



PIERWIASTKI ŚLADOWE W WĘGLU KAMIENNYM LUBELSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO

TRACE ELEMENTS IN HARD COALS OF LUBLIN CARBONIFEROUS BASIN

IZABELA BOJAKOWSKA¹, DARIUSZ LECH¹

Abstrakt. Do badań pobrano 29 próbek węgla kamiennego z osadów formacji lubelskiej, eksploatowanych w kopalni Bogdanka (Lubelskie Zagłębie Węglowe). We wszystkich próbkach, po pełnym ich rozтворzeniu, określono zawartości Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V i Zn metodą ICP-MS oraz zawartość Hg z próbki stałej metodą AAS z zateżaniem na amalgamatorze. Średnie zawartości pierwiastków wynosiły: Ag – <0,5 mg/kg, As – 47 mg/kg, Ba – 152 mg/kg, Cd – <0,2, Co – 7 mg/kg, Cr – 29 mg/kg, Cs – 1,4 mg/kg, Cu – 32 mg/kg, Hg – 0,105 mg/kg, Mo – 2,9 mg/kg, Mn – 12 mg/kg, Ni – 29 mg/kg, Pb – 14 mg/kg, Rb – 12,8 mg/kg, Sb – 1,5 mg/kg, Se – 4 mg/kg, Sn – 2 mg/kg, Sr – 160 mg/kg, Th – 4,8 mg/kg, Tl – 0,4 mg/kg, U – 2,2 mg/kg, V – 56 mg/kg i Zn – 31 mg/kg. Dendrogram stężeń pierwiastków śladowych w węglach wykazał zależności (powiązania) między: (a) Ba i Sr, (b) Co, Se, Mo, Ag, Cd, Tl, Sb, Sn, U i Cs oraz (c) Cr, Zn, Mn, Rb, Ni i Cu. Stwierdzone w węglu formacji lubelskiej średnie zawartości As, Se, Cr, Cu, Ni i V są wyższe od przeciętnych ich zawartości w węglu na świecie, natomiast Hg, Tl i Cd niższe, a Pb, Sb, Rb, Mn, Zn, Sn, U i Ba dość zbliżone do przeciętnych zawartości w węglu na świecie.

Słowa kluczowe: pierwiastki śladowe, węgiel kamienny, Lubelskie Zagłębie Węglowe.

Abstract. Twenty-nine coal samples from the Lublin Formation exploited in the Bogdanka mine (Lublin Coal Basin) were taken for the study. In all samples, the concentrations of Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V and Zn were determined by ICP-MS after full digestion of samples, Hg concentration was determined by AAS with its preconcentration on the amalgamator. Average concentrations of the elements were as follows: Ag – <0.5 mg/kg, As – 47 mg/kg, Ba – 152 mg/kg, Cd – <0.2 mg/kg, Co – 7 mg/kg, Cr – 29 mg/kg, Cs – 1.4 mg/kg, Cu – 32 mg/kg, Hg – 0.105 mg/kg, Mo – 2.9 mg/kg, Mn – 12 mg/kg, Ni – 29 mg/kg, Pb – 14 mg/kg, Rb – 12.8 mg/kg, Sb – 1.5 mg/kg, Se – 4 mg/kg, Sn – 2 mg/kg, Sr – 160 mg/kg, Th – 4.8 mg/kg, Tl – 0.4 mg/kg, U – 2.2 mg/kg, V – 56 mg/kg, Zn – 31 mg/kg. Concentration dendrogram of trace elements in coals shows a relationship between (a) Ba and Sr, (b) Co, Se, Mo, Ag, Cd, Tl, Sb, Sn, U, and Cs, (c) Cr, Zn, Mn, Rb, Ni and Cu. The average concentrations of As, Se, Cr, Cu, Ni and V found in the Lublin Formation coals are higher than the averages in coals of the world, of Hg, Tl and Cd are lower, and those of Pb, Sb, Rb, Mn, Zn, Sn, U, and Ba are just close to their worldwide average.

Key words: trace elements, hard coal, Lublin Coal Basin.

WSTĘP

W węglu w niewielkich zawartościach występują pierwiastki śladowe, które pierwotnie były obecne w macierzystym materiale organicznym, w wodzie zbiorników sedymentacyjnych, w materiale mineralnym wnoszonym wraz ze

splywem powierzchniowym lub też w pyłach nawianych do zbiorników. Niekiedy ich obecność w węglu może być związana z procesami epigenetycznymi, np. z oddziaływaniem roztworów hydrotermalnych. W węglu pierwiastki mogą

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: izabela.bojakowska@pgi.gov.pl, dariusz.lech@pgi.gov.pl.



Fig. 1. Lokalizacja Lubelskiego Zagłębia Węglowego (LZW)

Location of the Lublin Coal Basin

być związane z materią organiczną (Be, V), z siarczkami, głównie pirytem (np. As, Cd, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Zn), rzadziej z węglanami (np. syderytem), fosforanami i minerałami ilastymi (np. Ba, Cr, Cs, Cu, Rb, Sr, U) (Diehl i in., 2004; Hackley i in., 2005; Yudovich, Ketris, 2005; Suárez-Ruiz i in., 2006; Dai i in., 2006, 2012; Vejehati i in., 2010). W następstwie spalania węgla kamiennego dochodzi do uwalniania do środowiska zawartych w nim pierwiastków śladowych, co skutkuje wzrostem ich stężenia względem tła geochemicznego i zwiększa ryzyko ich negatywnego oddziaływania na ekosystem. Wielkość emisji tych pierwiastków podczas spalania zależy nie tylko od zawartości i właściwości poszczególnych pierwiastków śladowych, lecz także od ich specjacji w węglach, współwystępowania z innymi pierwiastkami oraz od stosowanej technologii spalania i sposobu oczyszczania gazów technologicznych (Xu

i in., 2003; Vejehati i in., 2010). Ze względu na stosunkowo niskie temperatury wrzenia i topnienia takie pierwiastki jak: rtęć, selen i tal są łatwo emitowane do środowiska. Rtęć charakteryzuje się temperaturą wrzenia 356,7°C, natomiast temperatura topnienia i wrzenia selenu to odpowiednio 221°C i 685°C, a temperatura topnienia talu – 303,5°C. Względnie łatwo do środowiska przenika także arsen, który podczas procesów termicznej przeróbki surowców przechodzi w As_2O_3 , mający względnie niską temperaturę topnienia (315°C) i jednocześnie znaczące ciśnienie par. Pierwiastki charakteryzujące się wysokimi temperaturami topnienia (Cr, V i Ni) są zatrzymywane w popiołach oraz żużlach i nie podlegają emisji do środowiska. Współczynniki emisji ze spalania węgla oszacowano dla arsenu na 0,2–2,1 g/Mg, kadmu na 0,1–0,5 g/Mg, ołowiu – 1,0–10,0 g/Mg, rtęci – 0,5–3,0 g/Mg, selenu – 0,8–2,0 g/Mg, talu – 0,5–1,0 g/Mg i niklu na 2,0–15,0 g/Mg (Nriagu, Pacyna, 1988).

Lubelskie Zagłębie Węglowe (LZW) jest położone na Wyżynie Lubelskiej i Podlasiu, między Bugiem a Wieprzem, w brzeżnej strefie platformy wschodnioeuropejskiej (fig. 1). Złoże węgla w kształcie nieregularnego pasa o kierunku NW–SE ma szerokość 20–40 km, długość 180 km i powierzchnię ok. 9100 km² (Nieć, 1996). Miąższość osadów karbońskich zmienia się od kilkudziesięciu metrów w północno-wschodniej części złoża do ok. 1600 m w jego centralnej części. Utwory karbonu dolnego (wapienie i margle z przewarstwieniami ilowców i mułowców) i dolna część karbonu górnego (seria ilowcowo-mułowcowa z przewarstwieniami wapieni) na ogół zawierają tylko cienkie wkładki węgla. Dolna część osadów węglonośnych karbonu górnego (górnny wizen i namur A) jest pochodzenia morsko-paralicznego, środkowa część (namur A i C oraz westfal A) jest paraliczna, a górna część (westfal B–D) – limniczna (Porzycki, Zdanowski, 1995). Profil węglonośnych osadów obejmuje formację Huczwy, Terebinia, Dębina, Lublina i Magnuszewa. Największe znaczenie mają osady formacji lubelskiej (westfal A–B). Miąższość tworzącej ją serii osadów mułowcowo-ilowcowych, w której występuje 49 przewarstwień i pokładów węgla, wynosi 210–295 m (Zdanowski, 1999).

ZAKRES I METODY BADAŃ

Z kopalni Bogdanka Lubelskiego Zagłębia Węglowego pobrano 29 próbek węgla z pokładów 385–397, przy czym większość pobrano z pokładu 385. W próbkach, po pełnym ich rozтворzeniu ($HF + HCl + HNO_3$), określono zawartości Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V i Zn metodą ICP-MS za pomocą spektrometru masowego ze wzbudzeniem plazmowym firmy Perkin Elmer ELAN DERCII. Limit oznaczalności dla Co, Cu, Th i U wyniósł 0,1 mg/kg, dla Mo, Ag, Cd, Cu, Sb i Tl – 0,2 mg/kg, dla Cs – 0,3 mg/kg, dla Rb i Sr – 0,5 mg/kg, dla Mn, Ni, Zn, As, Sn, Ba i Pb – 1 mg/kg, dla V i Se – 2 mg/kg oraz 3 mg/kg dla Cr. Zawartość Hg określono dla próbki stałej

metodą AAS z zateżaniem na amalgamatorze z zastosowaniem analizatora AMA 254 firmy Altec, z limitem oznaczalności 0,001 mg/kg.

Przy wyznaczaniu średniej i średniej geometrycznej w przypadkach, kiedy zawartość oznaczanego pierwiastka była poniżej granicy oznaczalności zastosowanej metody analitycznej, przyjmowano do obliczeń wartość równą połowie limitu detekcji (powszechnie stosowany i zalecany sposób w badaniach geochemicznych) (Dyrektywa 2009/90/WE; De Vos i in., 2006). Do wyznaczenia parametrów statystycznych, wykonania dendrogramu oraz wykresów wykorzystano programy Statistica i Microsoft Office Excel.

WYNIKI

Do zbadanych pierwiastków śladowych występujących w węglu i mających największe znaczenie ze względu na ich łatwość emisji do środowiska i potencjalną szkodliwość należą: As, Cd, Hg, Tl i Se. W zbadanym węglu formacji lubelskiej arsen stwierdzono w zawartości do 209 mg/kg, średnia arytmetyczna zawartość była stosunkowo wysoka – 47 mg/kg, lecz średnia geometryczna była znacznie niższa – 13 mg/kg (tab. 1). Zawartość kadmu we wszystkich próbkach była poniżej limitu oznaczalności zastosowanej metody (0,2 mg/kg). Maksymalne stężenie rtęci wynosiło 0,561 mg/kg, a jej średnia zawartość to 0,105 mg/kg. Zawartość selenu nie przekraczała 7 mg/kg (średnia zawartość – 3,8 mg/kg), a talu 2,8 mg/kg (średnia zawartość – 0,4 mg/kg).

Do pierwiastków śladowych stwarzających mniejsze zagrożenie dla środowiska ze względu na zatrzymywanie ich w żużlach i popiołach ze spalania należą: Cr, Cu, Ni, Pb, V i Zn. Maksymalne zawartości chromu, wanadu i cynku były wyższe od 100 mg/kg. Chrom w zbadanym węglu stwierdzono do 127 mg/kg (średnia zawartość – 29 mg/kg), wanad do 146 mg/kg (średnia zawartość – 56 mg/kg), a cynk do 110 mg/kg (średnia zawartość – 31 mg/kg). Maksymalne zawartości miedzi, niklu i ołowiu były niższe i przyjmowały wartości poniżej 80 mg/kg. Zawartości miedzi nie przekraczały 69 mg/kg (średnia zawartość – 31,5 mg/kg), niklu – 76 mg/kg (średnia zawartość – 29 mg/kg), a ołowiu – 35 mg/kg (średnia zawartość – 14 mg/kg).

Pozostałe zbadane pierwiastki śladowe są mniej istotne dla jakości środowiska ze względu na ich występowanie w niskich zawartościach (Ag, Sb, Mo, Sn, Co, U i Th) lub niewielkie szkodliwe oddziaływanie na organizmy żywe (Cs, Rb, Sr i Mn), a w przypadku Ba ze względu na jego występowanie w węglu w formie i zawartości nie stwarzającej zagrożenia dla biosfery. Srebro w węglu było obecne w zawartościach do 1 mg/kg (średnia zawartość – 0,3 mg/kg), kobalt do 30 mg/kg (średnia zawartość – 7 mg/kg), antymon do 3,3 mg/kg (średnia zawartość – 1,5 mg/kg), molibden do 5,6 mg/kg (średnia zawartość – 2,9 mg/kg) (tab. 1 i 2). Cyna występowała w zawartościach nie przekraczających 7 mg/kg (średnia zawartość – 2 mg/kg), tor odnotowano w zakresie do 33,5 mg/kg (średnia zawartość – 4,8 mg/kg). Zawartość uranu nie przekraczała 9 mg/kg (średnia zawartość – 2,2 mg/kg), cezu – 11,9 mg/kg (średnia zawartość – 1,4 mg/kg). Rubid występował w zawartościach do 133 mg/kg (średnia zawartość – 12,8 mg/kg), bar do 572 mg/kg (średnia zawartość – 152 mg/kg), mangan do 175 mg/kg (średnia zawartość – 12 mg/kg), a stront do 718 mg/kg (średnia zawartość – 160 mg/kg).

Wykonany dendrogram dla stężeń pierwiastków w węglu formacji lubelskiej wykazał zależności między (a) Ba i Sr, (b) Co, Se, Mo, Ag, Cd, Tl, Sb, Sn, U i Cs, (c) Cr, Zn, Mn, Rb, Ni i Cu (fig. 2). Występowanie baru i strontu w węglu jest związane najprawdopodobniej z obecnością w nich siarczanów, węglanów, skaleni i minerałów ilastych. Obecność pierwiastków drugiej wyróżnionej grupy (Co, Se, Mo, Ag, Cd, Tl, Sb, Sn, U i Cs), będących pierwiastkami chalkofil-

nymi (z wyjątkiem U i Cs), ma związek prawdopodobnie z występowaniem siarczków (piryt, chalkopiryt, sfaleryt). Pierwiastki Cr, Zn, Mn, Rb, Ni, Cu mogą być w zbadanych węglach połączone z minerałami ilastymi i skaleniami. W wielu publikacjach wykazano, że w węglu obecność litofilnych pierwiastków śladowych wiąże się z siarczanami (np. baryt, gips), węglanami (np. kalcyt, syderyt, dolomit, ankeryt) oraz minerałami ilastymi (np. kaolinit, illit), a obecność pierwiastków chalkofilnych przede wszystkim z siarczkami (np. pirit, markasyt, galena, sfaleryt) (np. Ward, 2002; Xu i in., 2003; Vejehati i in., 2010). Natomiast występowanie w węglu rtęci i wanadu w związkach organicznych jest przedstawione w licznych pracach (np. Zhang i in., 2011; Kostova i in., 2015).

Średnia zawartość arsenu w węglu formacji lubelskiej jest stosunkowo wysoka i wynosi 47 mg/kg. Jest ona wyższa od przeciętnej zawartości arsenu w węglu na świecie (8,3 mg/kg). Średnia zawartość arsenu w węglu brazylijskim wynosi 16,9 mg/kg, chińskim – 3,8 mg/kg, USA – 24 mg/kg i australijskim – 1,1 mg/kg (tab. 3; Kalkreuth i in., 2006). Średnia zawartość selenu w zbadanych węglach (4 mg/kg) jest także wyższa od przeciętnej jego zawartości w węglu na świecie, USA i Chin (fig. 3). Wyższymi średnimi zawartościami tego pierwiastka charakteryzuje się węgiel z Wirginii (4,2 mg/kg) i ze złoża Hubei w Chinach (14 mg/kg) (Zhuang i in., 2007; WVGES, 2008). Średnia zawartość talu w węglu LZW (0,4 mg/kg) jest zbliżona do średniej jego zawartości

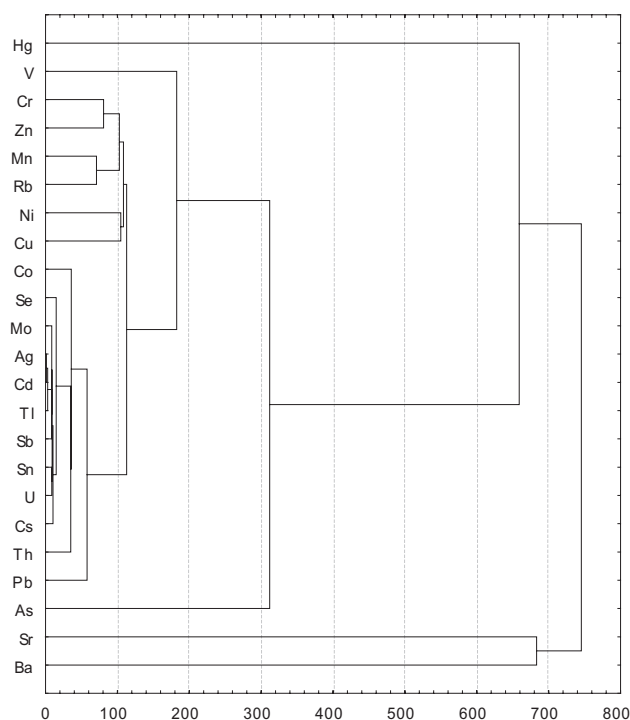


Fig. 2. Dendrogram pierwiastków śladowych w węglu formacji lubelskiej

Dendrogram of trace elements in Lublin Formation coals

Tabela 1

Zawartość pierwiastków śladowych w próbkach węgla z Lubelskiego Zagłębia Węglowego

The concentration of trace elements in coal samples from the Lublin Coal Basin

Symbol próbki	[mg/kg]																										
	Ag	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Th	Tl	U	V	Zn				
Węgiel kam. 2	<0,2	5	177	<0,2	4	28	1,6	46	0,098	11	3,7	22	14	11,6	2,4	3	1	180	4,7	0,2	1,7	66	34				
Węgiel kam. 4	<0,2	6	381	<0,2	3	14	0,5	50	0,035	5	4,8	23	27	3,1	3,2	2	1	397	7,8	0,5	5,1	71	47				
Węgiel kam. 6	0,3	209	100	<0,2	15	41	1,9	41	0,119	13	3,2	52	21	13,9	3,0	4	2	68	0,7	0,5	1,9	77	56				
Węgiel kam. 8	0,2	171	94	<0,2	3	38	2,2	27	0,089	10	2,3	17	10	21,9	1,0	6	2	58	0,4	0,3	1,6	54	27				
Węgiel kam. 10	<0,2	129	124	<0,2	8	20	0,7	27	0,051	4	4,0	40	13	5,5	1,7	5	1	134	0,1	0,4	1,3	40	27				
Węgiel kam. 12	0,2	106	108	<0,2	30	39	0,5	19	0,073	31	4,3	76	8	3,8	2,9	5	<1	123	<0,1	<0,2	1,1	125	33				
Węgiel kam. 15	0,3	90	59	<0,2	2	9	<0,3	12	0,054	5	1,5	16	9	0,9	1,1	7	<1	41	0,1	0,9	0,3	13	22				
Węgiel kam. 17	0,3	13	88	<0,2	6	48	3,0	51	0,072	4	5,6	45	23	22,9	3,1	5	2	58	7,7	0,4	3,0	109	27				
Węgiel kam. 19	<0,2	91	157	<0,2	5	28	0,8	25	0,048	5	3,8	30	11	7,0	1,3	5	<1	129	0,1	0,3	1,1	35	23				
Węgiel kam. 20	0,3	75	29	<0,2	3	7	<0,3	9	0,128	6	2,4	9	6	1,1	0,4	7	<1	26	0,8	0,3	1,3	18	21				
Węgiel kam. 22	0,6	77	325	<0,2	5	13	<0,3	40	0,018	6	2,3	20	19	0,8	0,6	7	1	718	<0,1	0,5	2,4	34	24				
Węgiel kam. 24	0,5	63	137	<0,2	8	8	<0,3	25	0,019	9	2,2	12	11	<0,5	0,6	4	<1	207	0,4	0,2	2,1	44	27				
Węgiel kam. 27	0,4	8	266	<0,2	1	40	<0,3	69	0,035	5	0,5	24	35	6,3	0,4	7	5	228	33,5	0,2	8,3	59	31				
Węgiel kam. 29	0,6	4	572	<0,2	9	127	11,9	44	0,086	175	0,4	36	29	133,0	0,6	5	6	155	15,9	0,9	5,5	146	110				
Węgiel kam. 30	<0,2	2	26	<0,2	8	5	<0,3	7	0,561	2	1,2	30	5	1,3	0,5	2	3	10	0,7	<0,2	0,2	7	38				
Węgiel kam. 32	0,4	74	146	<0,2	5	25	<0,3	24	0,116	8	2,0	20	12	0,8	0,4	5	2	270	0,1	0,2	1,9	25	28				
Węgiel kam. 33	1,0	9	285	<0,2	5	35	<0,3	25	0,143	2	1,7	26	15	0,9	0,6	4	3	583	23,6	0,2	6,1	85	27				
Węgiel kam. 35	<0,2	42	26	<0,2	11	9	<0,3	10	0,070	9	1,9	36	10	2,3	1,4	3	4	11	1,1	2,8	0,5	14	26				
Węgiel kam. 37	0,2	2	130	<0,2	6	28	<0,3	47	0,042	4	1,2	18	11	1,4	0,2	3	1	265	4,3	0,5	1,3	55	26				
Węgiel kam. 40	<0,2	2	86	<0,2	5	21	1,0	25	0,224	1	5,3	26	11	7,9	2,2	3	<1	65	3,6	<0,2	1,7	45	22				
Węgiel kam. 42	<0,2	1	89	<0,2	3	31	1,6	22	0,114	3	2,2	16	9	15,3	0,9	2	1	54	4,6	<0,2	1,3	46	31				
Węgiel kam. 45	<0,2	85	161	<0,2	3	30	1,1	59	0,061	6	5,0	28	15	7,8	2,8	4	1	143	0,2	0,3	3,5	66	23				
Węgiel kam. 47	<0,2	0,5	110	<0,2	3	17	0,6	15	0,069	2	2,3	12	6	5,6	1,0	1	<1	77	2,8	<0,2	0,8	26	24				
Węgiel kam. 49	<0,2	90	80	<0,2	6	21	0,7	32	0,140	4	5,4	32	10	6,1	2,7	2	1	70	0,4	<0,2	2,2	53	24				
Węgiel kam. 51	<0,2	7	93	<0,2	3	11	0,3	13	0,206	<1	2,8	16	5	2,8	0,8	1	<1	91	1,2	<0,2	0,6	18	22				
Węgiel kam. 53	0,3	3	166	<0,2	14	55	4,3	65	0,142	6	4,7	53	22	32,3	3,3	4	2	146	9,5	0,6	3,2	111	26				
Węgiel kam. 55	<0,2	<1	104	<0,2	4	28	1,8	18	0,081	4	2,3	21	8	15,6	0,9	3	1	103	4,2	0,3	1,1	42	26				
Węgiel kam. 57	0,3	3	189	<0,2	15	54	4,2	56	0,100	5	4,6	57	19	30,6	3,0	1	2	165	8,5	0,6	3,0	109	26				
Węgiel kam. 59	<0,2	<1	85	<0,2	3	22	1,2	9	0,039	3	1,5	14	7	10,6	0,7	1	1	67	3,0	0,2	0,9	31	22				

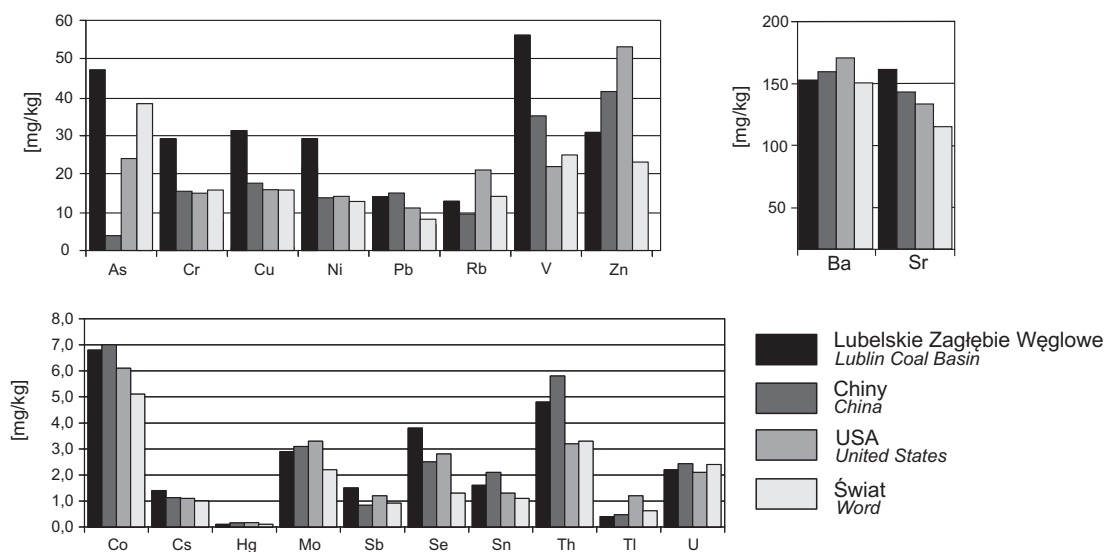


Fig. 3. Średnie geometryczne zawartości pierwiastków śladowych w węglu formacji lubelskiej

The geometric mean of trace elements in Lublin Formation coals

Tabela 2

Parametry statystyczne pierwiastków śladowych w węglu kamiennym (n = 29) Lubelskiego Zagłębia Węglowego

Statistical parameters of trace elements in hard coal (n = 29), Lublin Coal Basin

Pierwiastek	Średnia	Średnia geometryczna	Mediana	Minimum	Maksimum
	[mg/kg]				
Ag	0,3	0,2	0,2	<0,2	1,0
As	47	13	9	<1	209
Ba	152	119	110	26	572
Cd	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Co	7	5,	5	1	30
Cr	29	23	28	5	127
Cs	1,4	0,6	0,7	<0,3	11,9
Cu	32	26	25	7	69
Hg	0,105	0,079	0,081	0,018	0,561
Mn	12	5	5	<1	175
Mo	2,9	2,5	2,3	0,4	5,6
Ni	29	25	24	9	76
Pb	14	12	11	5	35
Rb	12,8	5,1	6,1	<0,5	133
Sb	1,5	1,1	1,0	0,2	3,3
Se	4	3	4	1	7
Sn	2	1	1	<1	6
Sr	160	105	123	10	718
Th	4,8	1,3	1,2	<0,1	33,5
Tl	0,4	0,3	0,3	<0,2	2,8
U	2,2	1,6	1,7	0,2	8,3
V	56	45	46	7	146
Zn	31	29	26	21	110

w węglu chińskim oraz w węglu na świecie, a niższa niż w węglu z Wirginii (1,2 mg/kg) lub ze złoża Hubei (4 mg/kg). Średnia zawartość rtęci w węglu formacji lubelskiej (0,105 mg/kg) jest zbliżona do przeciętnej jej zawartości w węglu na świecie (0,1 mg/kg) i jest wyższa niż w węglu australijskim (0,05 mg/kg), ale niższa od jej zawartości w węglu chińskim (0,16 mg/kg) i z Wirginii (0,19 mg/kg).

Średnia zawartość chromu w zbadanym węglu (29 mg/kg) jest znacznie wyższa od przeciętnej zawartości w węglu na świecie, USA i chińskim (fig. 3). Jednak znacznie wyższymi zawartościami Cr charakteryzuje się węgiel południowoafrykański (43,2 mg/kg), brazylijski (40 mg/kg) i z prowincji Guizhou (61 mg/kg) (Wagner, Hlatshwayo, 2005; Kalkreuth i in., 2006; Song i in., 2007). Średnia zawartość miedzi w węglu LZW (32 mg/kg) jest wyższa od przeciętnej jej zawartości w węglu na świecie, australijskim, chińskim i USA. Podobnie też średnia zawartość niklu (29 mg/kg) jest wyższa od jego przeciętnej zawartości w węglu na świecie (13 mg/kg), z Wirginii (14 mg/kg), chińskim (13,7 mg/kg) i australijskim (5,8 mg/kg), ale niższa niż w węglu z prowincji Guizhou w Chinach (37 mg/kg). Węgiel LZW zawiera

średnio 14 mg/kg ołowiu, zawartość ta jest wyższa od średniej jego zawartości w węglu na świecie, USA i australijskim i jest porównywalna z średnią zawartością Pb w węglu chińskim (15,1 mg/kg). Znacznie wyższymi zawartościami Pb wyróżnia się węgiel ze złoża Hubei w Chinach, zawiera średnio 52 mg/kg (Zhuang i in., 2007). Średnia zawartość wanadu w węglu LZW (56 mg/kg) jest dwukrotnie wyższa od przeciętnej jego zawartości w węglu na świecie (25 mg/kg), australijskim (28 mg/kg), a także wyższa od średniej zawartości w węglu chińskim (35 mg/kg). Jest jednak niższa od średniej zawartości wanadu w węglu ze złoża Hubei (84 mg/kg) i węgla brazylijskim (72 mg/kg) (Kalkreuth i in., 2006; Zhuang i in., 2007). Węgiel LZW charakteryzuje się średnimi zawartościami cynku (31 mg/kg) zbliżonymi do przeciętnej jego zawartości w węglu na świecie, ale wyższymi od średniej jego zawartości w węglu australijskim (18 mg/kg) i niższymi od średniej zawartości w węglu brazylijskim (75 mg/kg), chińskim (41,4 mg/kg) i USA (53 mg/kg).

Średnia zawartość antymonu w węglu LZW (1,5 mg/kg) jest wyższa niż w węglu na świecie (0,92 mg/kg), USA (1,2 mg/kg), chińskim (0,84 mg/kg), południowoafrykańskim

Tabela 3

Średnie zawartości pierwiastków śladowych w węglu
Average concentration of trace elements in coals

Pierwiastek	Węgle Świata ¹	Brazylia ²	USA ¹	Wirginia, USA ³	Chiny ¹	Australia ⁴	Afryka Południowa ⁵
	[mg/kg]						
As	8,3	9–26	24	17,1	3,8	1,1	2,7
Ba	130	118–142	170	110	159	180	–
Cd	0,22	–	0,47	0,09	0,25	0,11	0,24
Co	5,1	9–14	6,1	7,4	7	4,5	6,7
Cr	16	35–45	6	17,8	15,4	9,7	43,2
Cs	1,0	7,3–8,7	1,1	1,15	1,1	–	–
Cu	16	12–19	16	20,4	17,5	15	12,6
Hg	0,10	0,13–0,31	0,17	0,19	0,16	0,05	0,15
Mo	2,2	3,4–4,7	3,3	2,37	3,1	0,85	2,1
Ni	13	15–33	14	14	13,7	5,8	16,6
Pb	7,8	14–43	11	8,2	15,1	3,2	7,0
Rb	14	–	21	23,6	9,25	–	–
Sb	0,92	0,8–3,0	1,2	1,0	0,84	0,39	0,14
Se	1,3	–	2,8	4,2	2,5	0,53	0,99
Sn	1,1	3,3–4	1,3	2,2	2,1	–	–
Sr	110	78–207	130	92	140	–	–
Th	3,3	7–10,5	3,2	3,0	5,8	2,8	–
Tl	0,63	0,9–2,9	1,2	1,2	0,47	–	–
U	2,4	4,2–11,9	2,1	1,6	2,43	1,1	–
V	25	55–92	22	24	35	28	31
Zn	23	55–97	53	15	41,4	18	11,6

¹Dai i in., 2012; ²Kalkreuth i in., 2006; ³WVGES, 2008; ⁴CSIRO, 2008; ⁵Wagner, Hlatshwayo, 2005

¹Dai et al., 2012; ²Kalkreuth et al., 2006; ³WVGES, 2008; ⁴CSIRO, 2008; ⁵Wagner, Hlatshwayo, 2005

(0,14 mg/kg) i australijskim (0,39 mg/kg) (Wagner, Hlatshwayo, 2005; CSIRO, 2008; WVGES, 2008; Dai i in., 2012). W węglu LZW średnia zawartości kobaltu (7 mg/kg) jest bardzo zbliżona do średniej zawartości tego pierwiastka w węglu z Wirginii (7,4 mg/kg) i Chin (7 mg/kg), jest nieznacznie wyższa od przeciętnej jego zawartości w węglu na świecie (5,1 mg/kg) oraz australijskim (4,5 mg/kg), ale niższa od średniej jego zawartości w węglu brazylijskim (11,9 mg/kg) (Kalkreuth i in., 2006; Song i in., 2007; CSIRO, 2008; WVGES, 2008). Średnia zawartość molibdenu w węglu LZW (2,9 mg/kg) jest wyższa od przeciętnej zawartości Mo w węglu na świecie (2,2 mg/kg), australijskim (0,85 mg/kg), z Wirginii (2,37 mg/kg), ale niższa od średniej zawartości Mo w węglu chińskim (3,1 mg/kg), a zwłaszcza w węglu ze złoża Guizhou (8,2 mg/kg). Cyna w węglu LZW (średnia – 2 mg/kg) występuje w zawartościach zbliżonych do jej przeciętnej zawartości w węglu na świecie (1,1 mg/kg). Średnia zawartość rubidu w węglu LZW (12,8 mg/kg), jest zbliżona do jego przeciętnej zawartości w węglu na świecie (14 mg/kg), ale jest wyższa od średniej zawartości Rb w węglu chińskim (9,25 mg/kg). Zawartość uranu w węglu LZW (średnia – 2,2 mg/kg) jest podobna do jego przeciętnej zawartości w węglu na świecie i chińskim (2,4 mg/kg), ale wyższa od

średniej jego zawartości w węglu australijskim (1,1 mg/kg). Węgiel LZW zawiera średnio 4,8 mg/kg toru, jest to zawartość wyższa od przeciętnej jego zawartości w węglu na świecie (3,3 mg/kg), ale niższa od jego średniej zawartości w węglu chińskim (5,8 mg/kg).

W węglu LZW średnia zawartości baru (152 mg/kg) jest zbliżona do przeciętnej zawartości baru w węglu na świecie (130 mg/kg) i w węglu chińskim (159 mg/kg). Jest wyższa od średniej zawartości Ba w węglu z Wirginii (110 mg/kg), ale niższa niż w węglu australijskim (180 mg/kg) (Dai i in., 2008; WVGES, 2008). Średnia zawartość manganu w węglu LZW jest bardzo niska (12 mg/kg), w węglu na świecie wynosi 17 mg/kg, chińskim – 18 mg/kg, a w węglu z Wirginii – 21,3 mg/kg. Jest ona znacząco niższa niż w węglu australijskim (125 mg/kg) i brazylijskim (265 mg/kg). Średnia zawartość strontu (160 mg/kg) jest wyższa od przeciętnej jego zawartości w węglu na świecie (110 mg/kg) i węglu z Wirginii (92 mg/kg). Jest porównywalna ze średnią zawartością Sr w węglu chińskim (140 mg/kg), ale niższa niż w węglu ze złoża Hubei (427 mg/kg) (Zhuang i in., 2007). Cez w węglu LZW jest obecny w nieznacznie wyższych zawartościach (średnia – 1,4 mg/kg) niż w węglu na świecie (1,0 mg/kg) i z Wirginii (1,15 mg/kg).

PODSUMOWANIE

Stwierdzono, że w węglu formacji lubelskiej, spośród pierwiastków śladowych najłatwiej uruchamianych do środowiska, arsen i selen występują w zawartościach wyższych od ich stężeń w węglu na świecie, a kadm, rtęć i tal w zawartościach niższych. Spośród pozostałych pierwiastków średnie zawartości chromu, niklu, miedzi i wanadu w węglu

kamiennym z Lubelskiego Zagłębia Węglowego są dwukrotnie wyższe od ich średnich zawartości w węglu na świecie, natomiast średnie zawartości ołowiu, cynku, miedzi, cezu, molibdenu, antymonu, cyny, toru, uranu, strontu oraz baru są dość zbliżone do przeciętnych ich zawartości w węglu na świecie.

LITERATURA

- CSIRO, 2008 — Fact Sheet. Internet: <http://www.csiro.au/en/Research/MRF>.
- DAI S., JIANG Y., WARD C., GU L., SEREDIN V., LIU H., ZHOU D., WANG X., SUN Y., ZOU J., REN D., 2012 — Mineralogical and geochemical compositions of the coal in the Guanbanwusu Mine, Inner Mongolia, China: Further evidence for the existence of an Al (Ga and REE) ore deposit in the Jungar Coalfield. *Int. J. Coal Geol.*, **98**: 10–40.
- DAI S., LI D., CHOU C., ZHAO L., HANG Y., REN D., MA Y., SUN Y., 2008 — Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: New insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China. *Int. J. Coal Geol.*, **74**: 185–202.
- DAI S., REN D., CHOU C., FINKELMAN R., SEREDIN V., ZHOU Y., 2012 — Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *Int. J. Coal Geol.*, **94**: 3–21.
- DAI S., ZENG R., SUN Y., 2006 — Enrichment of arsenic, antimony, mercury, and thallium in Late Permian anthracite from Xingren, Guizhou, Southwest China. *Int. J. Coal Geol.*, **66**: 217–226.
- DE VOS W., TARVAINEN T., SALMINEN R., REEDER S., DE VIVO B., DEMETRIADES A., PIRC S., BATISTAMAR-SINA K., OTTESEN R., O'CONNOR P., BIDOVEC M., LIMA A., SIEWERS U., SMITH B., TAYLOR H., SHAW R., SALPETEUR I., GREGORAUSKIENE V., HALAMIC J., SLANINKA I., LAX K., GRAVESEN P., BIRKE M., BREWARD N., ANDER E., JORDAN G., DURIS M., KLEIN P., LOCUTRA J., BEL-LAN A., PASIECZNA A., LIS J., MAZREKU A., GILUCIS A., HEITZMANN P., KLAVER G., PETERSELL V., 2006 — Geochemical Atlas of Europe. Part 2. Interpretation of Geochemical Maps, Additional Tables Figures, Maps, and related Publications. Geological Survey of Finland, Espoo.
- DIEHL S., GOLHABER M., HAICH J., 2004 — Modes of occurrence of mercury and other trace elements in coals from warrior field, Black Warrior Basin, Northeastern Alabama. *Int. J. Coal Geol.*, **59**: 193–208.

- DYREKTYWA KOMISJI 2009/90/WE z dnia 31 lipca 2009 r. ustanawiająca, na mocy dyrektywy 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, specyfikacje techniczne w zakresie analizy i monitorowania stanu chemicznego wód.
- HACKLEY P., WARWICK P., GONZALEZ E., 2005 — Petrology, mineralogy and geochemistry of mined coals, western Venezuela. *Int. J. Coal Geol.*, **63**: 68–97.
- KALKREUTH W., HOLZ M., KERN M., MACHADO G., MEIXIAS A., SILVA M., WILLETT J., FINKELMAN R., BURGER H., 2006 — Petrology and chemistry of Permian coals from the Parana Basin: I. Santa Terezinha, Leão-Butia and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *Int. J. Coal Geol.*, **68**: 79–116.
- KOSTOVA I., APOSTOLOVA D., DAI S., 2015 — Investigation of some mercury organic compounds in coal and fly ash samples from Bulgarian and Greek thermoelectric power plants. *Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences*, **68**, 7: 889–896.
- NIEĆ M., 1996 — Złoże węgla kamiennego i antracytu. W: Surowce mineralne Polski. Wydaw. Inst. GPPGSMiE PAN, Kraków.
- NRIAGU J.O., PACYNA J., 1988 — Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. *Nature*, **333**: 134–178.
- PORZYCKI J., ZDANOWSKI A., 1995 — Lithostratigraphy and sedimentologic-paleogeographic development – Southeastern Poland (Lublin Carboniferous Basin). W: The Carboniferous system in Poland. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **148**.
- SONG D., QIN Y., HANG J., WANG W., ZHENG C., 2007 — Concentration and distribution of trace elements in some coals from Northern China. *Int. J. Coal Geol.*, **69**: 179–191.
- SUÁREZ-RUIZ I., FLORES D., MARQUES M., MARTINEZ-TARAZONA M., PIS J., RUBIERA F., 2006 — Geochemistry, mineralogy and technological properties of coals from Rio Maior (Portugal) and Peñarroya (Spain) basins. *Int. J. Coal Geol.*, **67**: 171–190.
- USGS, 2006 — Arsenic in Coal. Fact Sheet 2005–3152. Internet: <http://pubs.usgs.gov/fs/2005/3152/>.
- VEJAHATI F., XU Z., GUPTA R., 2010 — Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization – a review. *Fuel*, **89**, 4: 904–911.
- WAGNER N.N., HLATSHWAYO B., 2005 — The occurrence of potentially hazardous trace elements in five Highveld coals, South Africa. *Int. J. Coal Geol.*, **63**: 228–246.
- WARD C.R., 2002 — Analysis and significance of mineral matter in coal seams. *Int. J. Coal Geol.*, **50**: 135–168.
- WVGES 2008 — Trace elements in West Virginia coals. Internet: www.wvgs.wvnet.edu.
- XU M., YAN R., ZHENG C., QIAO Y., HAN J., SHENG C., 2003 — Status of trace element emission in a coal combustion process: a review. *Fuel Processing Technology*, **85**: 215–237.
- YUDOVICH Y., KETRIS M., 2006 — Selenium in coal: a review. *Int. J. Coal Geol.*, **67**: 112–126.
- ZDANOWSKI A. (red.), 1999 — Geological Atlas of the Lublin Coal Basin. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- ZHANG Y.-M., BAO S.-X., LIU T., CHEN T.-J., HUANG J., 2011 — The technology of extracting vanadium from stone coal in China: History, current status and future prospects. *Hydrometallurgy*, **109**: 116–124.
- ZHUANG X., QUEROL X., ALASTUEY A., PLANA F., MORENO N., ANDREAS J., WANG J., 2007 — Mineralogy and geochemistry of the coals from the Chongqing and Southeast Hubei coal mining Districts, South China. *Int. J. Coal Geol.*, **71**: 263–275.

SUMMARY

The study shows that among the trace elements present in the Lublin Formation coals, which most easily migrate into the environment, arsenic and selenium occur at higher concentrations than the average values found in coals of the world, while cadmium, mercury and thallium occur at lower concentrations. Among other elements, the average concen-

trations of chromium, nickel, copper and vanadium in the Lublin Formation coals are twice higher than the average concentrations of these elements in coals of the world, while the average concentrations of lead, zinc, copper, cesium, molybdenum, antimony, tin, thorium, uranium, strontium and barium are just close to their worldwide averages.