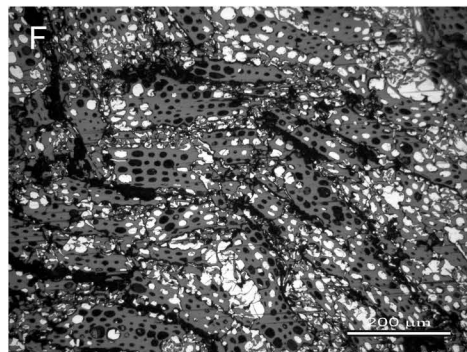
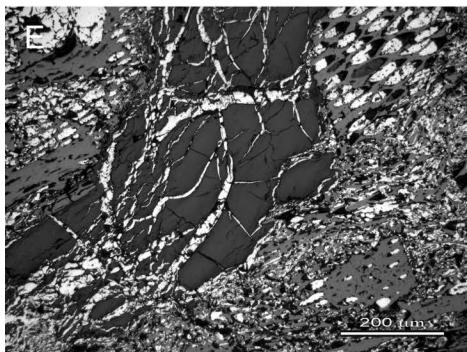
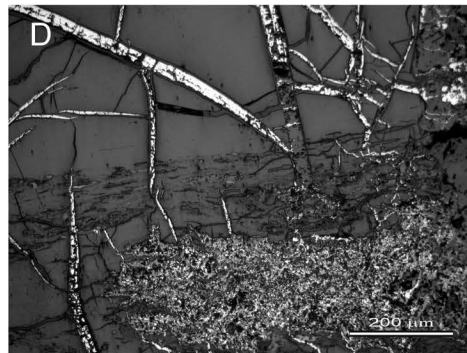
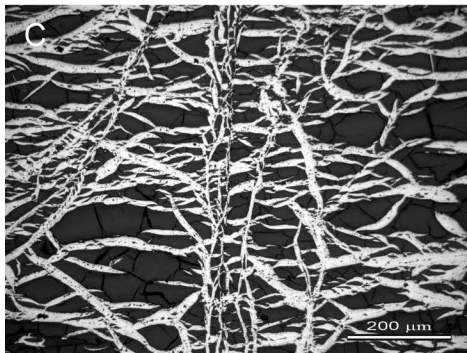
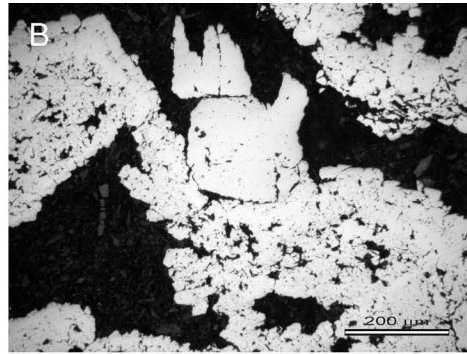
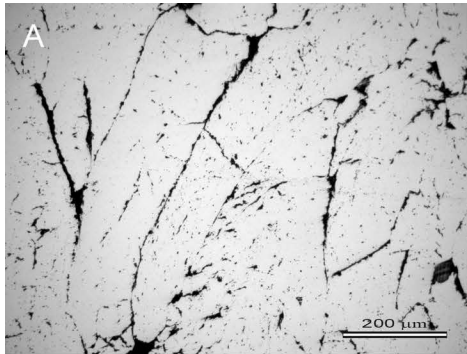
Analizy WDS zostały wykonane przy prądzie 20nA i napięciu przyspieszającym 15kV.

Przedmiotem analizy były głównie siarczki. Analizowano zawartość następujących pierwiastków w siarczkach żelaza: Hg, Pb, Cd, Fe, S, Au, Co, Sb, Cu, Ag, Ni, Zn, As. Za prawidłową analizę uznawano tę, której suma składników (total) była w zakresie 98–102%.

3. Formy występowania siarczków

Siarczki żelaza (piryt, markasyt) w pokładach węgla kamiennego warstw orzeskich s.s. tworzą różnego rodzaju nagromadzenia widoczne makroskopowo. Są to formy masywne, żyłowe, gniazdowe (impregnacyjne) i rozproszone. Skupienia masywne mają zwykle kształt nieregularny, zwykle zbliżony do owalnego lub soczewkowatego i osiągają maksymalne rozmiary do kilku cm. Formy żyłowe najczęściej mają przebieg skośny zbliżony do prostopadłego lub poziomy – zgodny z uławiczeniem węgla; ich rozmiary mieszczą się w zakresie od poniżej 1 mm do kilku mm. Zwykle nie są to pojedyncze żyły lecz kilka, a nawet kilkanaście żył, występujących obok siebie tworząc strefy zmineralizowane, których szerokość dochodzi do kilku cm natomiast ich długość jest bardzo zmienna i może osiągać rozmiary od kilku mm nawet do kilku dm. Żyły krótkie o długości od kilku do kilkunastu milimetrów występują zwykle w szczelinach kontrakcyjnych w witrynie. Żyły dłuższe przechodzą przez węgiel przecinając różne litotypy. Forma i przebieg żył siarczkowych zależy od tego, jaki litotyp węgla jest przecinany. W witrynie żyły ulegają wielokrotnemu rozszczepieniu na drobne żyłki wypełniające szczeliny kontrakcyjne, które występują w sąsiedztwie żył głównych; w durynie żyły zwykle są pojedyncze lub występuje kilka żył sąsiadujących ze sobą. W fizynie żyły otoczone są aureolą impregnacyjną. Żyły o przebiegu poziomym najczęściej są połączone ze szczelinami pionowymi i również rozwinięte w szczelinach kontrakcyjnych witrynu. Formy gniazdowe to impregnacje siarczków żelaza w obrębie fuzynu, które osiągają rozmiary od poniżej mm do kilku cm. Stopień wypełnienia przez siarczki pustek w fuzynie jest różny od częściowego do niemal całkowitego. Gniazda, w których występują siarczki często otoczone są aureolą cienkich żyłek. Piryty framboidalny w badanym węglu występuje stosunkowo rzadko, a widoczny makroskopowo jest w przypadku dużego nagromadzenia często w formie poliframboidów.

Obserwacje mikroskopowe pozwoliły wyróżnić kilka form występowania siarczków żelaza w badanym węglu. Siarczki w formie masywnej (rys. 3A) występują stosunkowo rzadko. W badanych preparatach pochodzących z czterech pokładów węgla nagromadzenia tego typu zostały stwierdzone zaledwie w kilku miejscach. W skupieniach masywnych siarczków niekiedy widoczne są kształty euhedralnych kryształów (rys. 3B) Siarczki żelaza w formie żyłowej przecinają węgiel w różnych kierunkach (rys. 3C), zwykle tworzą one różne formy (dendrytyczną, szkieletową) natomiast bardzo rzadko są to pojedyncze żyły. W telinie, kolotelinie, kolodetrynie żyły wypełniają szczeliny kontrakcyjne. W miejscach, gdzie żyły przecinają semifuzynit lub fuzynit wokół żył pojawia się aureola impregnacyjna – siarczki impregnują pustki w komórkach (rys. 3D, E). Siarczki żelaza tworzą również formy impregnacyjne, które nie są powiązane bezpośrednio z żyłami, a związane są z zwykle z miejscami występowania fuzynitu. Siarczki występują w pustkach takich jak komórki, szczeliny i wypełniają je w różnym stopniu – częściowo lub niemal całkowicie (rys. 3F). Zdarza się, że impregnacje tego typu mają formę framboidów. Piryty framboidalny występuje stosunkowo rzadko. W przebadanych pokładach węgla jego obecność stwierdzono zaledwie w kilku miejscach. Pojedyncze framboidy lub ich skupienia (rys. 3G) występują w kolote-



linicie, kolodetrynicie i fuzynicie. Rozmiary pojedynczych framboidów są zróżnicowane i mieszczą się w zakresie od poniżej 1 μm do 20 μm . W przypadku dużego nagromadzenia framboidów w jednym miejscu łączą się one w poliframboidy. Siarczki żelaza mogą również spajać brekcję węglową w szczelinach (rys. 3H).

4. Analiza chemiczna w mikroobszarze

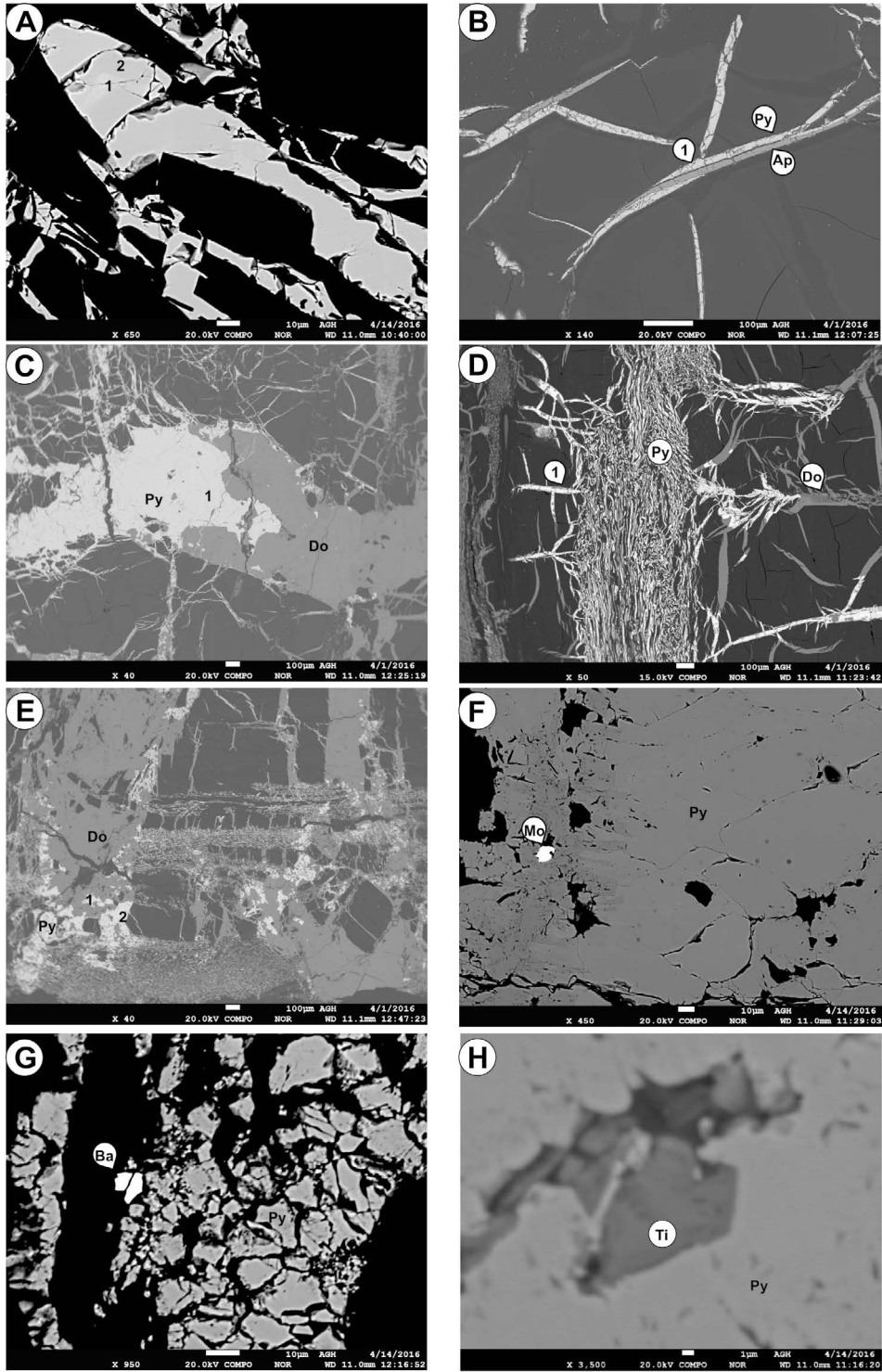
W trakcie analizy w mikroobszarze WDS został zbadany skład chemiczny siarczków w ośmiu próbach węgla. Jak wynika z przeprowadzonej analizy w badanych pokładach występują głównie siarczki żelaza FeS_2 . W próbach znajdują się także w niewielkich ilościach: tlenki tytanu (rutyl), monacyt oraz baryt. W siarczkach żelaza obserwuje się domieszki Pb, Hg, Zn, Cu, Ag, Co, Sb, Ni. Tylko w pojedynczych minerałach stwierdzono domieszki As i Cd. Niewielkie różnice w składzie chemicznym zaznaczają się zmianą barwy obrazu. W próbach z pokładów 302 i 308 stwierdzono współwystępowanie żył wypełnionych pirytem i dolomitom.

Czysty piryt i markasyt zawiera 46,55% Fe i 53,45% S. W badanych próbach siarczki miały od 44,08% do 46,76% Fe i od 51,13 do 54,48% S. Przy czym średnie zawartości wynosiły 46,27% Fe i 53,45% S. Zarówno zawartość żelaza jak i siarki w badanych minerałach jest słabo zmienna (tab. 1). Z domieszek w piryty i markasyty najwyższe koncentracje ma ołów, który w pomierzonych punktach osiąga wartość do 1,06% (tab. 1, rys. 4A). Ołów ma niski współczynnik lotności, przez co akumuluje się w popiele. Średnia zawartość Pb w analizowanych punktach wynosi 0,22%. Siarczki o podwyższonej zawartości ołowiu charakteryzują się jaśniejszą barwą. Kadm (Cd) jest genetycznie związany z ołowiem i podobnie jak on jest silnie toksyczny. Jednocześnie jest pierwiastkiem kumulującym się w biolitych i organizmie człowieka, przy tym mało ruchliwym, wykazującym podatność do połączeń z siarką oraz działanie toksyczne (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Domieszki kadmu w analizowanych siarczkach zidentyfikowano tylko w jednym ziarnie. Zawartość kadmu w tym punkcie wynosiła 0,04% (tab. 1, rys. 4B). Rtęć (Hg) jest bardzo toksycznym pierwiastkiem chemicznym, o silnej aktywności chemicznej i biologicznej oraz zmiennej



Rys. 3. Formy siarczków żelaza (piryt, markasyt) w pokładach węgla kamiennego warstw orzeskich s.s. Fotografie w świetle odbitym: (A) skupienia masywne, (B) skupienia masywne z euhedralnym kryształem, (C) formy żyłowe, (D) formy żyłowe przechodzące w impregnacyjne, (E) formy żyłowe w szczelinach kontrakcyjnych w wityrnicie w otoczeniu fuzynitu impregnowanego siarczkami żelaza, (F) fuzynit impregnowany siarczkami żelaza, (G) formy żyłowe i framboidalne siarczków żelaza, (H) brekcja węglowa spojona siarczkami żelaza

Fig. 3. Forms of iron sulfides (pyrite, marcasite) in the hard coal seams of the Orzesze Beds s.s. Reflected light image of: (A) massive aggregations, (B) euhedral crystals and massive aggregations (C) vein forms, (D) vein forms transforming into impregnation forms (E) veins in contraction fissures of vitrinite in the environment of sulphides impregnated with iron sulfides, (F) fusinite impregnated with iron sulfides, (G) iron sulphides in vein and framboidal forms, (H) coal breccia cemented with iron sulphides



postaci występowania (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Mimo, że w środowisku rtęć występuje w ilościach śladowych, jej duża aktywność geochemiczna i biochemiczna sprawia, że stanowi ona poważne zagrożenie dla organizmów żywych. Pierwiastek ten ulega silnej kumulacji w węglu, co w konsekwencji prowadzi do jego emisji w trakcie spalania paliwa. W analizowanych punktach maksymalna zawartość rtęci wynosi 0,12%, średnia zawartość tego pierwiastka wynosi 0,02% (tab. 1, rys. 4C). Cynk (Zn) należy do mikropierwiastków niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania organizmu ludzkiego, ale toksycznych w większych ilościach. Zawartość cynku w badanych punktach jest bardzo zmienna i osiąga maksymalnie do 0,02% (tab. 1, rys. 4D). Kobalt jest stosunkowo słabo rozpowszechniony w przyrodzie. W badanych punktach zawartość kobaltu wahała się od 0,05 do 0,11% (tab. 1, rys. 4A). W analizie nie wykazano istotnych różnic w zawartości kobaltu w różnych typach siarczków. Nikiel występował tylko w części badanych siarczków, niezależnie od typu morfologicznego. Najwyższa zmierzona zawartość wynosiła 0,21% (tab. 1, rys. 4E).

Miedź wykazuje silne powinowactwo do siarki. Miedź jest często związana ze sfalerytem, pirytem i galeną. W siarczkach w badanym węglu większe zawartości Cu są obserwowane w formach żyłowych, gdzie dochodzi do 0,43% (tab. 1). Geochemiczne cechy srebra są podobne do miedzi, ale jego stężenie w skorupie ziemskiej jest około 1000 razy mniejsze niż Cu i wynosi około 0,08 ppm. Srebro zostało zmierzone tylko w niektórych siarczkach i jego maksymalna zawartość równa się 0,02% (tab. 1).

Zawartość złota w kontynentalnej skorupie ziemskiej wynosi średnio 3 ppb. W analizowanych punktach zawartość Au dochodzi do 0,1%. Antymon (Sb) jest pierwiastkiem słabo rozprzestrzenionym i jego zawartość w skorupie ziemskiej wynosi od 0,2 do 0,5 ppm. W naturze antymon często występuje w pokładach węgla. W przeprowadzonych badaniach antymon jest obecny tylko w formach żyłowych siarczków, gdzie jego zawartość w punktach pomiarowych sięga 0,01%. Arsen występuje powszechnie w środowisku. Mimo, że arsen jest jednym z mikroelementów, to jego nadmiar powoduje niezwykle silne zatrucia. W badanych



Rys. 4. Obraz w analizie WDS z punktami pomiarowymi:

- (A) Siarczki żelaza z lokalnymi wzbogaceniami w ołów i kobalt (punkt 1, 2; Jan Kanty pokład 301),
- (B) Zrost pirytu z apatytem, miejscami wzbogacony w kadm (punkt 1; Sobieski; pokład 302),
- (C) Zrost pirytu z dolomitem, miejscami wzbogacony w rtęć (punkt 1; Sobieski; pokład 302),
- (D) Zrost pirytu z dolomitem, miejscami wzbogacony w cynk (punkt 1; Ziemowit pokład 308),
- (E) Zrost pirytu z dolomitem, miejscami wzbogacony w nikiel (punkt 1; Sobieski; pokład 302),
- (F) Monacyt w piryty (Jan Kanty pokład 301), (G) Wrostek barytu w piryty (Jan Kanty pokład 304/2),
- (H) Rutyl w piryty (Jan Kanty pokład 301)

Fig. 4. The WDS (wavelength-dispersive X-ray spectroscopy) image of sulphides with the measurement points: (A) Iron sulfides with local lead and cobalt enrichments (point 1, 2, brighter spots; Jan Kanty, seam No. 301), (B) Intergrowth of pyrite and apatite with a local cadmium enrichment (point 1; Sobieski; seam No. 302), (C) Intergrowth of pyrite and dolomite with a local mercury enrichment (point 1; Sobieski seam No. 302), (D) Intergrowth of pyrite and dolomite with a local zinc enrichment (point 1; Ziemowit seam No. 308), (E) Intergrowth of pyrite and dolomite with a local nickel enrichment (point 1; Sobieski seam No. 302), (F) Monazite in pyrite (Jan Kanty, seam No. 301), (G) Barite in pyrite (Jan Kanty, seam No. 304/2), (H) Rutile in pyrite (Jan Kanty, seam No. 301)

pirytach arsen zmierzono w jednym punkcie, gdzie jego zawartość wynosi 0,03% (tab. 1).

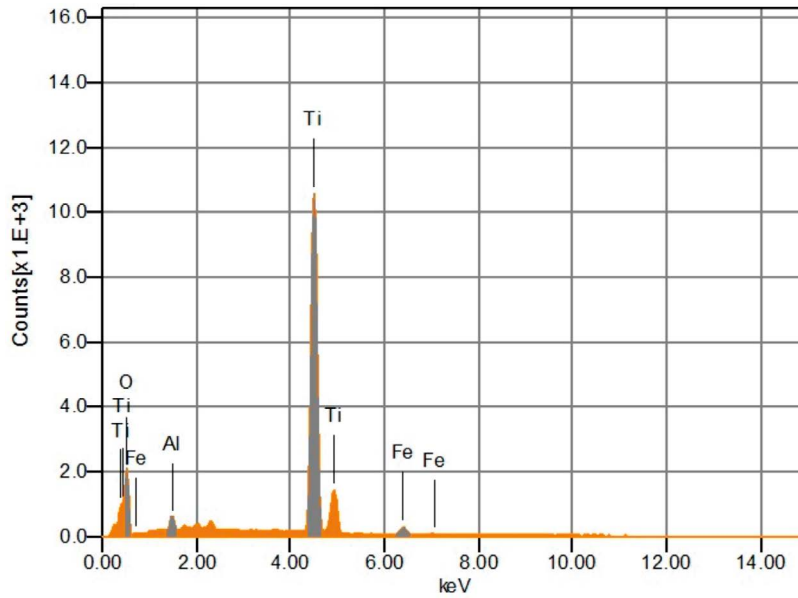
W badanych próbach z pokładów 302 i 308 zaobserwowano obok pirytu także dolomit. Zarówno piryt jak i dolomit tworzą wspólne żyły, gdzie występują w różnych proporcjach (rys. 4C,D,E). W dolomicie stwierdzono do 7% żelaza.

Dolomit wypełnia także część komórek w fuzynicie. W pokładzie 302 z KWK Sobieski analiza WDS ujawniła także zrosty żyłowe pirytu z apatytem (kolofanem) (rys. 4B).

Tabela 1. Skład chemiczny siarczków żelaza według WDS

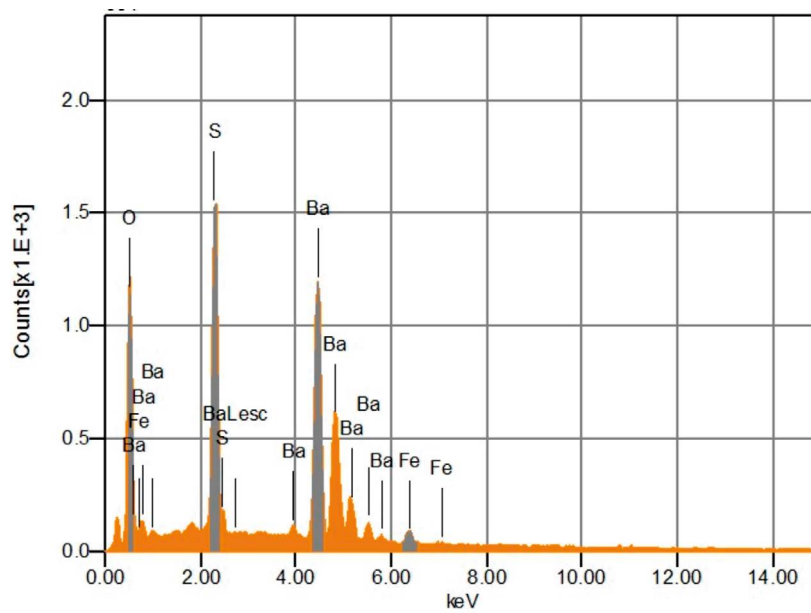
Table 1. The chemical composition of iron sulfides determined by WDS analysis

Lp.	Zawartość pierwiastków w siarczkach żelaza w % wag													Suma	Lokalizacja	
	Hg	Pb	Cd	Fe	S	Au	Co	Sb	Cu	Ag	Ni	Zn	As			
1.	0,00	0,35	0,00	46,50	54,48	0,07	0,07	0,00	0,43	0,02	0,10	0,00	0,00	102,01	Jan Kanty p.301	
2.	0,00	0,12	0,00	46,67	54,06	0,07	0,06	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	100,99		
3.	0,02	1,06	0,00	45,91	52,81	0,00	0,06	0,00	0,13	0,01	0,00	0,00	0,00	100,00		rys. 4A
4.	0,00	0,06	0,00	46,73	53,87	0,09	0,11	0,01	0,12	0,00	0,01	0,01	0,00	100,99		rys. 4A
5.	0,06	1,00	0,00	45,87	52,80	0,05	0,06	0,00	0,02	0,02	0,01	0,00	0,00	99,88		
6.	0,00	0,00	0,00	46,71	53,75	0,03	0,07	0,01	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	100,61		
7.	0,00	0,02	0,00	46,76	53,36	0,00	0,06	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	100,21		
8.	0,00	0,21	0,00	45,91	52,33	0,00	0,10	0,00	0,34	0,01	0,01	0,00	0,00	98,91	Jan Kanty p.304/2	
9.	0,00	1,06	0,00	44,08	51,13	0,10	0,09	0,00	0,23	0,00	0,03	0,00	0,00	96,72		
10.	0,00	0,00	0,00	46,70	54,27	0,04	0,06	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	101,08	Zie- mowit p.308	
11.	0,05	0,24	0,00	46,02	53,34	0,04	0,06	0,00	0,36	0,00	0,00	0,01	0,03	100,14		
12.	0,09	0,05	0,00	46,11	53,15	0,00	0,06	0,00	0,03	0,00	0,00	0,01	0,00	99,51		
13.	0,00	0,05	0,00	46,12	53,70	0,02	0,07	0,00	0,38	0,00	0,01	0,00	0,00	100,36		
14.	0,00	0,00	0,00	45,59	53,43	0,06	0,06	0,01	0,02	0,00	0,00	0,02	0,00	99,19		rys. 4D
15.	0,00	0,08	0,00	46,56	54,00	0,01	0,07	0,00	0,31	0,00	0,02	0,00	0,00	101,06	Wesoła p.308	
16.	0,00	0,07	0,00	46,59	53,49	0,06	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,26		
17.	0,02	0,07	0,00	46,72	53,44	0,08	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	100,38		
18.	0,04	0,05	0,04	46,52	53,98	0,07	0,06	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	100,76	So- bieski p.302	rys. 4C
19.	0,12	0,06	0,00	46,66	53,24	0,05	0,08	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	100,23		rys. 4B
20.	0,04	0,04	0,00	46,61	54,06	0,09	0,11	0,00	0,05	0,00	0,21	0,00	0,00	101,20		rys. 4E
21.	0,00	0,09	0,00	46,46	53,71	0,01	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,34		rys. 4E



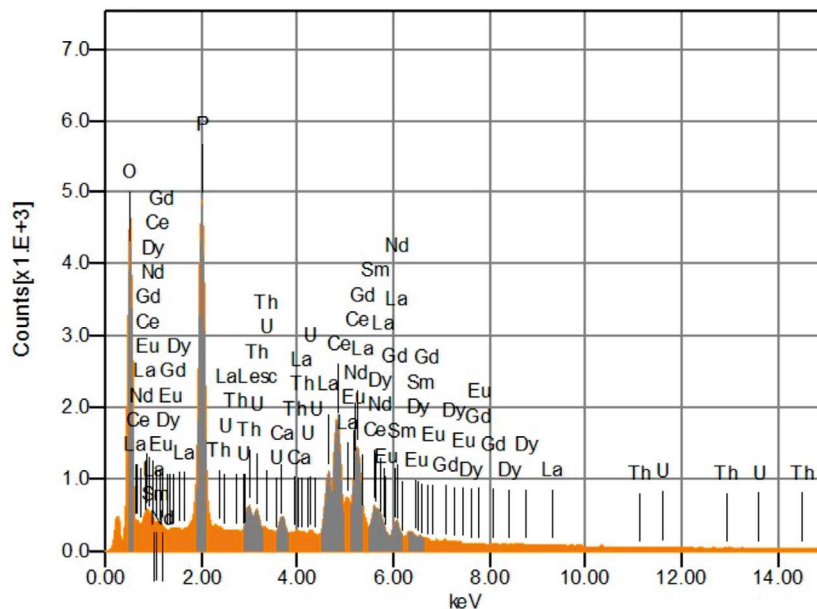
Rys. 5. Analiza EDS rutylu z kopalni Jan Kanty, pokład 301

Fig. 5. The EDS analysis of rutile from the Jan Kanty mine, seam No. 301



Rys. 6. Analiza EDS barytu z kopalni Jan Kanty, pokład 304/2

Fig. 6. The EDS analysis of barite from the Jan Kanty mine, seam No. 304/2



Rys. 7. Analiza EDS monacytu z kopalni Jan Kanty, pokład 301

Fig. 7. The EDS analysis of monacite from the Jan Kanty mine, seam No. 301

W trakcie analizy w mikroobszarze oprócz siarczków żelaza zaobserwowano również: baryt, monacyt, rutyl oraz ziarna kwarcu. Minerale te zostały oznaczone za pomocą analizy EDS. Wykresy analizy EDS dla rutylu (rys. 4H), barytu (rys. 4G) i monacytu (rys. 4F) zostały przedstawione na rysunkach 5–7.

Podsumowanie i wnioski

Siarczki – piryt i markasyt – są nieodzownymi składnikami materii mineralnej zawartej w węglu. Ponieważ są one nośnikami siarki, która uwalnia się w procesie spalania ważne jest poznanie ich form występowania i chemizmu. Wiedza ta może być wykorzystana również w procesie odsiarczania podczas przeróbki węgla.

Siarczki w węglu tworzą się już na wczesnym etapie procesu uwęglenia w środowisku redukcyjnym przy udziale bakterii, tworząc charakterystyczne skupienia rozproszone w węglu – framboidy (Sawłowicz 2000). W badanym węglu tego rodzaju formy są stosunkowo rzadkie i zostały stwierdzone zaledwie w kilku miejscach w pokładzie 304/2 w kopalni Jan Kanty.

W późniejszych etapach formowania się pokładu węgla siarczki tworzą się w pustkach – szczelinach i komórkach roślinnych. Najczęściej spotykane formy siarczków w badanych pokładach węgla to formy żyłowe, które przecinają węgiel w różnych kierunkach, zwy-

kle tworząc rozbudowane formy dendrytyczne i szkieletowe. Zdarza się, że piryt i dolomit tworzą wspólne żyły, gdzie występują w różnych proporcjach. Siarczki żelaza bardzo często tworzą również formy impregnacyjne, które nie są powiązane bezpośrednio z żyłami, a związane zwykle z miejscami występowania fuzynitu. Siarczki występują w pustkach w obrębie fuzynu wypełniając komórki i szczeliny. Siarczki w formie masywnej występują stosunkowo rzadko. W skupieniach masywnych niekiedy widoczne są kształty euhedralnych kryształów. Zdarza się, że siarczki żelaza spajają brekcję węglową w szczelinach.

Z przeprowadzonej analizy w mikroobszarze WDS wynika, że w badanych pokładach węgla substancję mineralną tworzą głównie siarczki żelaza FeS_2 . Stwierdzono również niewielkie ilości tlenku tytanu (rutyl), monacyt oraz baryt. W siarczках żelaza obserwuje się domieszki Pb, Hg, Zn, Cu, Ag, Co, Sb, Ni. W pomierzonych punktach w największych ilościach do 1,06% występuje ołów. Kadm, który jest genetycznie związany z ołowiem, został stwierdzony w jednym punkcie w ilości 0,04%. W analizowanych siarczках maksymalna zawartość rtęci w badanych punktach wynosi 0,12%, zawartość kobaltu do 0,11%, niklu do 0,21%, miedzi do 0,43%, srebra do 0,02%, złota do 0,04%, antymonu do 0,01% i arsenu 0,03%.

Siarczki żelaza są głównym nośnikiem tzw. „siarki pirytowej” w węglu, która obok siarki siarczanowej i elementarnej wchodzi w skład siarki nieorganicznej. Siarka całkowita, która jest ważnym parametrem charakteryzującym jakość węgla jest sumą siarki nieorganicznej i organicznej. Duże zróżnicowanie form występowania siarczków żelaza w analizowanych pokładach węgla ma niekorzystny wpływ na proces odsiarczania, który jest procesem mechanicznym. Szczególnie formy rozproszone w formie framboidów i drobnych żyłek, niewielkich rozmiarów formy impregnacyjne w obrębie fuzynu oraz siarczki spajające brekcję węglową będą trudne do usunięcia. Formy masywne, grube żyły oraz impregnowane fuzyny dużych rozmiarów w procesie przeróbki powinny w większości zostać łatwiej usunięte.

W procesie spalania siarczki żelaza i produkty ich rozkładu wraz z innymi składnikami mineralnymi stają się składnikami popiołów i żużli. W formie lotnej wychwytywane są przez filtry, a więc nie są zagrożeniem dla środowiska naturalnego. Utlenianie się siarczków żelaza na hałdach (Appelo i Postma 2005) może powodować zakwaszanie wód powierzchniowych i gruntowych.

Pracę wykonano w ramach badań statutowych AGH nr 11. 11. 140. 320.

LITERATURA

- Adamczyk i in. 2015 –Adamczyk, Z., Białecka, B., Moszko, J. C., Komorek, J., i Lewandowska, M. 2015. Rare Earth Elements of Orzeskie Beds of South-West Part Upper Silesian Coal Basin (Poland)/Pierwiastki Ziem Rzadkich Z Pokładów Węgla Warstw Orzeskich Południowo-Zachodniej Części Gzw (Polska). *Archives of Mining Sciences* 60(1), s. 157–172.
- Appelo C.A.J. i Postma D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2 nd edition. AA Balkema, Rotterdam, 649 s.

- Bielowicz, B. 2013. Petrographic composition of Polish lignite and its possible use in a fluidized bed gasification process. *International Journal of Coal Geology* 116, s. 236–246
- Dai i in. 2003 – Dai, S., Hou, X., Ren, D., i Tang, Y. 2003. Surface analysis of pyrite in the No. 9 coal seam, Wuda Coalfield, Inner Mongolia, China, using high-resolution time-of-flight secondary ion mass-spectrometry. *International Journal of Coal Geology* 55, s. 139–150.
- Dai i in. 2010 – Dai, S., Wang, X., Chen, W., Li, D., Chou, C.L., Zhou, Y., Zhu, C., Li, H., Zhu, X., Xing, Y., Zhang, W. i Zou, J. 2010. A high-pyrite semianthracite of Late Permian age in the Songzao Coalfield, southwestern China: mineralogical and geochemical relations with underlying mafic tuffs. *International Journal of Coal Geology* 83, s. 430–445.
- Dai i in. 2006 – Dai, S., Zeng, R., i Sun, Y. 2006. Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in a Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, Southwest China. *International Journal of Coal Geology* 66, s. 217–226.
- Dembowski, Z. 1972. Krakowska seria piaskowcowa Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Prace Instytutu Geologicznego* 61, s. 509–534.
- Diehl i in. 2012 – Diehl, S.F., Goldhaber, M.B., Koenig, A.E., Lowers, H.A., i Ruppert, L.F. 2012. Distribution of arsenic, selenium, and other trace elements in high pyrite Appalachian coals: Evidence for multiple episodes of pyrite formation. *International Journal of Coal Geology* 94, s. 238–249.
- Frankie, K.A. i Hower, J.C. 1987. Variation in pyrite size, form and microlithotype association in the Springfield (No. 9) and Herrin (No. 11) coals, western Kentucky. *International Journal of Coal Geology* 7, s. 349–364.
- Harvey, R.D. i DeMaris, P.J. 1987. Size and maceral association of pyrite in Illinois coals and their float-sink fractions. *Organic Geochemistry* 2, s. 343–349.
- Jelonek, I. i Mirkowski, Z. 2015. Petrographic and geochemical investigation of coal slurries and of the products resulting from their combustion. *International Journal of Coal Geology* 139, s. 228–236.
- Jureczka i in. 1995 – Jureczka, J., Aust, J., Buła, Z., Dopita, M., i Zdanowski, A. 1995. *Mapa geologiczna GZW (odkryta po karbon)*. Warszawa: Wyd. Kartograficzne.
- Kabata-Pendias, A., Pendias, H. 1999. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa: Wyd. PWN, 267s.
- Kolker, A. 2012. Minor element distribution in iron disulfides in coal: A geochemical review. *International Journal of Coal Geology* 94, s. 32–43.
- Kortenski, J. i Kostova, I. 1996. Occurrence and morphology of pyrite in Bulgarian coals. *International Journal of Coal Geology* 29, s. 273–292.
- Kucha, H. i Lipiarski, I. 1998. Mineralogy and geochemistry of sulphides from coal seams. Upper Silesian Coal Basin, Poland. *Mineralogica Polonica* 29(2), s. 23–40.
- Misiak J. 2006. Petrography and depositional environment of the No. 308 coal seam (Upper Silesian Coal Basin, Poland) – a new approach to maceral quantification and facies analysis. *International Journal of Coal Geology* 68, s. 117–126.
- Querol i in. 1989 – Querol, X., Chinchon, S., i Soler, A.L. 1989. Iron sulfide precipitation sequence in Albian coals from the Maestrazgo Basin, southeastern Iberian Range, northeastern Spain. *International Journal of Coal Geology* 11, s. 171–189.
- Sawłowicz, Z. 2000. Framboids: from their origin to application. *Prace mineralogiczne nr 88*. Kraków: Wyd. Oddziału Polskiej Akademii Nauk, 80 s.
- Spears i in. 1999 – Spears, D.A., Manzanares-Papayanopoulos, L.I. i Booth, C.A. 1999. The distribution and origin of trace elements in a UK coal: the importance of pyrite. *Fuel* 78, s. 1671–1677.
- Stach i in. 1975 – Stach, E., Mackowsky, M.Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., i Teichmüller, R. 1975. *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin. 428 s.
- Taylor i in. 1998 – Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., i Robert, P. 1998. *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin. 704 s.
- Turner, B.R. i Richardson, D. 2004. Geological controls on the sulphur content of coal seams in the Northumberland Coalfield, Northeast England. *International Journal of Coal Geology* 60, s. 169–196.
- Ward, C.R. 2002. Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *International Journal of Coal Geology* 50, s. 135–168.

- Weise i in. 1990 – Weise, R.G., Muir, I.J., i Fyfe, W.S. 1990. Trace-element siting in iron sulphides in Ohio coals determined by secondary ion mass spectrometry (SIMS). *International Journal of Coal Geology* 14, s. 155–174.
- Zdanowski, A. i Żakowa, H. 1995. The Carboniferous system in Poland. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego* 148, s. 1–215.

SIARCZKI W POKŁADACH WĘGLA KAMIENNEGO WARSTW ORZESKICH S.S.
SERII MUŁOWCOWEJ (WESTFAL B) WE WSCHODNIEJ CZĘŚCI GZW

Słowa kluczowe

węgiel, petrografia, siarczki żelaza, analiza WDS

Streszczenie

Z uwagi na dynamiczne zmiany klimatyczne, które częściowo spowodowane są użytkowaniem węgla, ważne jest badanie zawartości substancji szkodliwych. Niebezpieczne zanieczyszczenia powietrza, powstające podczas spalania węgla (np. As, Se, Hg, Pb, Sb), są często związane z minerałami siarczkowymi w węglu. Przedmiotem badań były siarczki, które występują w polskim węglu kamiennym. Siarczki są jedną z form występowania siarki w węglu. Przeprowadzona praca skupiła się głównie na charakterystyce form występowania siarczków w skali makroskopowej i mikroskopowej, a także analizie chemicznej w mikroobszarze. Badania były prowadzone dla pokładów 301–308 ze wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, stratygraficznie zaliczanych do najwyższej części warstw orzeskich s.s. (westfal B). Zostały opróbowane pokłady węgla w wyrobiskach podziemnych kopalń Jan Kanty, Sobieski Jaworzno III, Wesola i Ziemowit.

Siarczki żelaza (piryt, markasyt) w pokładach węgla kamiennego warstw orzeskich s.s. tworzą różnego rodzaju nagromadzenia widoczne makroskopowo. Są to formy masywne, żyłowe, gniazdowe (impregnacyjne) i rozproszone. Na podstawie obserwacji mikroskopowych wyróżniono następujące formy występowania siarczków żelaza w badanym węglu: żyłowe, masywne, szkieletowe, gniazdowe, impregnacyjne, pirit framoidalny oraz euhedralne kryształy. Najczęściej spotykane formy siarczków w badanych pokładach węgla to formy żyłowe, które przecinają węgiel w różnych kierunkach, zwykle tworząc rozbudowane formy dendrytyczne i szkieletowe. Siarczki żelaza często tworzą także formy impregnacyjne, które nie są powiązane bezpośrednio z żyłami i fuzynitem. W trakcie analizy w mikroobszarze WDS został zbadany skład chemiczny siarczków w ośmiu próbach węgla. Jak wynika z przeprowadzonej analizy w badanych pokładach występują głównie siarczki żelaza FeS₂. W siarczkach żelaza obserwuje się niewielkie domieszki Pb, Hg, Zn, Cu, Ag, Co, Sb, Ni. Tylko w pojedynczych minerałach stwierdzono domieszki As i Cd. Z domieszek w pirycie i markasycie najwyższe koncentracje ma ołów, który osiąga nawet w analizach punktowych w mikroobszarze 1,06%. W próbach znajdują się także w niewielkich ilościach: galena, tlenki tytanu (rutył), monacyt oraz baryt. Miejscami stwierdzono współwystępowanie żył z pirytem i dolomitem oraz pirytu z apatytem. Dolomit wypełnia także część komórek w fuzynicie.

**SULPHIDES IN HARD COAL SEAMS FROM THE ORZESZE BEDS S.S. OF MUDSTONE SERIES
(WESTPHALIAN B) IN THE EASTERN PART OF THE UPPER SILESIA COAL BASIN****Key words**

coal, petrography, Fe-sulfides, WDS analysis

Abstract

Due to dynamic climatic changes resulting, among others, from the use of coal, the content of harmful substances in coal is of particular importance. Dangerous air pollution resulting from the burning of coal (e.g. As, Se, Hg, Pb, Sb) is often associated with sulfide minerals in coal. The study focused on the sulphides occurring in Polish hard coal deposits. Sulfides are one of the forms of occurrence of sulfur in coal. In this paper, an emphasis has been placed on the characteristics of forms of occurrence of sulphides on both macroscopic and microscopic scale and on the chemical analysis in the micro area. The study has been conducted for the No. 301–308 seams from the eastern part of the Upper Silesian Coal Basin, stratigraphically belonging to the highest part of the Orzesze Beds *s.s.* (Westphalian B). The coal samples have been collected from the coal seams in the underground excavations of the following coal mines: Jan Kanty, Sobieski Jaworzno III, Wesola and Ziemowit hard coal mine.

Iron sulfides (pyrite, marcasite) in coal seams of the Orzesze Beds *s.s.* form various forms of macroscopically visible aggregates. These include massive, vein, pocket-like (impregnation) or dispersed forms. On the basis of microscopic observations, the following forms of occurrence of iron sulphides in the tested coal have been determined: skeletal and massive vein forms, massive pocket-like (impregnation) forms, framboidal pyrite and euhedral crystals. The most common form of sulfides in the studied coal seams are vein forms cutting across bedding, usually creating complex dendritic and skeletal forms. Iron sulfides often occur in pocket-like (impregnation) forms, not directly linked with vein forms and fusinite. The WDS analysis in the micro area has revealed the chemical composition of sulfides in eight coal samples. As follows from the analysis, the tested coal seams are dominated by FeS₂ iron sulfides. It has been shown that the iron sulfides contained small admixtures of Pb, Hg, Zn, Cu, Ag, Co Sb and Ni. The admixtures of As and Cd have been observed only in individual minerals. Lead, reaching up to 1.06%, has the highest concentration out of all admixtures in pyrite and marcasite. Small amounts of galena, titanium oxides (rutile), monazite and barite have also been found in the tested coal samples. Locally, vein forms, pyrite and dolomite were interlaying each other; the same applies to pyrite and apatite. In addition, dolomite fills part of the cells in fusinite.