



MAGDALENA KOKOWSKA-PAWŁOWSKA*

Zależność pomiędzy zawartością pierwiastków szkodliwych w litotypach węgla i ich popiołach (pokład 405, GZW)

Wprowadzenie

Pierwiastki szkodliwe w węglu występują jako główne, a także śladowe składniki minerałów oraz jako rozproszone pierwiastki w materii nieorganicznej. Natomiast jako składniki materii organicznej mogą występować w postaci m.in. związków metaloorganicznych (Lewińska-Preis i in. 2009).

Pierwiastki szkodliwe w węglu wykazują znaczną zmienność zawartości. Jako główną przyczynę tej zmienności podaje się duże powinowactwo licznych pierwiastków śladowych z substancją mineralną, której zróżnicowany udział i rodzaj decyduje często o zawartości takich pierwiastków, jak: Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Cu, Ga, Li, Mo, V, P (Winnicki 1973; Kuhl 1980; Widawska-Kuśmierska 1981; Parzenty 1995; Rózkowska i Ptak 1995; Spears i Zheng 1999; Lewinka-Preis i in. 2001; Hanak i Kokowska-Pawłowska 2006; Olkuski 2010; Bielowicz 2013).

Liczne prace poświęcono badaniom związków i zależności pomiędzy zawartością pierwiastków szkodliwych w węglu i jego popiole a zawartością i składem chemicznym tych popiołów (Kortenski i Sotriov 2002; Zhang i in. 2004; Yazdi i Shiravani 2004; Yudovich i Ketris 2005; Dai i in. 2005; Bojakowska i in. 2008).

W wyniku tych prac stwierdzono istotną korelację pomiędzy zawartością w popiole węgla Al_2O_3 i K_2O a takimi pierwiastkami jak: Ba, Be, Co, Cr, Se, Mo, Sn, Th, U.

* Dr inż., Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej, Gliwice;
e-mail: magdalena.kokowska-pawlowska@polsl.pl

Z zawartością popiołu istotną korelację wykazywały najczęściej takie pierwiastki, jak: Co, Pb, Cr, U oraz Mo, Th, Zn, charakteryzujące się niższymi wartościami współczynników korelacji. Istotną korelacją z zawartością popiołu charakteryzują się także takie pierwiastki jak: As, Sr, P, Rb, Ba, Ga, Be, Na z wyraźnie wysokimi wartościami współczynnika korelacji oraz Bi, Hf, Mn, Se, Ti i Cu przy niskich lub ujemnych wartościach współczynnika korelacji.

Pierwiastki takie, jak np. Ba, Bi, Be, Cr, Cd, Ga, Sr, Hf, P, Zn, Pb, Ni, Mn, Ag mogą rozdzielać się pomiędzy organiczne i nieorganiczne składniki (Dai i in. 2005; Lewinka-Preis i in. 2009).

Stwierdzono, że zmienna zawartość i skład substancji mineralnej w węglu przyczynia się do zróżnicowania udziału pierwiastków śladowych w litotypach. Najczęściej najwyższą zawartość pierwiastków śladowych obserwowano w węglu matowym, a niższą w węglu błyszczącym i półbłyszczącym (Hanak i Kokowska-Pawłowska 2007).

1. Cel i metodyka badań

W związku ze zróżnicowaną zawartością substancji mineralnej w poszczególnych litotypach postanowiono zbadać zależność zmienności koncentracji pierwiastków szkodliwych w litotypach i ich popiołach w węglu z pokładu 405. W badanych próbkach pierwiastki szkodliwe występują w ilościach śladowych.

Pobrano 61 próbek kawałkowych odmian petrograficznych węgla z sześciu profili pokładu 405, pochodzących z KWK Szczygłowice, KWK Knurów oraz KWK Chwałowice i KWK Jankowice, reprezentujących obszar Knurowa i Rybnika. Pokład 405 charakteryzuje się dużym rozprzestrzenieniem oraz znacznymi zasobami z których pochodzi obecnie duża część urobku w tych kopalniach. Próbkę pobierano z profili, w odległości około 1000 m, udostępnionych robotami górniczymi.

Z próbek tych wyseparowano ręcznie czyste litotypy (węgiel: błyszczący, półbłyszczący i matowy). W próbkach litotypów mikroskopowo określono ich skład petrograficzny (zawartość macerałów i minerałów). Badania te przeprowadzono w mikroskopie do światła odbitego przy użyciu imersji na wypolerowanych powierzchniach szlifów ziarnowych badanych próbek litotypów. Oznaczono także zawartość popiołu A^d zgodnie z PN-G-04512: 1980/Az1:2002.

Badania geochemiczne próbek reprezentujących wyróżnione litotypy wykonane zostały przez firmę Geoanaliza z wykorzystaniem instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej (INAA). W litotypach oznaczone zostały pierwiastki dość licznie występujące w pokładach węgla, a zdaniem wielu badaczy uważane za potencjalne zagrożenie dla środowiska tj.: Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Be, Li, V, As i Ga (Clarke 1993; Finkelman 1994, 1998; Matl i Twardowski 1996; Widawska-Kuśmierska 1981; Xu i in. 2003; Zhang i in. 2004; Pesek 2005; Goodarzi 2006; Duo-xi i Xia-chen 2010; Say-Gee i Wan 2011; Dolnickowa i in. 2012; Tian i in. 2013). Oznaczenia wykonano także na próbkach popiołów uzyskanych ze spalania badanych litotypów w temperaturze około 800°C.

Wykazano znaczną zmienność zawartości pierwiastków w litotypach wyróżnionych w pokładzie 405, którą analizowano w odniesieniu do zawartości w nich popiołu oraz udziału i składu mineralnego substancji nieorganicznej, oznaczonego podczas jakościowych i ilościowych badań mikroskopowych próbek.

W celu wykazania związku zmienności zawartości pierwiastków w litotypach z substancją organiczną bądź nieorganiczną węgla, wyliczono współczynnik ich wzbogacenia (W) w popiołach litotypów, jako stosunek zawartości pierwiastka w popiele do zawartości w litotypie.

Założono, że wartości współczynnika W są tym wyższe im wyższa jest zawartość pierwiastka związana z substancją organiczną węgla. Po spaleniu węgla pierwiastki te wykazują często wielokrotnie wyższą zawartość w popiele niż w poddanej spalaniu próbce węgla. Z danych literaturowych wynika, że do tej grupy pierwiastków zaliczają się m.in. Ba, Sr, Cr, Mo, V, Co, Cu, Ni (Goodarzi 2006). Niektóre zaś pierwiastki (As, B, Cl, Br, Hg) w czasie spalania mogą przechodzić do lotnych produktów, przez co wykazują słabszą tendencję do koncentrowania się w popiołach po spaleniu węgla.

2. Wyniki badań

2.1. Charakterystyka składu petrograficznego litotypów z pokładu 405

W pokładzie 405 występuje węgiel o strukturze drobno- i średniopasemkowej z naprzemian ułożonymi warstwami węgla: błyszczącego, półbłyszczącego i matowego.

Stwierdzono przeważający udział węgla półbłyszczącego oraz zróżnicowany i często znaczny udział węgla błyszczącego i matowego.

Próbki litotypów wykazują, odpowiednio do ich rodzaju, charakterystyczny i w pewnym zakresie zmienny skład petrograficzny (tab. 1).

Tabela 1. Wyniki analizy mikroskopowej udziału maceratów i minerałów w litotypach z pokładu 405

Table 1. The results of microscopic analysis macerals and minerals content in lithotypes from 405 coal seam

Litotyp (ilość próbek)	Składnik [% obj.]					
	witrynit od–do średnia	liptynit od–do średnia	inertynit od–do średnia	siarczki od–do	węglany od–do	minerały ilaste od–do
Węgiel błyszczący (16)	$\frac{75-89}{78}$	$\frac{4-8}{6}$	$\frac{6-12}{8}$	3–5	śl.– 2	śl.– 1
Węgiel półbłyszczący (28)	$\frac{56-68}{65}$	$\frac{10-20}{15}$	$\frac{15-23}{19}$	4–7	śl.– 4	śl.– 2
Węgiel matowy (17)	$\frac{38-49}{44}$	$\frac{17-25}{20}$	$\frac{27-38}{32}$	6–9	1–4	śl.– 2

Węgiel błyszczący (16 próbek) wykazuje przeważający udział wityryny (75–89%) oraz stosunkowo niską zawartość inertyny (6–12%) i liptyny (4–8%). Skład ten wskazuje (w uproszczeniu), że litotyp ten tworzył się w paleotorfowisku o dość stabilnych warunkach facjalnych. Mogły jednakże występować okresy podwyższonego lub obniżonego poziomu wód, w których tworzyły się cienkie laminki węgla wzbogacone w liptynit lub inertynit. Udział substancji mineralnej jest niski (5–8%), przy najwyższym udziale siarczków.

Węgiel półbłyszczący (28 próbek), charakteryzuje się niższą zawartością wityryny (56–68%) oraz wyższą zawartością inertyny (15–23%) i liptyny (10–20%) niż w węglu błyszczącym. Zróżnicowana w tym litotypie zawartość inertyny (głównie semifuzynit i fuzynit), wskazuje że w rejonie występowania pokładu 405 warunki facjalne w paleotorfowisku w stadium biochemicznym tworzenia się litotypu były zmienne, od suchych do bardziej wilgotnych.

Zawartość substancji mineralnej waha się od 5 do 11%. Najwyższy udział wykazały tu siarczki, mniejszy węglany i najmniejszy minerały ilaste.

Węgiel matowy (17 próbek) – w porównaniu z półbłyszczącym – wykazuje znaczną zawartość liptyny (17–25%) i inertyny (27–38%) oraz wyraźnie niższą zawartość wityryny (38–49%).

Skład petrograficzny próbek węgla matowego, a szczególnie znacznie zróżnicowana zawartość inertyny i wityryny, wskazuje na występowanie w paleotorfowisku pokładu 405 zmiennych warunków facjalnych podczas akumulacji i pierwszych przemian wyjściowego materiału roślinnego dla tego litotypu.

Udział substancji mineralnej w tym węglu jest dość wysoki (9–15%) przy najwyższym udziale siarczków.

2.2. Zmienność udziału pierwiastków śladowych w litotypach i ich popiołach

W próbkach litotypów z pokładu 405 i ich popiołach oznaczone pierwiastki śladowe (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Be, Li, V, As, Ga) wykazały w różnym stopniu zmienną koncentrację.

We wszystkich wydzielonych litotypach najwyższe zawartości wykazały pierwiastki Ba i Mn. Pozostałe oznaczone pierwiastki ze względu na średni udział w litotypach można uszeregować w następującej kolejności: Zn < Pb < V < Cu < Ni < Cr < Ga < Co < Be < Li < As < Cd (tab. 2 i 3). Podobną tendencję udziału pierwiastków obserwowano w popiołach litotypów.

Dosyć wyraźna jest także zmienność wartości współczynników wzbogacenia. Najwyższymi wartościami tych współczynników (od 5 do 7) charakteryzują się pierwiastki, takie jak: Cr, Be, Cd i Cu, natomiast pozostałe pierwiastki wykazują niższe wartości (od ok. 2 do ok. 3). Najwyższe wartości współczynników wzbogacenia przypadają na pierwiastki, których średni udział był dość niski w litotypach. Wyjątek stanowi Cu, której średnia zawartość w litotypie była wysoka w porównaniu z innymi pierwiastkami śladowymi (tab. 2 i 3).

Tabela 2. Udział pierwiastków śladowych w litotypach i ich popiołach oraz współczynnik wzbogacenia z pokładu 405 rejon Knurowa (KWK Szezygłowiec, KWK Knurów, poz. 600)

Table 2. The trace elements content in the lithotypes and their ashes and coefficient of enrichment in the ashes from the 405 coal seam of Knurów area (Szezygłowiec Coal Mine, Knurów Coal Mine, 600 level)

Litotyp	od-do śr.	Ba [ppm]	Cd [ppm]	Co [ppm]	As [ppm]	Cr [ppm]	Ni [ppm]	Ga [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Mn [ppm]	Be [ppm]	Li [ppm]	V [ppm]	Ad [%am/m]
Węgiel blyszący	L	99–136 124,2	0,5–0,8 0,6	5–13 8,2	0,5–2,7 1,7	6–12 8,8	7–13 10,7	4–11 8,4	14–24 16,7	16–37 27,6	31–47 41,1	53–88 74,1	3,2–7,3 4,7	0,4–2,0 1,5	8–26 20,0	5,7–8,8 7,8
	P	289–456 379,0	2,6–5,4 4,1	14–25 18,7	2–9 5,3	53–76 64,2	29–46 38,1	11–36 26,6	87–145 110,3	48–112 84,6	101–141 125,7	168–283 237,9	22–49 33,2	1,2–5,7 4,6	31–91 71,2	
	W	2,9–3,3 3,1	5,2–8,8 6,8	1,9–2,8 2,3	2,4–4,0 3,2	6,3–8,8 7,4	3,3–4,1 3,6	2,7–4,0 3,1	6,0–7,4 6,6	3,0–3,7 3,1	2,8–3,4 3,1	3,0–3,6 3,2	6,7–7,7 7,1	2,4–4,0 3,1	3,3–3,9 3,6	
Węgiel pół- blyszący	L	132–190 164,5	0,3–0,6 0,4	7–16 10,4	0,6–3,7 2,0	6–13 9,5	12–17 14,5	6–14 10,4	8–17 13,4	22–45 33,4	39–55 48,5	55–121 88,9	2,4–6,6 4,5	0,6–3,9 1,8	14–41 25,3	9,2–13,6 11,6
	P	369–600 488,5	1,8–3,8 2,6	17–36 26,8	2–13 6,8	47–74 62,0	33–48 41,6	16–39 28,2	51–99 78,5	76–130 104,6	130–177 156,6	164–336 236,2	18–40 29,9	2,3–7,0 4,6	41–120 82,1	
	W	2,6–3,5 3,0	5,2–7,3 6,1	2,3–3,0 2,6	2,9–4,2 3,5	6,0–7,8 6,6	2,7–3,3 2,9	2,2–3,3 2,7	5,1–6,7 5,9	2,8–3,7 3,2	2,7–3,6 3,2	2,2–4,4 2,7	5,3–8,3 6,9	1,8–3,5 2,7	2,7–5,0 3,3	
Węgiel matowy	L	166–281 220,9	0,2–0,6 0,4	5–17 9,8	1,0–4,5 2,3	5–10 8,4	13–21 15,4	7–16 9,8	7–18 14,1	37–51 42,1	45–71 58,2	98–132 114,9	2,8–6,0 4,3	1,1–4,0 2,2	18–52 31,2	14,4–18,2 16,2
	P	487–663 561,9	1,1–3,1 2,4	18–42 29,8	3–13 7,6	38–66 55,3	31–55 40,9	18–40 29,0	46–115 84,7	110–142 124,8	141–195 168,3	187–412 296,3	17–36 24,7	3,0–7,3 4,7	61–122 89,1	
	W	2,3–2,9 2,6	5,3–6,3 5,7	2,5–3,4 3,1	2,9–3,8 3,3	5,7–9,2 6,7	2,1–3,4 2,7	2,4–3,7 3,0	5,2–6,6 6,1	2,8–3,2 3,0	2,7–3,2 2,9	2,1–3,1 2,6	5,1–6,5 5,7	1,8–3,2 2,3	2,2–3,5 2,9	

L – zawartość pierwiastków śladowych w litotypie, P – zawartość pierwiastków śladowych w popiele, W – współczynnik wzbogacenia wyliczony ze stosunku P/L

Tabela 3. Udział pierwiastków śladowych w litotypach i ich popiołach oraz współczynnik wzbogacenia z pokładu 405 rejon Rybnika (KWK Chwałowice, KWK Jankowice, poz. 600)

Table 3. The trace elements content in the lithotypes and their ashes and coefficient of enrichment in the ashes from the 405 coal seam of Rybnik area (Chwałowice Coal Mine, Jankowice Coal Mine, 600 level)

Litotyp	od-do śr.	Ba [ppm]	Cd [ppm]	Co [ppm]	As [ppm]	Cr [ppm]	Ni [ppm]	Ga [ppm]	Cu [ppm]	Pb [ppm]	Zn [ppm]	Mn [ppm]	Be [ppm]	Li [ppm]	V [ppm]	Ad [%m/m]
Węgiel błyszczący	L	87-154 116,6	0,4-0,7 0,6	6-13 8,9	0,7-2,7 1,7	6-13 10,1	9-14 11,0	5-12 8,1	13-22 16,9	18-40 29,1	32-49 38,1	54-91 71,6	2,5-7,0 4,5	1,0-2,4 1,7	11-28 19,9	6,5-9,1 7,5
	P	251-462 356,0	2,2-5,7 4,0	12-28 18,7	2-9 5,0	48-78 65,1	28-49 37,1	15-37 27,6	92-131 111,7	69-118 94,7	97-142 120,6	186-294 237,9	17-46 31,0	3,3-6,2 4,6	40-99 68,1	
	W	2,9-3,3 3,0	5,5-8,1 6,8	1,7-3,0 2,1	2,0-3,3 3,0	6,0-8,0 6,5	2,8-4,0 3,4	3,0-3,9 3,4	6,0-7,6 6,7	3,0-3,8 3,3	2,9-3,5 3,2	3,0-4,1 3,2	6,6-7,5 7,0	2,1-3,3 2,8	3,2-3,6 3,4	
Węgiel pół- błyszczący	L	141-188 171,1	0,2-0,5 0,4	8-15 11,3	0,7-3,6 2,1	7-13 9,5	10-18 13,9	7-12 10,3	10-18 14,9	27-43 33,7	41-55 48,7	61-120 87,3	2,6-6,6 4,3	0,5-3,1 1,9	12-42 23,3	9,4-13,2 11,8
	P	397-520 492,2	1,5-3,5 2,5	17-34 26,1	2-11 6,4	50-78 63,2	30-48 38,6	21-39 29,4	61-90 81,0	94-128 109,5	132-180 160,3	158-374 233,5	17-41 29,3	1,9-7,6 4,5	41-118 76,1	
	W	2,7-3,2 2,9	5,0-7,8 6,7	2,1-3,1 2,4	2,5-3,9 3,1	6,0-7,4 6,7	2,6-3,2 2,8	2,3-3,2 2,9	5,1-6,2 5,5	3,0-3,6 3,3	2,9-3,6 3,3	2,2-3,3 2,6	6,2-8,6 7,0	2,0-3,8 2,6	2,7-3,7 3,3	
Węgiel matowy	L	168-221 195,3	0,2-0,5 0,4	6-15 10,7	1,1-4,2 2,6	5-11 8,6	12-17 15,7	8-15 11,3	8-17 13,0	35-56 43,9	56-69 61,1	89-131 109,7	2,2-4,8 3,8	0,9-2,8 1,9	22-48 33,9	14,5-17,4 16,2
	P	478-567 533,3	1,2-2,9 2,0	25-39 30,3	3-11 7,1	48-68 56,0	35-50 41,9	21-41 33,0	51-105 79,7	116-172 134,1	141-186 165,6	240-374 321,1	15-27 22,4	3,5-6,0 4,8	62-115 85,7	
	W	2,5-2,9 2,7	5,0-6,0 5,5	2,5-3,8 2,9	2,3-3,1 2,8	5,9-7,6 6,7	2,5-3,1 2,9	2,6-3,5 2,9	5,4-6,7 6,2	2,7-3,3 3,1	2,5-2,8 2,7	2,7-3,1 2,9	5,4-6,8 6,0	2,1-3,9 2,7	2,3-3,1 2,6	

L – zawartość pierwiastków śladowych w litotypie, P – zawartość pierwiastków śladowych w popiele, W – współczynnik wzbogacenia wyliczony ze stosunku P/L

Przeważnie niskimi wartościami współczynnika wzbogacenia charakteryzują się natomiast: Co, Li i Mn, Zn.

Zawartość Ba i Mn, pomimo najwyższego udziału, w obrębie każdego litotypu jest dość znacznie zróżnicowana, jednak z tendencją wyższego udziału w węglu matowym lub półbłyszczącym niż w błyszczącym. Szczególnie zwraca uwagę podwyższona zawartość Ba w litotypie węgla matowego z obszarów kopalń KWK Szczygłowice i Knurów. Wyznaczone niskie wartości współczynników wzbogacenia (od 2,6 do 3,2) popiołów litotypów w Ba i Mn wykazują znaczne powinowactwo tych pierwiastków z substancją mineralną (tab. 2 i 3).

Pierwiastek bar głównie związany jest z minerałami ilastymi i siarczkami żelaza, natomiast Mn głównie z węglanami (Polański 1988).

Związek z nieorganiczną substancją węgla wykazują Ba i Mn, co udowodnił Xu i in. (2003). Jednakże nie jest wykluczone znaczne powinowactwo Mn do substancji organicznej węgla, co sugerują badania jego zawartości w węglu i popiele z pokładu 630 warstw porębskich (Hanak i Kokowska-Pawłowska 2006).

Wysoka zawartość Mn jest m.in. charakterystyczna dla popiołów kory i igieł sosny oraz dla paproci i mchów (Polański 1988).

We wszystkich próbkach litotypów i ich popiołach najniższą i słabo zróżnicowaną zawartość wykazuje Cd, Be, Li, a także As. Spośród badanych litotypów węgiel błyszczący wykazuje nieznacznie wyższe zawartości Cd i Be. Natomiast w węglu matowym, w porównaniu z błyszczącym i półbłyszczącym, podwyższone zawartości wykazały pierwiastki Li i As.

Pierwiastki te charakteryzują się maksymalnymi wartościami współczynników wzbogacenia w popiołach (do 8,8 dla Cd i do 7,7 dla Be), co wskazuje, że są związane głównie z substancją organiczną. Według Dolinickowej i in. (2012) Be może jednak wykazywać różne powinowactwo z substancją nieorganiczną i organiczną i może rozdzielać się pomiędzy organiczne (30%) i nieorganiczne części (70%). Natomiast Winnicki (1973) wykazał, że pierwiastek Be może w przeważającej ilości być związany z substancją organiczną węgla.

Dla popiołów pozostałych litotypów wartości współczynników wzbogacenia również były znaczne (tab. 2 i 3).

Sposób występowania Cd w węglu również nie jest jednoznacznie określony. Według Lee (1983) i Pempkowiak (1989) jest on składnikiem labilnym związków organiczno-mineralnych, a zdaniem Parzenta (1995) może być związany z minerałami ilastymi i siarczkami. Niektórzy badacze wiążą go jednak głównie z substancją organiczną (Lewińska-Preis i in. 2009). Podwyższoną koncentrację Cd stwierdzono w węglu błyszczącym.

Wartości współczynników wzbogacenia popiołów w Li i As są niskie i wskazują raczej na występowanie z substancją mineralną. Pierwiastki te mogą być związane z minerałami ilastymi, a w przypadku As także z siarczkami i fosforanami (Xu i in. 2003).

Można też zaobserwować pewną zależność we współwystępowaniu między As i Co, polegającą na podobnej zmienności ich udziału w litotypach węgla.

Pierwiastek Co wykazuje stosunkowo niski udział – od kilku do kilkudziesięciu ppm – w próbkach litotypów (do 17 ppm) i ich popiołach (do 42 ppm). Pierwiastek ten podobnie jak As związany jest z częścią mineralną węgla o czym mogą świadczyć niskie wartości współczynników wzbogacenia (od 1,7 do 3,8).

Podobnie niskie zawartości, na poziomie kilku i sporadycznie kilkunastu ppm, charakterystyczne są dla pierwiastków: Ni, Ga i Cr. Pierwiastki Ga i Ni wykazują tendencję wyższej koncentracji w litotypie węgla matowego bądź półbłyszczącego, zaś Cr charakteryzuje się wyższą koncentracją w litotypie błyszczącym i półbłyszczącym. Wartości współczynnika wzbogacenia (W) w popiołach litotypów w przypadku Ni i Ga są niskie i dość podobne (od 2,2 do 4,0), wskazujące na związek z substancją mineralną. W przypadku Cr wysokie wartości współczynnika wzbogacenia (do 9,2) sugerują, że związany jest on głównie ze składnikami organicznymi węgla. Podobne zależności przedstawili w swoim artykule Lewińska-Preis i in. (2009). Oznaczony pierwiastek Cr dla pokładów warstw porębskich wykazał w nich silniejszą zależność z substancją mineralną (Hanak i Kokowska-Pawłowska 2006).

Wyraźnie zróżnicowaną zawartość w zakresie od kilku do kilkudziesięciu ppm wykazuje pierwiastek Cu. Jego udział zazwyczaj jest najwyższy w litotypie i popiele węgla błyszczącego, który wykazuje najwyższe wartości współczynnika wzbogacenia (do 7,4). Niższe wartości współczynników wzbogacenia w ten pierwiastek stwierdzono w popiele węgla matowego i półbłyszczącego. W obrębie tych samych litotypów wykazano słabe zróżnicowanie koncentracji Cu.

Wartości współczynników wzbogacenia wskazują na duże powinowactwo Cu z substancją organiczną.

Pierwiastki Zn i Pb charakteryzują się wyraźnie wyższą koncentracją w węglu matowym niż w błyszczącym i półbłyszczącym. Wysoki udział siarczków w substancji mineralnej węgla matowego i jednocześnie niskie wartości współczynnika wzbogacenia popiołu (W) w pierwiastki Zn i Pb, świadczą o ich występowaniu głównie z substancją mineralną. Genetycznie związane są z substancją mineralną pochodzenia syngenetyczno-konkretyjnego lub epigenetycznego-infiltracyjnego (Judowicz i in. 1985).

Z substancją mineralną występuje głównie także pierwiastek V, którego najwyższą koncentrację stwierdzono w węglu matowym przy dość niskim współczynniku wzbogacenia w popiele (3,5) tego litotypu. Może on być związany z minerałami ilastymi (Xu i in. 2003).

Podsumowując uzyskane dane można stwierdzić, że udziały takich pierwiastków, jak: Ba, Mn, Ni, Zn, Pb, Li, As są zawsze najwyższe w węglu matowym, rzadziej w węglu półbłyszczącym (Co, Ga), a najniższe w węglu błyszczącym. Natomiast najwyższe zawartości pierwiastków: Cd, Cr, Cu i Be wykazuje węgiel błyszczący.

Opisane zróżnicowanie udziału poszczególnych pierwiastków w badanych próbkach węgla zależnie od rodzaju litotypu zostało zauważone także we wcześniejszych pracach Hanak i Kokowskiej-Pawłowskiej (Hanak i in. 2005; Hanak i Kokowska-Pawłowska 2006).

2.3. Zależność korelacyjna zmienności koncentracji pierwiastków śladowych od zawartości popiołu w litotypach

Zależność udziału oznaczonych pierwiastków śladowych od zawartości popiołu w poszczególnych wyróżnionych litotypach węgla charakteryzują wykresy i wartości współczynnika korelacji zestawione na wybranych wykresach (rys. 1, 2, 3). Przedstawione korelacje wykazały współczynnik ufności $p < 0,05$.

Z uwagi na dosyć słabo zróżnicowane zawartości tak popiołu jak i pierwiastków śladowych lateralnie w obrębie tego samego litotypu, współczynniki korelacji obliczono uwzględniając wyniki oznaczeń pierwiastków w całej populacji próbek z obu rejonów badawczych.

Istotną dodatnią korelację z popiołem, niezależnie od rodzaju litotypu, wykazały pierwiastki związane bardziej z substancją mineralną, charakteryzujące się niskimi wskaźnikami wzbogacenia (W) w popiele.

Natomiast istotną ujemną korelację z popiołem charakteryzowały się pierwiastki związane z substancją organiczną, tj. Cd, Cr, Be i Cu o wyższych wartościach wskaźników wzbogacenia W.

Może to świadczyć, że pierwiastki śladowe w badanych węglach w przeważającej części są związane z substancją mineralną niż z jego składnikami organicznymi. Wyliczone istotne dodatnie, przeważnie wysokie wartości współczynników korelacji (r) pomiędzy zawartościami popiołu i pierwiastków śladowych w próbkach litotypów z obydwóch rejonów badawczych, może dowodzić, że większy związek z substancją mineralną jest charakterystyczny dla węgla z pokładu 405.

W węglu błyszczącym istotne, najwyższe wartości współczynnika korelacji pierwiastków z zawartością popiołu (r od 0,80 do 0,97) stwierdzono w przypadku pierwiastków: V, As, Ni, Ga, Pb i Zn, natomiast najniższe korelacje (r od 0,72–0,78) przypadały na Ba, Mn i Li.

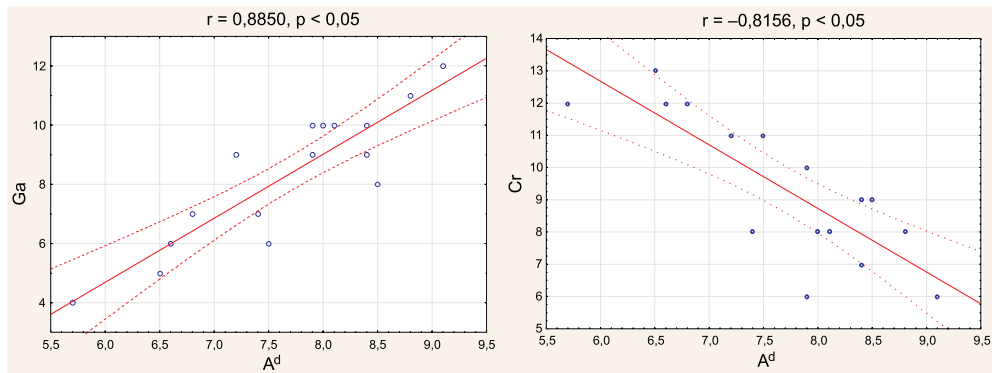
W węglu półbłyszczącym istotnymi, najwyższymi wartościami współczynników korelacji pierwiastków z zawartością popiołu (r od 0,80 do 0,90) charakteryzowały się: Li, Co, Ga, Pb i As natomiast niższymi (r od 0,75–0,77) Ni i V, a najniższymi (r od 0,58–0,67): Ba, Mn i Zn.

W węglu matowym istotna najwyższa wartość współczynnika korelacji pierwiastków z zawartością popiołu (r od 0,87 do 0,93) przypadała na: Co, As, V i Zn, natomiast niższa (r od 0,71–0,79) na: Ni, Ga, Pb, Mn i Li, a najniższa (r od 0,59) na: Ba.

Pozostałe istotne ujemne korelacje popiołu z Cd, Cr, Cu i Be można przyjąć za wskaźnik wysokiego powinowactwa do substancji organicznej (Lee 1983; Pempkowiak 1989).

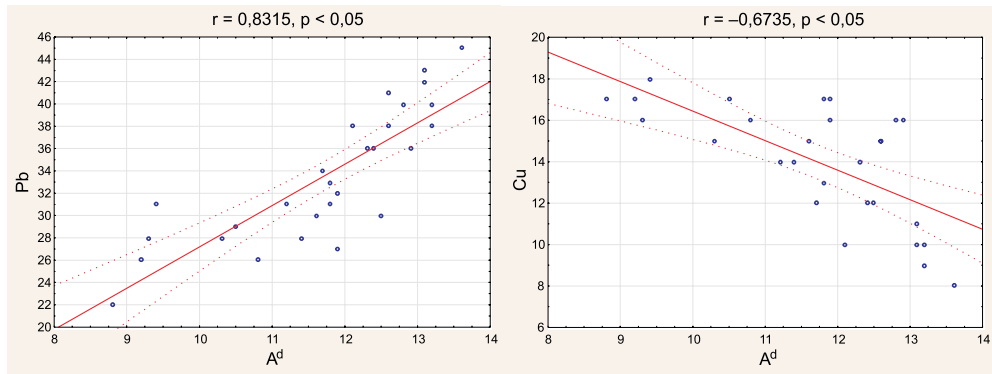
Dodatkowo przeprowadzona została korelacja pomiędzy koncentracją pierwiastków śladowych w węglu, w zależności od rodzaju litotypu. Korelację tę przedstawiono na wybranych wykresach, biorąc pod uwagę współczynnik ufności $p < 0,05$ (rys. 4).

W litotypach węgla błyszczącego oznaczone pierwiastki w większości wykazały między sobą istotnie wyraźne dodatnie i dość wysokie korelacje.



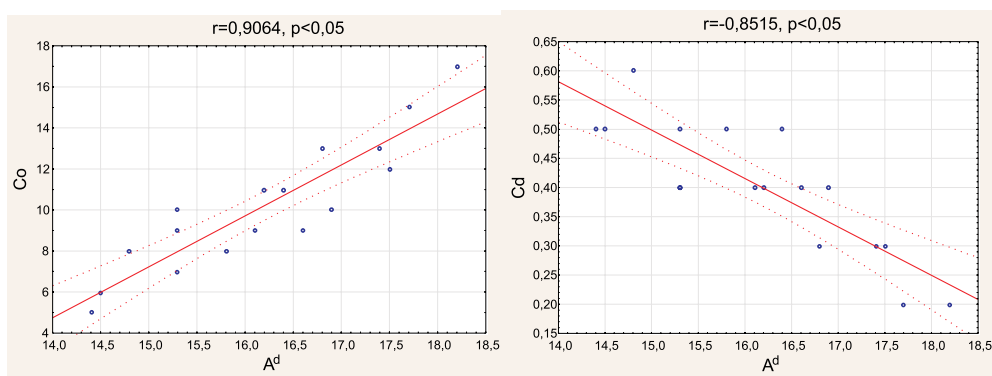
Rys. 1. Korelacja pomiędzy udziałem pierwiastków śladowych (Ga, Cr) i zawartością popiołu (A^d)

Fig. 1. Correlation between trace elements content (Ga, Cr) and ash content (A^d)



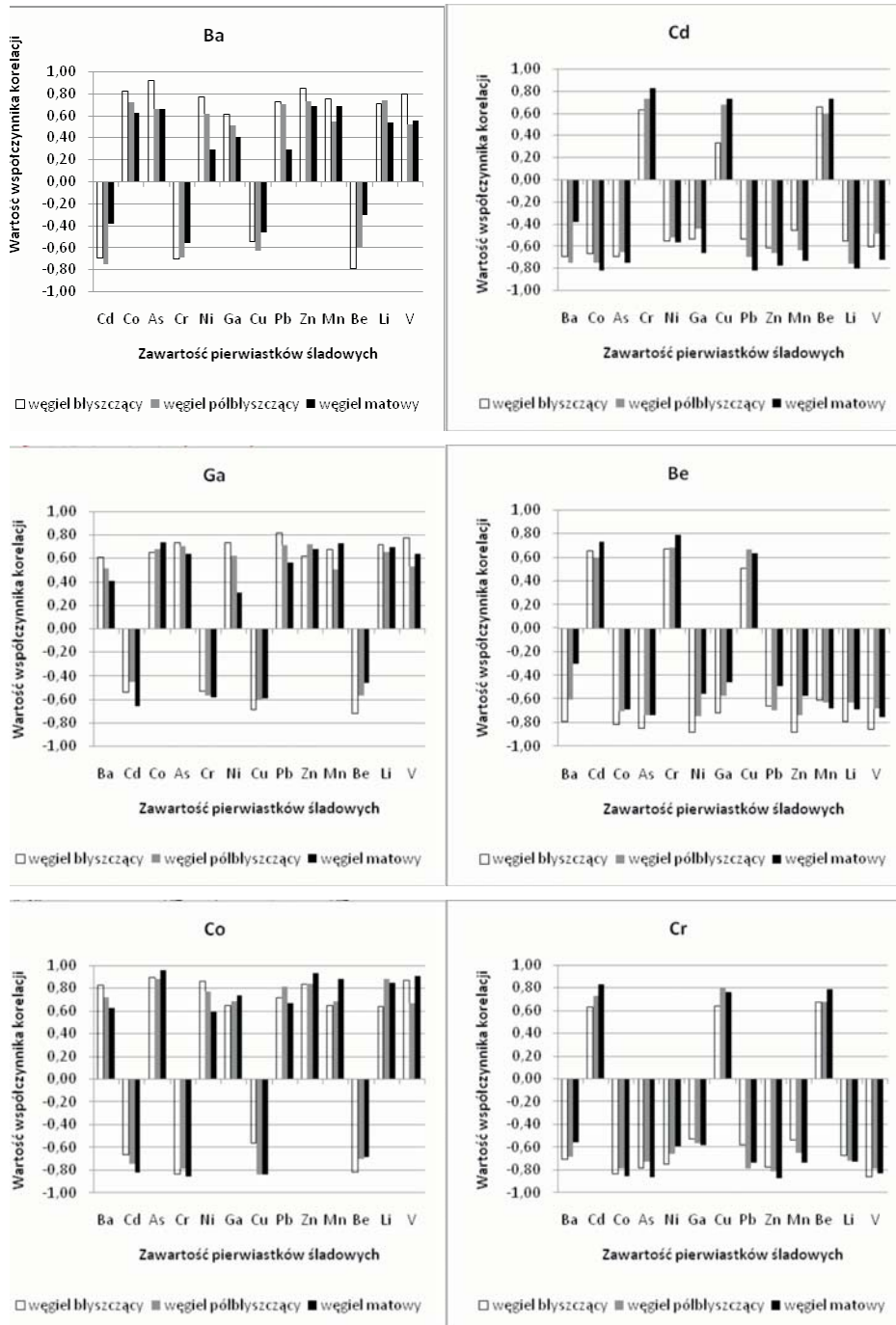
Rys. 2. Korelacja pomiędzy udziałem pierwiastków śladowych (Pb, Cu) i zawartością popiołu (A^d)

Fig. 2. Correlation between trace elements content (Pb, Cu) and ash content (A^d)



Rys. 3. Korelacja pomiędzy udziałem pierwiastków śladowych (Co, Cd) i zawartością popiołu (A^d)

Fig. 3. Correlation between trace elements content (Co, Cd) and ash content (A^d)



Rys. 4. Korelacja pomiędzy zawartością pierwiastków śladowych w wyróżnionych litotypach

Fig. 4. Correlation between the trace elements content in the lithotypes

Można było zauważyć, że pierwiastki o niższym współczynniku wzbogacenia (Ba, Co, As, Ni, Ga, Pb, Zn, Mn, Li, V) korelowały bardzo dobrze między sobą. Natomiast korelacja tych pierwiastków z pierwiastkami o wyższym współczynniku wzbogacenia tj.: Cd, Cr, Cu i Be była ujemna. Jednakże pierwiastki związane z substancją organiczną zdecydowanie korelowały między sobą.

W litotypach węgla półbłyszczącego, a także matowego, mimo iż współczynniki korelacji w niektórych przypadkach były nieco niższe, tendencja zależności korelacyjnej pomiędzy pierwiastkami była podobna jak w przypadku litotypu węgla błyszczącego.

Pierwiastki, takie jak: Ba, Ga i Ni przeważnie wyróżniały się istotnymi najwyższymi wartościami korelacji w litotypie błyszczącym, Pb w półbłyszczącym, a Cd, Cr, Cu i Be w matowym.

Nie stwierdzono natomiast, by któryś z pierwiastków wykazał istotną korelację z innymi pierwiastkami wyłącznie np. dodatnią w jednym litotypie, a ujemną w innym litotypie. Potwierdza to wykazane związki części pierwiastków głównie z substancją nieorganiczną (dodatnie korelacje z popiołem we wszystkich litotypach) i części pierwiastków głównie z substancją organiczną (ujemna korelacja z popiołem).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały znaczne zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w litotypach węgla.

Pierwiastki, takie jak: Ba, Mn, Li, As, Co, Ga, Ni, Pb i Zn charakteryzowały się dużym powinowactwem do substancji mineralnej (niski współczynnik wzbogacenia w popiele), a tym samym maksymalną koncentracją w litotypach silnie zmineralizowanych – węgiel matowy bądź półbłyszczący.

Nieliczne pierwiastki: Cr, Be, Cd i Cu wykazały duże powinowactwo do substancji organicznej węgla (wysoki współczynnik wzbogacenia w popiele) i tendencję do maksymalnej koncentracji w litotypie błyszczącym.

Na podstawie wyznaczonych wartości współczynnika korelacji stwierdzono, że najlepiej w litotypie błyszczącym z popiołem istotną korelację wykazały takie pierwiastki, jak: V, As, Ni, Ga, Pb i Zn, w litotypie półbłyszczącym: Li, Co, Ga, Pb i As, a w litotypie matowym: Co, As, V i Zn.

Wyniki badań wartości współczynników wzbogacenia w pierwiastki śladowe popiołów litotypów wraz z wynikami badań wzajemnej korelacji pierwiastków z popiołem litotypów zgodnie wskazują, czy pierwiastek w węglu powiązany jest głównie z substancją mineralną czy organiczną. Jednakże, konieczne jest potwierdzenie tej zależności poprzez kontynuację badań w szerszym zakresie, umożliwiającym poznanie składu pierwiastków śladowych w głównych minerałach substancji nieorganicznej i w litotypach węgla.

LITERATURA

- Bielowicz, B. 2013. Występowanie wybranych pierwiastków szkodliwych w polskim węglu brunatnym. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29 (3). IGSMiE PAN, Kraków, s. 47–59.
- Bojakowska i in. 2008 – Bojakowska, I., Lech, D. i Wołkowicz, S. 2008. Uran i tor w węglach kamiennych i brunatnych ze złóż polskich. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 24(2). IGSMiE PAN, Kraków, s. 53–82.
- Clarke, L.B. 1993. The fate of trace elements during coal combustion and gasification: an overview. *Fuel* 72, Issue 6, p. 731–736.
- Dai i in. 2005 – Dai, S., Ren, D., Tang, Y., Yue, M. i Hao, L. 2005. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Province, China. *International Journal of Coal Geology* 61, p. 119–137.
- Dolnickova i in. 2012 – Dolnickova, D., Drozdova, J., Raclavsky, K. i Juchelkova, D. 2012. Geochemistry of trace elements in fly ashes from lignite fired power station. *Journal of the Polish Mineral Engineering Society*, p. 59–68.
- Duo-xi, Y. i Xia-chen, Z. 2010. *The transformation and concentration of environmental hazardous trace elements during coal combustion* 16, Issue 1, p. 74–77.
- Finkelman, R.B. 1994. Modes of occurrence of potentially hazardous elements in coal: levels of confidence. *Fuel Processing Technology* 39, Issues 1–3, p. 21–34.
- Finkelman, R.B. 1998. Trace elements in coal. *Environmental and Health Significance. U.S. Geological Survey*.
- Goodarzi, F. 2006. Characteristic and composition of fly ashes from Canadian coal-fired power plants. *Fuel* 85, p. 1418–1427.
- Hanak i in. 2005 – Hanak, B., Kokowska-Pawłowska, M. i Zajusz-Zubek, E. 2005. Zmienność zawartości pierwiastków śladowych i podrzędnych w litotypach węgla i ich popiołach z wybranych pokładów warstw porębskich. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej* nr 1696, seria Górnictwo, z. 268, s. 67–76.
- Hanak, B. i Kokowska-Pawłowska, M. 2006. Zmienność zawartości pierwiastków śladowych w litotypach węgla i ich popiołach na tle profilów pokładu 630 (GZW). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 22(3), Kraków, s. 68–77.
- Hanak, B. i Kokowska-Pawłowska, M. 2007. Wpływ substancji mineralnej na zawartość wybranych pierwiastków śladowych w litotypach węgla z pokładu 308 (KWK Ziemowit). *Kwartalnik, seria Górnictwo i Geologia*, z. 3, t. 2, Gliwice, s. 31–41.
- Judowicz i in. 1985 – Judowicz, J.E., Ketris, M.P. i Mierc, A.W. 1985. *Elementy – primiesi w iskopajemych ugielach*. Wyd. 1. Izdat. Nauka Leningrad, 18.
- Kortenski, J. i Sotriov, A. 2002. Trace and major element content and distribution in Neogene lignite from the Sofia Basin, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology* 52, p. 63–82.
- Kuhl, J. 1980. Substancja mineralna w węglu. *Przegląd Górniczy* 2, s. 61–66.
- Lee, J. 1983. Complexation analysis of fresh waters by equilibrium diafiltration. *Water Res.*
- Lewińska-Preis i in. 2001 – Lewińska-Preis, L., Biedroń, J. i Fabiańska, M. 2001. Geochemiczna ocena rozkładu stężeń pierwiastków śladowych we frakcjach węgla kamiennego poddanego procesowi bioodsiarczania. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*. Seria: Górnictwo, z. 24.
- Lewińska-Preis i in. 2009 – Lewińska-Preis, L., Fabiańska, M.J., Cmiel, S. i Kita, A. 2009. Geochemical distribution of trace elements in Kaffioyra and Longyearbyen coals, Spitsbergen, Norway. *International Journal of Coal Geology* 80, s. 211–223.
- Matl, K. i Twardowski, K. 1996. *Rozkład własności fizykochemicznych i technologicznych węgla brunatnego z uwzględnieniem domieszek szkodliwych dla środowiska w południowo-zachodniej części Niżu Polskiego (pokład łużycki II)*. Wyd. CPPGSMiE. Kraków.
- Olkuski i in. 2010 – Olkuski, T., Ozga-Błaszke, U. i Stala-Szlugaj, K. 2010. Występowanie fosforu w węglu kamiennym. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 26(1), IGSMiE PAN, Kraków, s. 23–35.
- Parzenty, H. 1995. Wpływ nieorganicznej substancji mineralnej na zawartość niektórych pierwiastków śladowych w węglu Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego* nr 1460, Katowice.

- Pempkowiak, J. 1989. *Rozmieszczenie, pochodzenie i własności kwasów humusowych w morzu Bałtyckim*. Inst. Oceanol. PAN, Wyd. Ossolineum. Wrocław, 1989.
- Pesek i in. 2005 – Pesek, J., Benecko, V., Sykorova, I., Vasicek, M., Michna, O. i Martinek, K. 2005. Some trace elements in coal of the Czech Republic, environment and health protection implications. *Central European Journal of Public Health* 10, p. 153–158.
- Polański, A. 1988. *Podstawy Geochemii*. Wyd. Geol. Warszawa.
- Różkowska, A. i Ptak, B. 1995. Pierwiastki podrzędne i śladowe w górnośląskich węglach kamiennych. *Przegląd Geologiczny* vol. 43, nr 6, s. 478–481.
- Say-Gee, S. i Wan, H.A. 2011. Concentration and association of minor and trace elements in Mukah coal from Sarawak, Malaysia, with emphasis on the potentially hazardous trace elements. *International Journal of Coal Geology* 88, Issue 4, p. 179–193.
- Spears, D. i Zheng, Y. 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK coals. *International Journal of Coal Geology* 38, p. 161–179.
- Tian i in. 2013 – Tian, H.Z., Lu, L., Hao, J.M., Gao, J.J., Cheng, K., Liu, K.Y., Qiu, P.P. i Zhu, C.Y. 2013. Review of key hazardous trace elements in Chinese coals: Abundance, Occurrence, Behaviour during Coal Combustion and their Environmental Impact. *Energy Fuels* 27, p. 601–614.
- Widawska-Kuśmierska, J. 1981. Występowanie pierwiastków śladowych w polskich węglach kamiennych. *Przegląd Górniczy*, nr 7–8, s. 455–459.
- Winnicki, J. 1973. 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.
- Xu i in. 2003 – Xu, R., Yan, R., Zheng, C. i Qiao, Y. 2003. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Processing Technology* 85, p. 215–237.
- Yazdi, M. i Shiravani, A. E. 2004. Geochemical properties of coals in the Lushan coalfield of Iran. *International Journal of Coal Geology* 60, p. 73–79.
- Yudovich, Y.E. i Ketris, M. P. 2005. Arsenic in coal: a review. *International Journal of Coal Geology* 61, p. 141–196.
- Zhang i in. 2004 – Zhang, J., Ren, D., Zhu, Y., Chou, Ch., Zeng, R. i Zheng, B. 2004. Mineral matter and potentially hazardous trace elements in coals from Qianxi Fault Depression Area in southwestern Guizhou, China. *International Journal of Coal Geology* 57, p. 49–61.

ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY ZAWARTOŚCIĄ PIERWIASTKÓW SZKODLIWYCH W LITOTYPACH WĘGLA I ICH POPIOŁACH (POKŁAD 405, GZW)

Słowa kluczowe

pierwiastki szkodliwe, pierwiastki śladowe, litotypy, popioły, pokład 405,
współczynnik wzbogacenia

Streszczenie

Zbadano zróżnicowanie zawartości wybranych pierwiastków szkodliwych (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Be, Li, V, As, Ga) w próbkach litotypów i ich popiołach pochodzących z pokładu 405 (warstwy załęskie). Wykazano znaczną zmienność zawartości pierwiastków w badanych próbkach, zależną od rodzaju litotypu, a przede wszystkim od zawartości popiołu.

We wszystkich litotypach najwyższe zawartości wykazały pierwiastki Ba i Mn. Pozostałe oznaczone pierwiastki ze względu na średni udział w litotypach można uszeregować w następującej

kolejności: $Zn < Pb < V < Cu < Ni < Cr < Ga < Co < Be < Li < As < Cd$. Podobną tendencję udziału pierwiastków obserwowano w popiołach litotypów.

Wyliczono współczynnik wzbogacenia (W) w popiołach litotypów, jako stosunek zawartości pierwiastka w popiele do zawartości w litotypie. Założono, że wartości współczynnika W są tym wyższe im wyższa jest zawartość pierwiastka związana z substancją organiczną węgla.

Na zawartość pierwiastków śladowych w litotypach duży wpływ ma ich powinowactwo geochemiczne do substancji organicznej bądź mineralnej węgla, które określono na podstawie wielkości współczynnika wzbogacenia popiołów litotypów w te pierwiastki.

Najwyższymi wartościami tych współczynników (od 5 do 7) charakteryzują się pierwiastki, takie jak Cr, Be, Cd i Cu, natomiast pozostałe pierwiastki wykazują niższe wartości (od ok. 2 do ok. 3). Najniższe wartości współczynnika wzbogacenia najczęściej obserwowano w przypadku: Co, Li i Mn.

Na podstawie wyliczonych wartości współczynników wzbogacenia w popiele stwierdzono, że pierwiastki, takie jak Ba, Mn, Li, As, Co, Ga, Ni, Pb i Zn charakteryzowały się dużym powinowactwem do substancji mineralnej (niski współczynnik wzbogacenia w popiele). Maksymalna ich koncentracja przypadła na litotypy silnie mineralizowane – węgiel matowy bądź półbłyszczący.

Natomiast nieliczne pierwiastki, jak: Cr, Be, Cd i Cu wykazały duże powinowactwo do substancji organicznej węgla (wysoki współczynnik wzbogacenia w popiele) i tendencję do maksymalnej koncentracji w litotypie błyszczącym.

Na podstawie wykazanych istotnych korelacji pierwiastków śladowych w litotypach z zawartością popiołu można uznać, że pierwiastki te są głównie obecne w substancji mineralnej węgla.

RELATIONSHIP BETWEEN THE CONTENT OF HAZARDOUS TRACE ELEMENTS IN COAL LITHOTYPES AND THEIR ASHES (405 COAL SEAM, U.S.C.B.)

Key words

hazardous trace elements, trace elements, lithotypes, ashes, 405 coal seam,
coefficient of enrichment of the ashes

Abstract

This study analyzed the variability in the content of selected hazardous trace elements (Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn, Be, Li, V, As, Ga) from the 405 (Załęże beds) coal seams' coal lithotypes and their ashes. The significant variability in the content of the trace elements from the examined samples depends partly on the type of lithotype, and mainly on the ash content.

Within all distinguished lithotypes, the highest concentrations were of the elements Ba and Mn. Other evaluated elements could be categorized by average content in the lithotypes in following order: $Zn < Pb < V < Cu < Ni < Cr < Ga < Co < Be < Li < As < Cd$. A similar trend in elemental content has been observed in the ashes from the lithotypes.

The enrichment coefficient (W) values have been calculated for the ashes of the lithotypes as a ratio of an element's content in the ash to its content in the lithotype. The assumption was that coefficient W values increase with increasing content of an element related to the organic matter of the coal.

The highest values of these coefficients (from 5 to 7) were shown by Cr, Be, Cd, and Cu. The other elements exhibited lower values (from about 2 to about 3), and the lowest values of the enrichment coefficient were most frequently observed in the case of Co, Li, and Mn.

On the basis of the calculated enrichment coefficient values in the ashes, it has been found that elements such as Ba, Mn, Li, As, Co, Ga, Ni, Pb, and Zn demonstrated high correlation with to the mineral substance (low enrichment coefficient in the ash). Their maximum concentrations decreased for the strongly mineralised lithotypes – dull coal or semi-vitreous coal.

However, a small number of elements such as Cr, Be, Cd, and Cu demonstrated high correlation with the organic matter of coal (high enrichment coefficient in the ash) and tended to be most heavily concentrated in vitreous lithotype.

The trace elements' content in the lithotypes is connected with their affinity toward organic matter or mineral matter. This was determined based on the value of the coefficient of enrichment in the ashes of these elements.

On the basis of the volume of the coefficient of correlation, a significant correlation was established between trace elements in lithotypes and content of ash and mineral matter in coal.