

WANAD W SUBSTANCJI ORGANICZNEJ WĘGLI I WITRYNITÓW
OTWORU WIERTNICZEGO NIEDOB CZYCE IG-1

UKD 552.574.08:546.881(438.23)

Wanad zaliczany jest do pierwiastków typomorficznych węgla kamiennych. Z pojęcia typomorficzności wprowadzonego przez Judoviča (3) wynika, że koncentracja pierwiastka typomorficznego w popiele węgla musi przewyższać częstość jego występowania w skałach otaczających pokłady. Idzikowski (2) zwrócił uwagę na wysokie zawartości tego pierwiastka w polskich węglach kamiennych. Współczynnik wzbogacenia wanadu w badanych przez niego węglach w stosunku do litosfery ($1,5 \cdot 10^{-2}\%$) waha się w granicach od 2 do 11. Podobnie Winnicki (9), badając stężenia niektórych pierwiastków śladowych w górnosląskich i dolnosląskich węglach kamiennych stwierdził wysokie zawartości wanadu, często przekraczające 200 ppm, chociaż najczęściej występują węgle o zawartości wanadu około 60 ppm.

Dostrzeżone prawidłowości wzbogacania węgla kamiennych w wanad oraz jego wysokie zawartości napotymane w węglach o niskim zapopieleniu, pośrednio potwierdzają opinię o szczególnej roli substancji organicznej w procesie jego kumulacji. W poprzedniej pracy nad występowaniem wanadu w węglach Lubelskiego i Górnosląskiego Zagłębia Węglowego Marczak i Lewińska-Ochwat (8) wykazali, że udział wanadu związanego z organiczną frakcją węgla jest wysoce zmienny. Dla badanych próbek węgla powinowactwo wanadu do substancji organicznej zmieniało się w granicach od 0 do 43%.

Opierając się na genetycznej klasyfikacji substancji popiołotwórczej węgla opracowanej przez Judoviča i Šastkoviča (4) można wykazać, że w procesie kumulacji wanadu w badanych węglach zasadniczą rolę odegrały dwa czynniki: terygeniczny i sorpcyjny. Prawdopodobnie, w znacznie mniejszym stopniu zaznaczył się proces bioakumulacji wanadu. Pierwiastek ten nie jest zaliczany do biogenicznych w odniesieniu do węgla, chociaż jest w nieznanym stopniu pobierany przez rośliny mineralnego podłoża gleb.

Autorem udostępniono wysokiej czystości próbki koncentratu witrynitowego wyodrębnionego z węgla głębokiego otworu Niedobczyce IG-1. Materiały te posłużyły do kontynuowania wcześniej podjętych badań nad rolą substancji organicznej w procesie kumulacji wanadu w krajowych węglach kamiennych. Uzyskane wyniki stanowią empiryczną podstawę dyskusji nad prawidłowościami występowania wanadu oraz ustaleniem jego genezy w polskich węglach kamiennych. Bezpośrednim celem pracy była ocena dystrybucji wanadu w węglu i w witrynicie pomiędzy ich organiczne i nieorganiczne frakcje.

ZAKRES I METODYKA OZNACZEŃ
ANALITYCZNYCH

Obiektem badań były węgle kamienne z otworu wiertniczego Niedobczyce IG-1 oraz wyseparowane z nich witrynity. Populacja próbna obejmowała 61 próbek, w tym 35 próbek węgla i 26 próbek koncentratów witrynitowych. Wszystkie próbki węgla otrzymano z Górnosląskiego Oddziału Instytutu Geologicznego. Separację węgla na grupy macerałów wykonano w Głównym Instytucie Górnictwa. Dane dotyczące składu maceralnego przedstawiono w sprawozdaniu opracowanym przez Kruszewską (5). W popiołach węgla i witrynitów wanad oznaczano metodą bezplomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej na spektrometrze firmy Perkin-Elmer, w Laboratorium Ochrony Środowiska Huty Katowice.

Zarówno próbki węgla, jak i witrynitów podzielono odpowiednio na cztery klasy. W każdym przedziale ustalono średnie zapopalenie wyrażone ułamkiem dziesiętnym oraz przeciętne stężenia wanadu określone w ppm. Wartość stężeń przeciętnych uzyskiwano jako średnie geometryczne z pojedynczych wyników pomiarów. Tak otrzymane dane zestawiono w tabeli I.

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Ilościową ocenę dystrybucji wanadu w węglach i witrynitach, pomiędzy frakcją organiczną i nieorganiczną, przeprowadzono metodą opisaną w naszej poprzedniej pracy (8). Metoda ta opiera się na matematycznej zależności stężenia pierwiastka w popiele od zapopielenia węgla, a w tym przypadku także witrynit (6, 7). Równanie opisujące tę zależność nazwano funkcją rozkładu stężeń (Funkcja RS):

$$C_A = C_o \frac{1-A}{A} + kA + C_m,$$

gdzie: C_A jest sumarycznym stężeniem pierwiastka w popiele, C_o – stężeniem pierwiastka przypadającym na jednostkę masy substancji organicznej, k – współczynnikiem wyrażającym przyrost stężenia pierwiastka w popiele związany z przyrostem popiołowatości o jedną jednostkę, C_m jest odpowiednim parametrem równania, zaś A jest popiołowatością badanej próbki, przyjmującą wartości od 0 do 1.

Po scałkowaniu równania w przedziale zmian popiołowatości próbki otrzymuje się średnie stężenie całkowite, przy

Tabela I
ŚREDNIE STĘŻENIA (PPM) WANADU W POPIOŁACH WĘGLI I WITRYNITÓW,
SKLASYFIKOWANYCH ZE WZGLĘDU NA ZAPOPIELENIE (WYRAŻONE UŁAMKIEM DZIESIĘTNYM)

węgle		witrynity	
zapopalenie	V, ppm	zapopalenie	V, ppm
0,0299	486	0,0067	1340
0,0581	484	0,0164	970
0,0833	473	0,0233	1050
0,1183	482	0,0313	1400

PRZECIĘTNE STĘŻENIA WANADU W POPIOŁACH WĘGLI I WITRYNITÓW WYZNACZONE ANALITYCZNIE I OBLICZONE FUNKCJĄ RS ORAZ WSPÓŁCZYNNIKI KORELACJI

Węgle			Witrynyty				
A	stężenie, ppm		r	A	stężenie, ppm		r
	oznaczone	obliczone			oznaczone	obliczone	
0,0299	486	487	0,636	0,0067	1340	1337	0,990
0,0581	484	479		0,0164	970	956	
0,0833	473	478		0,0233	1056	1102	
0,1183	481	479		0,0313	1400	1364	

A – popiołowość węgla i witrinitu, wyrażona w ułamku dziesiętnym

r – współczynnik korelacji nieliniowej, wyrażający moc związku między wynikiem uzyskanym z analizy chemicznej a wartością obliczoną za pomocą funkcji RS

Tabela III

PRZECIĘTNE STĘŻENIA WANADU W POPIOŁACH WĘGLI, WITRYNITÓW ORAZ ICH FRAKCJI

Obiekt badań	Ogółem w próbce		Fracja organiczna		Fracja nieorganiczna	
	ppm	%	ppm	%	ppm	%
węgiel	480	110	9	2	471	98
witrynit	1090	100	574	53	516	47

czym pierwsze wyrażenie w równaniu odnosi się do części stężenia związanego z frakcją organiczną, a dwa pozostałe wyrażenia odnoszą się do tej części stężenia, która genetycznie związana jest w danym węglu z substancją nieorganiczną. W wyniku przeprowadzonych obliczeń uzyskano następujące wartości liczbowe parametrów funkcji RS: dla węgla $C_o = 0,61$ ppm, $k = 95$, $C_m = 464$ ppm, a dla witrinitów odpowiednio: $C_o = 9,31$ ppm, $k = 45525$ i $C_m = -348$ ppm.

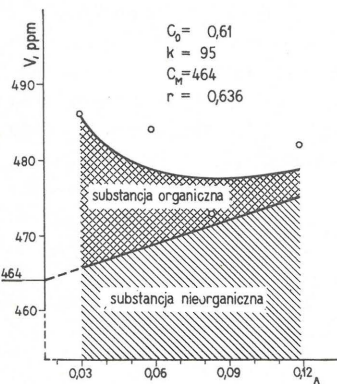
W tabeli II zestawiono stężenia wanadu w popiołach węgla i witrinitów jako wartości średnie uzyskane z analiz chemicznych z wynikami obliczeń wykonanych za pomocą funkcji RS. Ponadto podano wartości liczbowe współczynnika korelacji nieliniowej (r), wyrażającego moc związku między tymi wielkościami.

W tabeli III podano przeciętne stężenia wanadu w węglach i witrinitach otworu Niedobczyce IG-1, z uwzględ-

nieniem rozkładu tych stężeń na część związaną aktualnie z substancją organiczną i nieorganiczną. Przebieg funkcji rozkładu stężeń dla badanych węgla i witrinitów przedstawiono na ryc. 1 i 2.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Z danych przedstawionych w tabelach i na wykresach wynika, że wanad w węglach z otworu Niedobczyce IG-1 związany jest zarówno z częścią organiczną jak i nieorganiczną węgla, przy czym udział wanadu związanego z częścią organiczną jest stosunkowo niewielki (tab. III i ryc. 1).

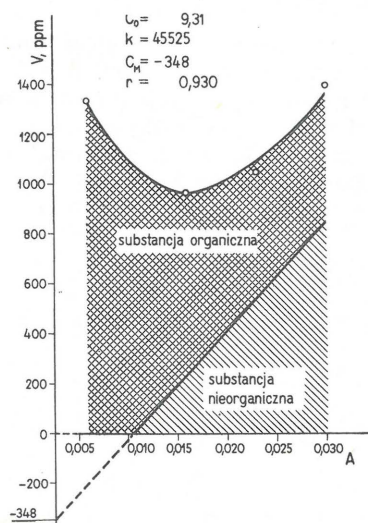


Ryc. 1. Zależność stężenia wanadu w popiele od popiołowości węgla oraz przebieg funkcji RS dla węgla z otworu Niedobczyce IG-1

Linia ciągła – wartości wyliczone za pomocą funkcji RS, punkty – wartości wyznaczone doświadczalnie

Fig. 1. Dependence of concentration of vanadium in ash on ash content in coal and the course of the function RS for coals from the borehole Niedobczyce IG-1

Continuous line – values estimated with the use of function RS, points – experimental data



Ryc. 2. Zależność stężenia wanadu w popiele od popiołowości koncentratu witrinitowego oraz przebieg funkcji RS dla witrinitów wyseparowanych z węgla otworu Niedobczyce IG-1

Objaśnienia jak do ryc. 1

Fig. 2. Dependence of concentration of vanadium in ash on ash content in vitrinite concentrate and the course of the function RS for vitrinites separated from coals from the borehole Niedobczyce IG-1

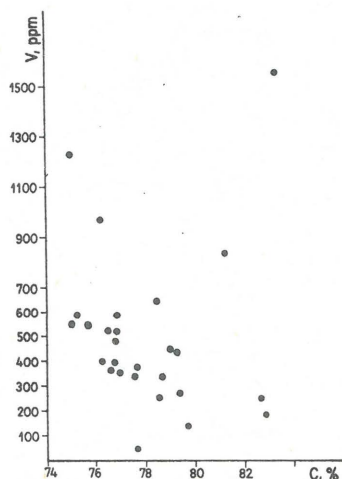
Explanations as given in Fig. 1

Przy średniej zawartości tego pierwiastka na poziomie 480 ppm tylko 9 ppm, co stanowi 2%, związane jest z frakcją organiczną.

Omawiane węgle charakteryzują się wysoką zawartością wanadu przy niskiej popiołości. Wraz ze wzrostem popiołości wzrasta udział tego pierwiastka w części nieorganicznej węgla. Przeciętne stężenie wanadu w przeliczeniu na jednostkę masy czystej substancji organicznej wynosi 0,84 ppm, co odpowiada średniej zawartości w roślinach współczesnych, mieszczącej się według Kabaty-Pendias i Pendiasa (1979) w granicach od 0,1 do 0,7 ppm. Przyjmując, że rośliny węglotwórcze posiadały podobną zdolność koncentracji wanadu można przyjąć, że w węglach z Niedobczyc nośnikiem tego pierwiastka związanego z substancją organiczną jest wyłącznie popiół biogeniczny. Wydaje się jednak, że nie można tu całkowicie wykluczyć sorpcyjnego mechanizmu kumulowania tego pierwiastka przez substancję organiczną.

W przypadku wityrynitów dystrybucja wanadu między organiczną i nieorganiczną frakcją jest bardziej równomierna. Z części organiczną związane jest przeciętnie 53% tego pierwiastka. Średnie stężenie wanadu w popiołach wityrynitów wynosi aż 1090 ppm, a C_0 przyjmuje odpowiednio wartość 9,31 ppm i jest o jeden rząd wyższe niż wynosi C_0 dla węgla. Świadczy to, że wanad związany z substancją organiczną koncentruje się głównie w wityrynitach badanych węgla. Pozostałe macerały spełniają względem wanadu prawdopodobnie rolę rozcieńczalników, co w efekcie prowadzi do obniżenia stężenia tego pierwiastka w organicznej części węgla.

Wanad jako pierwiastek typomorficzny ma zdolność tworzenia związków kompleksowych z substancją organiczną i prawdopodobnie, w takiej postaci, najczęściej występuje w organicznej frakcji węgla kamiennego. Bouška (1) podaje, że pierwiastek ten maksymalnie koncentruje się w węglonym drewnie. Tworzy on wanadoporfiryny występując w postaci jonu wanadylowego (VO^{2+} , związanego z czterema cząsteczkami pirolu, w którym azot jest pierwiastkiem donorowym, a także występuje w postaci fenolowanadu, z tlenem jako pierwiastkiem donorowym. Wiadomo, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia zmniejsza się liczba grup funkcyjnych w makrocząsteczce węgla. Następstwem tego zjawiska jest zmniejszenie stężenia pierwiastka związanego z substancją organiczną węgla. Pra-



Ryc. 3. Stężenie wanadu w części organicznej wityrynitów w zależności od zawartości pierwiastka węgla w wityrynitach

Fig. 3. Concentration of vanadium in organic matter of vitrinites in relation to content of carbon

widłość tę potwierdzają również nasze obserwacje. Wraz ze wzrostem procentowej zawartości węgla pierwiastkowego maleje stężenie wanadu w substancji organicznej węgla (ryc. 3).

Wanad obecny we frakcji mineralnej prawdopodobnie jest składnikiem substancji terygenicznej. W tym przypadku można wykluczyć obecność kongrecji mineralnych jako nośników wanadu, ponieważ nie zaobserwowano anomalnie wysokich zawartości tego pierwiastka w badanych węglach. W konkluzji geochemicznej analizy wyników badań można stwierdzić, że koncentracja wanadu w węglach otworu Niedobczyce IG-1 nastąpiła w wyniku kumulacji składników terygeniczných w pokładach węgla, a także w wyniku bioakumulacji tego pierwiastka w czasie życia roślin węglotwórczych. W znacznie mniejszym stopniu obecność wanadu w badanych węglach należałoby wiązać z procesem sorpcji.

WNIOSKI

1. W węglach otworu Niedobczyce IG-1 wanad związany jest w wysokim stopniu z substancją mineralną (średnio 98%).
2. W części organicznej węgla z Niedobczyc wanad koncentruje się głównie w wityrynitach.
3. Ze wzrostem stopnia uwęglenia maleje stężenie wanadu w części organicznej badanych węgla.
4. W procesie kumulacji wanadu w węglach otworu Niedobczyce IG-1 szczególną rolę odegrały składniki terygeniczne, z którymi przede wszystkim należy wiązać genezę tego pierwiastka.

LITERATURA

1. Bouška V. — Geochemistry of Coal. Academia, Praga 1981.
2. Idzikowski A. — O występowaniu niektórych mikroelementów w węglach kamiennych warstw rudzkich i siodłowych na Górnym Śląsku. Arch. Miner. 1959 t. 23 z. 2.
3. Judovič Ja.É. — Geochemija iskopajemych uglej. Nauka, Leningrad 1978.
4. Judovič Ja.É., Šastkiewič Ja.C. — Zolnost uglej i sodierzanie w nich riedkich elementow. Izv. wyssich uczebn. zawied. Gieoł. i razw. 1966 nr 9.
5. Kruszevska K. — Ocena możliwości opracowania metody otrzymywania koncentratów grup macerałów węgla kamiennego o wysokiej czystości oraz sposobu porównywania wyników pomiarów refleksyjności z wynikami badań spektrometrycznych podczerwieni. Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Górnictwa, Ekspertyza nr 543/79, Katowice 1979.
6. Marczak M. — Theoretical Principles of the Relationship between Element Concentration in Ashes and Ash Content in Coals. Chemical Geology (w druku). 1984.
7. Marczak M. — Prawidłowości i geneza występowania pierwiastków śladowych w węglach złoża Chełm w Lubelskim Zagłębiu Węglowym. Geologia UŚI.
8. Marczak M., Lewińska-Ochwat L. — Geneza wanadu w węglach kamiennych Lubelskiego i Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Ibidem 1984 (w druku).
9. Winnicki J. — Występowanie i sposób związania niektórych pierwiastków rzadkich w krajowych węglach kamiennych. Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Pol. Wrocław, 1973 t. 18.

SUMMARY

Thirty six samples of coals and twenty six samples of concentrates of vitrinite from these coals were incinerated and concentration of vanadium was determined in the obtained ashes. The results of these determinations were subsequently used to differentiate four classes of the coal and vitrinite samples and mean content of ash and concentrations of vanadium were evaluated for each of these classes. Distributions of concentrations of vanadium in organic and inorganic fractions of coals and vitrinites were determined with the use of function of dependence of concentration of vanadium in ash on ash content in coal (or concentrate of vitrinite).

The analyses showed that vanadium is mainly (in 98%) related to inorganic matter in coals from the borehole Niedobczyce IG-1 and the share of vanadium related to organic matter remains negligible. The actual distribution of concentrations of that element in organic and inorganic fractions of the studied coals indicates that supply of the element was due to terrigenous agents.

РЕЗЮМЕ

36 проб углей и 26 проб концентратов витринита сепарированных из этих углей было подвергнуто озоле-нию, а потом в этих золах была определена концентрация ванадия. Пробы углей и витринитов были разделены на 4 класса. В каждом классе определена средняя зольность и средняя концентрация ванадия.

При помощи функции выражающей зависимость концентрации элемента в золе от зольности угля (концентрата витринита) определено разложение концентрации между органические и неорганические фракции углей и витринитов.

Выказано, что ванадий в углях из скважины Недобчице ИГ-1 связан главным образом с неорганическим веществом (98%). Участие ванадия связанного с органическим веществом небольшое. Из актуального разложения концентрации этого элемента между органической и неорганической частью исследованных углей видно, что генезис этого элемента следует связывать с терригенными факторами.