

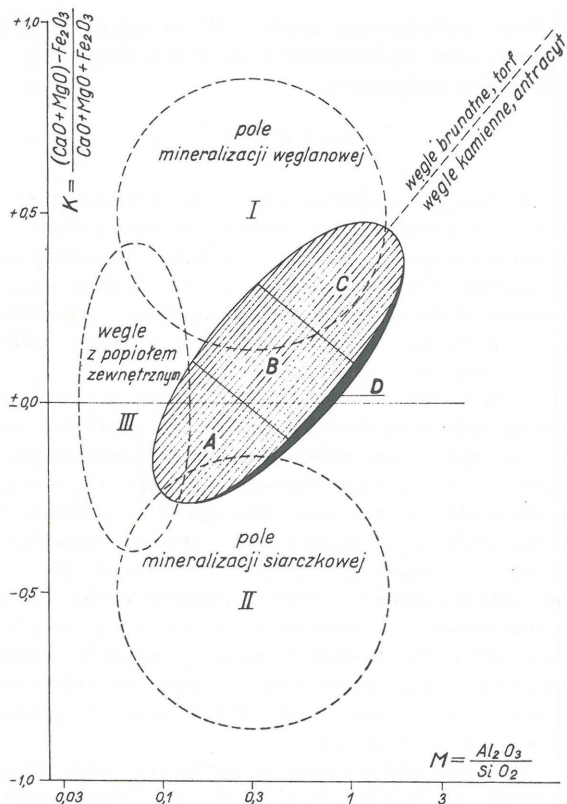
SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁÓW GEOCHEMICZNĄ PRZESŁANKĄ GENEZY SUBSTANCJI MINERALNEJ WĘGLI GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO

Powszechnie stosowane pojęcie substancji mineralnej węgla może być różnie pojmowane. Według H.J. Gluskotera (1) określenie to odnosi się do wszelkiej nieorganicznej substancji występującej w węglu w postaci odrębnych faz mineralnych, a także do wszystkich pierwiastków chemicznych. W tak szeroko rozumianym pojęciu substancji mineralnej mieszczą się również takie pierwiastki, jak: węgiel, wodór, tlen, azot, siarka, jeżeli tylko występują w składzie związków nieorganicznych, np. węgiel w węglanach, w wodzie, siarka w siarczkuach i siarczanach itd. Uproszczone pojęciem tego pojęcia jest utożsamianie substancji mineralnej węgla z popiołem (2).

Na ogół, zainteresowanie substancją mineralną i popiołem węgla kamiennych wynika z potrzeb praktycznych, najczęściej ze względu na użycie węgla jako surowca energetycznego, koks lub przeznaczonego do chemicznej przeróbki. Skład mineralny węgla jest obok stopnia jego uwęglenia istotnym czynnikiem wpływającym na wartość opa-

łową. Ponadto związki chemiczne tworzące substancję mineralną węgla determinują skład chemiczny popiołów, pyłów i spalin, które tworzą się w procesie spalania. Substancje te w znacznej mierze emitowane do środowiska naturalnego człowieka stanowią poważne zagrożenie dla jego zdrowia oraz otaczającej go biosfery (3). W procesach chemicznej przeróbki węgla substancja mineralna stanowi nie tylko uciążliwy balast, ale niekiedy działa katalitycznie bądź spełnia rolę osobliwej trucizny katalizatorów reakcji chemicznych.

Skład chemiczny substancji mineralnej węgla może stanowić ważną przesłankę teoretycznych rozważań nad genezą złóż węgla oraz warunków ich powstawania (4). Skład chemiczny popiołów jest pochodną składu mineralnego węgla. Można przyjąć założenie, że skład chemiczny popiołów jest geochemicznym zapisem składu mineralnego węgla. Na tej przesłance opiera się m.in. znaczenie badań geochemicznych nad występowaniem pierwiastków w popiołach węgla. Za J.E. Judowiczem (4) autorzy podjęli



Ryc. 1. Diagram korelacji genetycznych głównych składników popiołów węgla.

A, B i C – pola elipsy korelacji uporządkowane wg malejącej popiołowości, D – węgle o istotnej zawartości gliny w popiołach.

Fig. 1. Genetic correlation diagramme of major component of coal ashes.

A, B and C – correlation ellipse fields ordered according to decreasing ash content, D – coals with significant share of alumina in ashes.

próbę wykorzystania wyników analiz chemicznych popiołów węgla kamiennych do geochemicznej ich interpretacji.

GEOCHEMICZNE WSKAŹNIKI POPIOŁÓW WĘGLI

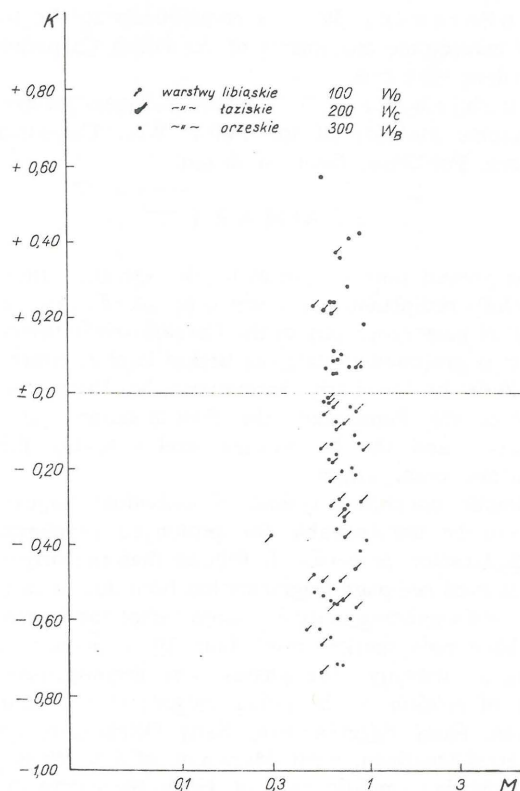
J.E. Judowicz wyróżnia dwa moduły określające jakościowy i ilościowy skład chemiczny głównych składników popiołotwórczych węgla. Moduł glinowo-krzemowy M , który wyraża się stosunkiem procentowej zawartości gliny do krzemu w przeliczeniu na odpowiednie tlenki:

$$M = \frac{Al_2O_3}{SiO_2} \quad [1]$$

i moduł wapniowo-magnezowo-żelazowy wyrażony wzorem [2]:

$$K = \frac{(CaO + MgO) - Fe_2O_3}{CaO + MgO + Fe_2O_3} \quad [2]$$

W oparciu o te dwa wskaźniki J.E. Judowicz przedstawia skład chemiczny popiołów w postaci diagramu genetycznego (ryc. 1). Na diagramie wyróżniono pola hipotetycznych mineralizacji: węglanowej (I), siarczkowej (II), krzemionkowej, znamiennej dla zanieczyszczeń węgla po-



Ryc. 2. Rozkład korelacji geochemicznych modułów węgla warstw libiążskich, łaziskich i orzeskich.

Fig. 2. Distribution of geochemical correlations of modules for coals from Libiąż, Łaziska and Orzesze Beds.

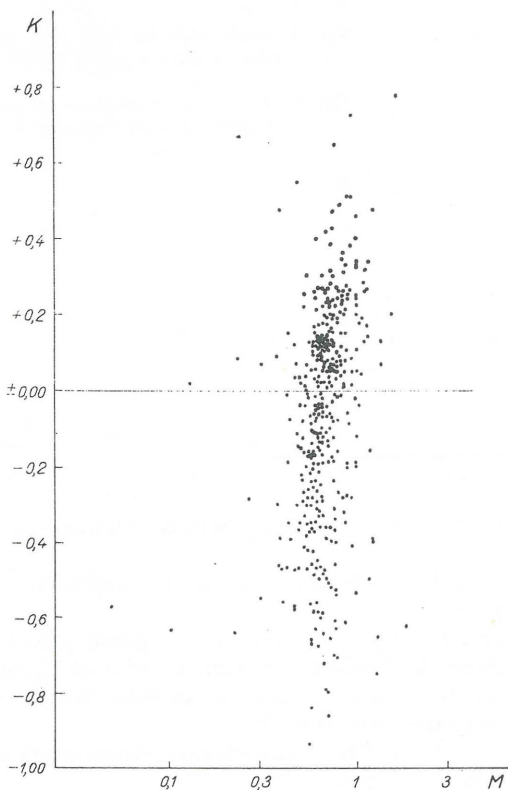
pięciem zewnętrznym (III) oraz pola typowe dla popiołu konstytucyjnego (A, B, C według malejącej popiołowości) i pole charakterystyczne dla substancji ilastych (D).

Wychodząc z abstrakcyjnego założenia, że jedynym czynnikiem kształtującym skład mineralny węgla, a pośrednio i popiołu, jest substancja nieorganiczna biomasy węglotwórczej rozkład korelacji modułów K i M powinien obejmować płaszczyznę znamioną dla popiołu konstytucyjnego. Jeżeli rozkład tych wartości jest inny, zatem musiały działać także inne czynniki kształtujące skład mineralny węgla. Tak np. jeżeli do torfowiska w stadium biochemicznym dopłynęły duże ilości jonów żelaza, to w odpowiednich warunkach mogła nastąpić mineralizacja siarczkowa (pole II). Podobnie, we wstępnym okresie rozkładu biomasy węglotwórczej, przy względnie wysokim ciśnieniu parcjalnemu CO_2 pod obecność jonów wapnia, magnezu i żelaza mogła nastąpić mineralizacja węglanowa (pole I). Skrajnie niskie wartości modułu M (pole III) pozwalają sądzić, że węgiel zawiera znaczne ilości krzemionki, typowe dla tzw. popiołu zewnętrznego.

Opierając się na przesłankach teoretycznych oraz obserwacjach poczynionych na bogatym materiale doświadczalnym stwierdza się następujące prawidłowości:

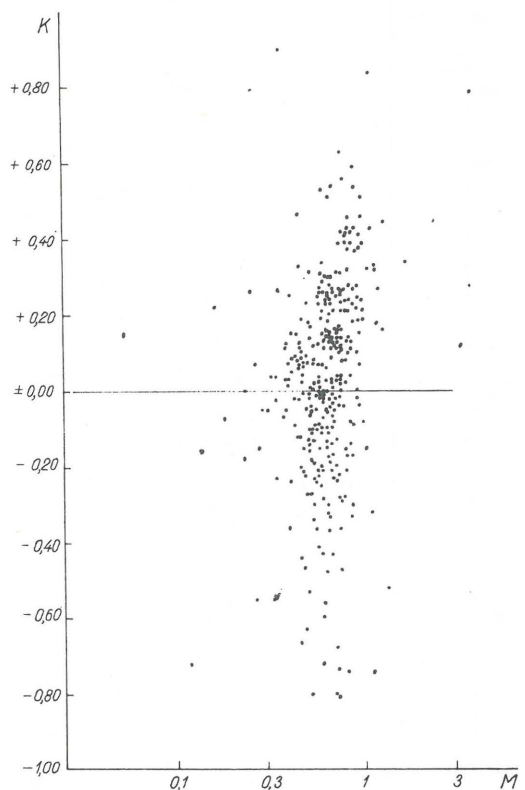
1. Moduł M wzrasta, gdy spada ogólna zawartość substancji mineralnej w węglach i ilość popiołu maleje, tym samym, gdy udział popiołu konstytucyjnego wzrasta i gdy popiół terygeniczny wzbogaca się w kaolinit i inne minerały ilaste, a także wodorotlenki gliny.

2. Moduł K wzrasta, gdy spada ilość popiołu terygenicznego, wzrasta udział popiołu konstytucyjnego i gdy mineralizacja węglanowa i siarczanowa przewyższa mineralizację siarczkową.



Ryc. 3. Rozkład korelacji geochemicznych modułów węgla warstw rudzkich.

Fig. 3. Distribution of geochemical correlations of modules for coals from the Ruda Beds.



Ryc. 4. Rozkład korelacji geochemicznych modułów węgla warstw siodłowych.

Fig. 4. Distribution of geochemical correlations of modules for coals from the Main Anticline Beds.

GEOCHEMICZNA INTERPRETACJA SKŁADU CHEMICZNEGO POPIOŁÓW WĘGLI KAMIENNYCH GZW

Opierając się na obszernym materiale analitycznym publikowanym przez T. Mieleckiego i współpracowników (5, 6) oraz na proponowanej geochemicznej interpretacji składu chemicznego popiołów węgla autorzy artykułu podjęli próbę ustalenia charakterystycznych cech i kierunków zmian w składzie mineralnym węgla GZW.

Na wykresach przedstawiono wartości modułów K i M ustalone dla węgla sklasyfikowanego z uwagi na warstwy genetyczne, z uwzględnieniem warstw libiąskich, łaziskich, orzeskich (ryc. 2), rudzkich (ryc. 3), siodłowych (ryc. 4) i porębskich z grupy warstw brzeźnych (ryc. 5).

Z przedstawionego materiału graficznego wynika szereg spostrzeżeń, co do zróżnicowania i genezy głównych składników mineralnych wyróżnionych grup węgla. Czynnikiem zasadniczo różnicującym substancję mineralną węgla poszczególnych warstw jest udział związków żelaza. Duża zmienność modułu K , który w licznych przypadkach przyjmuje bardzo niskie wartości, wskazuje na epigenetyczną w stosunku do pierwotnego torfowiska mineralizację pirytową. Od tej reguły, tylko sporadycznie, spotyka się odstępstwa wysokiej mineralizacji węglanowej wapniowo-magnezowej. Przykładem mogą tu być tylko niektóre próbki węgla warstw rudzkich i siodłowych. Przeważająca większość badanych węgla charakteryzuje się typowym rozkładem modułów wartości dla węgla o średniej i niskiej popiołowości (pola B i C).

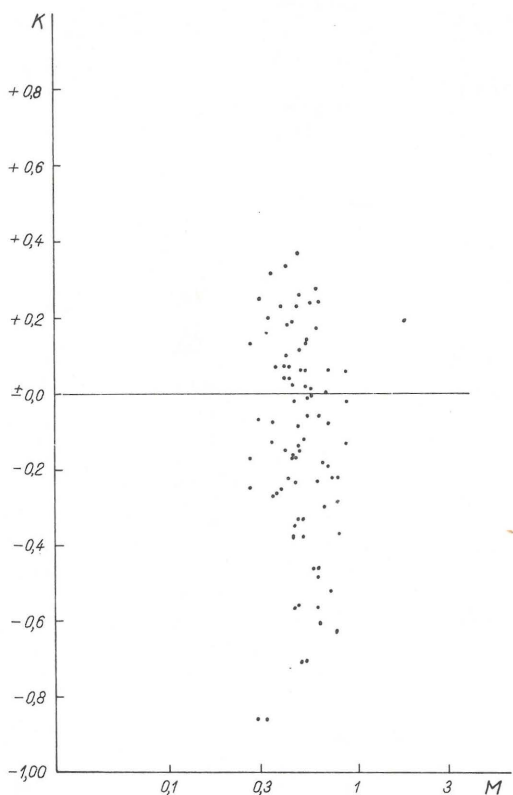
Małą zmienność modułu M mieszczącą się w znacznej mierze w paśmie zmienności minerałów ilastych stwier-

dza się w węglach warstw łaziskich i orzeskich (ryc. 2). Znacznie większą zmienność tego modułu dostrzega się w węglach pozostałych warstw. Główny kierunek zmian modułu M wskazuje na znaczny udział krzemionki w składzie mineralnym węgla, a więc składnika pochodzenia teryogenicznego. Tylko sporadycznie trafiają się węgle o bardzo wysokiej wartości modułu M , co może świadczyć o obecności w składzie mineralnym węgla odrębnej fazy hydrargilitowej, jako składnika ilów lub łupków węglowych.

Najbardziej zbliżonym do teoretycznego modelu jest rozkład wartości korelacji K i M uzyskany dla węgla warstw siodłowych. Rozkład ten wskazuje na intensywne kumulowanie się w zbiorniku sedimentacyjnym węglotwórczej substancji biogenicznej, której część nieorganiczna stała się głównym składnikiem substancji mineralnej. Odstępstwa od teoretycznego rozkładu korelacji modułów K i M (pola A, B i C) wynikają z doprowadzenia znacznych ilości jonów żelaza, które w sprzyjających warunkach pH i przy odpowiednim stężeniu jonów siarczkowych pochodzących z rozkładu substancji organicznej mogły spowodować wydzielanie się siarczku żelaza, jaki obecnie tworzy fazę pirytową.

Opierając się na środkach elips korelacji obliczonych dla węgla poszczególnych warstw genetycznych dostrzega się zmienną prawidłowość (ryc. 6). Poczynając od warstw libiąskich (serie 100) udział fazy pirytovej w kolejnych warstwach (serie 200, 300, 400 i 500) stopniowo maleje. Kierunek tej prawidłowości załamuje się dopiero w węglach warstw porębskich, a więc w grupie warstw brzeźnych.

Należy zwrócić uwagę, że prawidłowość ta ma charakter statystyczny, a więc w poszczególnych przypadkach



Ryc. 5. Rozkład korelacji geochemicznych modułów węgla warstw porębskich.

Fig. 5. Distribution of geochemical correlations of modules for coals from the Poreby Beds.

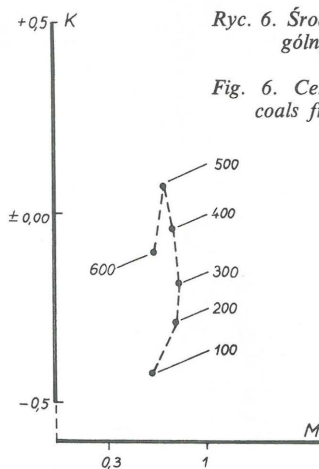
zależności, o których mowa, mogą kształtować się odwrotnie. Obserwacje te nie eliminują potrzeby prowadzenia badań szczegółowych, zwłaszcza mineralogicznych. Ponieważ skład chemiczny popiołów należy do standardowych oznaczeń przy ocenie jakości węgla dlatego wydaje się, że propozycja J.E. Judowicza wykorzystania tych wyników do oceny składu mineralnego węgla jest interesująca i wprowadza nowe wartości poznawcze.

Na podstawie powyższych uwag i poczynionych spostrzeżeń można sformułować następujące wnioski:

1. Zmienność składu chemicznego popiołów węgla poszczególnych poziomów genetycznych GZW może stanowić kryterium odrębności ich składu mineralnego.
2. Rozkład korelacji geochemicznych modułów pozwala sądzić, że składnikami różnicującymi substancję mineralną węgla GZW są zasadniczo piryt i krzemionka.
3. Tylko w sporadycznych przypadkach udział wapnia i magnezu można tłumaczyć epigenetyczną mineralizacją węglanową.
4. Rozkład zmienności modułu glinowo-krzemowego pozwala sądzić, że obok kaolinitu mogą występować w znacznych ilościach inne minerały ilaste, zwłaszcza illit i montmorylonit.
5. Kierunki zmian udziału fazy pirytowej w składzie mineralnym węgla, sklasyfikowanych ze względów genetycznych, wskazują na istnienie znamiennej dla węgla GZW geochemicznej prawidłowości.

LITERATURA

1. Gluskoter H.J. — Mineral Matter and Trace Elements in Coal. W pracy zbior.: Trace Elements in Fuel, pod red. Babu S.P., Advances in Chemistry Series



Ryc. 6. Środki elips korelacji węgla poszczególnych warstw genetycznych

Fig. 6. Centra of correlation ellipses for coals from individual genetic beds.

- 141, American Chemical Society Washington D.C. 1975.
2. Kuhl J. — Substancja mineralna w węglu. Prz. Gór. 1980 nr 2.
3. Pacyna J.M. — Elektrownie węglowe jako źródło skażenia środowiska metalami i radionuklidami. Pr. Nauk. Inst. Inżynierii Środowiska Polit. Wrocław, Seria: Monografie, Wrocław 1980.
4. Judowicz J.E. — Geochemija iskopajemych uglej. Nauka, Leningrad 1978.
5. Mielecki T., Krzyżanowska W. — Charakterystyka chemiczna popiołów węgla górnośląskich (próbki pokładowe). Pr. GIG, Seria M, Monografia Polskich Węgla, 1961 z. 7, komunikat nr 273.
6. Mielecki T., Krzyżanowska W., Perkowska M. — Popioły węgla okręgu gliwickiego — średni skład popiołów jako cecha charakterystyczna grupy pokładów. Wpływ składu substancji mineralnej na spiekalność węgla. Prace GIG, 1957 seria B, komunikat nr 203.

SUMMARY

The paper presents geochemical interpretation of chemical composition of coal ashes as proposed by J.E. Judowicz. Genetic diagramme of mineral matter in coals is discussed with reference to the concept of two modules — aluminium-silica (M) and calcium-magnesium-iron (K) — as geochemical indices.

The variability in hypothetical mineral composition of ashes of coals from the Upper Silesian Coal Basin is presented on the basis of theoretical promises and results of chemical analyses of the ashes. Moreover, some genetic conditions of this variability are indicated.

РЕЗЮМЕ

В работе излагается геохимическая интерпретация химического состава золы углей по схеме Юдовича. Исходя из определения двух модулей — алюминий-кремневого (M) и кальций-магний-железистого (K) в качестве геохимических показателей, проведено обсуждение генетической диаграммы минерального вещества углей.

На основании теоретических предпосылок, а также химических анализов золы углей Верхнесилезского угольного бассейна, показывается непостоянство их гипотетического минерального состава и указывается на некоторые генетические обусловленности этой изменчивости.