

## UWAGI O MIKROELEMENTACH W POPIOŁACH LEPIDOFITÓW KARBOŃSKICH Z GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO

UKD 550.42:561.38(113.5):552.574:553.94(438.23—13+438.31—15)

Próby badań zmierzających do wyjaśnienia genezy poszczególnych mikroelementów (pierwiastków śladowych) węgla kamiennych podejmowane są bardzo rzadko i tylko w związku z badaniem składu mineralnego popiołów pokładów węgla. Wskazanie, które mikroelementy są składnikami popiołu organicznego (roślinnego), a które związane zostały w procesie uwęglenia szczątków roślinnych jest bardzo trudne, gdyż wyniki analiz spektrochemicznych popiołów pokładów węglowych dostarczają tylko pośrednich wiadomości o ich genezie.

Wielce pomocną, choć nie bezpośrednią metodą dla rozwiązywania tych interesujących problemów, mogą być badania popiołów z uwęglonych szczątków roślinności węglotwórczej (lepidofity, kordaluty, kalamity). Ze zbiorów lepidofitów pochodzących z krawasko-śląskiego karbonu produktywnego wybrano do wstępnych badań spektralnych 12 okazów sygilarii i 3 okazy lepidodendronów o dobrze zachowanej i stosunkowo grubej (2—3 mm) zewnętrznej uwęglonie wityrnowej. Wybrane okazy reprezentują różnorodność gatunków, pochodzą z różnych pokładów węgla i z różnych kopalń.

### PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO BADAŃ ORAZ ICH SPOPIELENIENIE

Okazy lepidofitów zmywano wodą i szczoteczką dla usunięcia zewnętrznych zanieczyszczeń mineralnych, a następnie oddzielano wityrn od przylegającej skały za pomocą igły preparatorskiej. Otrzymaną próbkę okruszków wityrnu przeglądano pod lupą binokularną usuwając igłą preparatorską często spotykany piryt lub kalcyt. Dla dokładnego oddzielenia wityrnu od składników mineralnych zadawano próbki kwasem fluorowodorowym i przeplukiwano je kilkakrotnie wodą destylowaną. Otrzymano w ten sposób próbki wityrnu zbliżone do „idealnie czystych”, tzn. bez zanieczyszczeń mineralnych.

1-gramową lub niekiedy mniejszą próbkę wityrnu spopielało w muflowym piecu elektrycznym, podnosząc w nim stopniowo temperature do 400°C. Czas potrzebny do całkowitego spopielenia próbki w tej temperaturze wynosił 8 godz. Ilości popiołu uzyskane z poszczególnych próbek są bardzo różne (od 1 do 15,86% waz.) i to niekiedy nawet z różnych próbek okazów tego samego gatunku (np. *Sigillaria rugosa* z pokł. 356 kop. Jankowice i *S. rugosa* z pokł. 405 kop. Wieczorek).

Ilości popiołu, uzyskane po spopieleniu próbek pochodzących z okazów tego samego gatunku i z jed-

nego znaleziska, nie różnią się wyraźniej (np. próbki okazów 312 i 312<sup>1</sup> *S. rugosa* z pokł. 356 kop. Jankowice). Znaczne wahania ilości popiołu wykazuje po spopieleniu również roślinność współczesna, i to nieraz w obrębie tego samego gatunku. Wpływa na to szereg czynników, m. in. wiek rośliny i rodzaj podłoża (4).

### WYNIKI JAKOŚCIOWEJ ANALIZY SPEKTRALNEJ BADANYCH PRÓBEK

Wyniki wstępnej analizy spektralnej są dość interesujące i zasługują na krótkie ich omówienie. Spektralna analiza jakościowa badanych próbek wykazała obecność grupy pierwiastków obficie występujących w węglach i typowych dla popiołu roślin. Są to: Al, Ca, Mg, Mn, Si, Fe.

W grupie tej uderza całkowity brak sodu i potasu. Podobne obserwacje poczynił A. Gaweł (1) badając popioły ksyliitów z miocenu podkrakowskiego. Zdaniem tego autora sód i potas jako pierwiastki tworzące łatwo rozpuszczalne związki ulegały w procesie uwęglenia bądź całkowitemu usunięciu (potas), bądź bardzo znacznemu wylugowaniu (sód). Potas spotykamy często w popiołach węgla brunatnych i kamiennych, wydaje się wyłącznie składnikiem domieszek mineralnych. Grupe zidentyfikowanych pierwiastków śladowych reprezentują: As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Mo, Ni, Sc, Pb, Th, U, W, V (tab.). Analize wyników ująć można następująco:

1. Liczba pierwiastków śladowych oznaczonych w poszczególnych próbkach zróżnicowana jest w zakresie od 7 do 14, przy czym nieco większą różnorodność tych pierwiastków oznaczono w popiołach lepidodendronów.

2. Próbki odpowiadające okazom tych samych gatunków sygilarii, a nawet pochodzącym z jednego znaleziska nie wykazywały identycznych mikroelementów, co zauważyć można na przykładzie próbek 312 i 312<sup>1</sup>.

3. W popiołach sygilario wych nie stwierdzono pierwiastków: As, Ga, Ge, W; zidentyfikowano je tylko w popiołach lepidodendronów. Pierwiastki te, jak się przypuszcza nie odgrywają większej roli biologicznej, z wyjątkiem być może germanu. Zarówno w węglach brunatnych, jak i kamiennych zawartość tego pierwiastka podlega dużym wahanom. Jego koncentracje w popiołach węglowych bywają niekiedy nieoczekiwanie wysokie (5). A. Idzikowski (2) zalicza german do składników popiołu organicznego. Występowanie germanu w popiołach lepidodendro-

Gatunek	Pochodzenie okazu	Nr okazu (próbki)	As	Ba	Be	Co	Cr	Cu	Ga	Ge	Mo	Ni
<i>Sigillaria barbata</i>	Kop. Wujek	131 <sup>2</sup>	.	+++	+	.	++	++	.	.	.	.
<i>S. boblayi</i>	Kop. Wujek	131 <sup>1</sup>	.	++	+	+	++	++	.	.	+	++
<i>S. elegans</i>	Kop. Bielszowice p. 405/2	246	.	++	.	.	+	+++	.	.	.	.
<i>S. mamillaris</i>	Kop. Jankowice p. 408/1	251	.	+++	+	+	++	+	.	.	++	++
<i>S. rugosa</i>	Kop. Wieczorek p. 405	26	.	+++	++	.	+	+	.	.	+	.
<i>S. rugosa</i>	Kop. Jankowice p. 356	312	.	+++	+	.	++	++	.	.	.	.
<i>S. rugosa</i>	Kop. Jankowice p. 356	312 <sup>1</sup>	.	++	+	+	+	+	.	.	++	+
<i>S. schlotheimiana</i>	Kop. Jankowice p. 408/5	311	.	+++	+	.	+++	++	.	.	++	+
<i>S. schlotheimiana</i>	Kop. Wujek p. 403	313	.	++	+	.	++	++	.	.	+	.
<i>S. sp.</i>	Otw. w. K-24 p. 358	213	.	++	+	+	++	++	.	.	.	+
<i>S. transversalis</i>	Kop. Makoszowy p. 405/2	273	.	++	+	.	++	+	.	.	śl.	.
<i>S. voltzi</i>	Kop. Wujek p. 403	134	.	+++	+	+	++	+	.	.	+	++
<i>Lepidodendron obovatum</i>	Kop. Wieczorek	1	.	.	+	.	+	++	+	+	śl.	.
<i>L. aculeatum</i>	Kop. Jankowice p. 404/2	2	+	.	+	.	++	+	+	+	śl.	śl.
<i>L. pulvinatum</i>	Kop. Jankowice p. 501/1	3	+	śl.	+	.	++	+	+	+	+	śl.

Analizę spektralną przeprowadził M. Szecówka. Objasnienia: (śl.) jakościowa ocena ilości pierwiastków śladowych od najmniejszej, do największej (+++); (.) brak pierwiastka.

nów — w świetle dotychczasowych badań — nie jest całkiem jasne. Jak stwierdza A. Gawęł (1) również nie wszystkie badane przez niego ksylicy mioceńskie zawierały german.

4. W każdej badanej próbce stwierdzono obecność pierwiastków: Cr, Cu, V.

Z. Walenczak (4) badając udział chromu w procesach biogeochemicznych stwierdza, że jego zawartość w organizmach współczesnych roślin jest zależna od rozpuszczalnych związków tego pierwiastka w podłożu. Zdaniem A. Idzikowskiego (2) brak chromu w wielu popiołach węgla górnośląskich wskazuje, że pierwiastek ten nie był niezbędny dla vegetacji karbońskich roślin węglotwórczych. Stąd wnioskuję on, że chrom należy uważać raczej za składnik popiołu związanego w procesie uwęglenia, natomiast jego obecność w popiele organicznym uwarunkowana jest przypadkową obecnością rozpuszczalnych związków tego pierwiastka w otoczeniu torfowiska karbońskiego.

Na podstawie obecności chromu we wszystkich badanych próbkach można przypuszczać, że był on łatwo przyswajalny przez lepidofity karbońskie, a być może i niezbędny dla ich vegetacji. Wydaje się, że można zaliczać ten pierwiastek zarówno do popiołu organicznego, jak i związanego.

Miedź jest najprawdopodobniej mikroelementem niezbędnym dla życia organizmów, a nawet można przypuszczać, że jest ściślej związana z popiołem roślinnym (2). W badaniach nad popiołami węgla górnośląskich A. Idzikowski (2) uwidacznia powiązanie tego pierwiastka z popiołem organicznym. Na podstawie występowania miedzi w każdej badanej próbce można sądzić, że był to pierwiastek istotny w procesach życiowych karbońskich lepidofitów.

Ścisłe powiązanie wanału z kaustobolitami, a w szczególności z węglami, wskazuje — zdaniem A. Idzikowskiego (2) — na niewątpliwą jego przy-

ależność przede wszystkim do popiołu organicznego. Wyniki przeprowadzonej analizy potwierdzają poglądy tego autora.

5. Na ogół uwidacznia się — znane w popiołach węgla górnośląskich — współwystępowanie pierwiastków Ni i Co. Pierwiastki te określane są dość często jako składniki popiołu związanego w procesie uwęglenia. A. Idzikowski (2) zalicza nikiel i kobalt do składników popiołu organicznego. Nie zawsze notowana obecność tych pierwiastków pozwala przypuszczać, że gromadzenie się związków niklu i kobaltu w węglach mogło odbywać się częściowo pod wpływem czynników biogeochemicznych, a częściowo dzięki sorpcyjnym własnościom węgla, szczególnie wtedy, kiedy cyrkulujące wody w obrębie sedimentacyjnego basenu węglowego miały kontakt z produktami wietrzenia zasadowych skał magmowych.

6. Najbardziej interesujące i zasługujące na podkreślenie jest występowanie pierwiastków promieniotwórczych: Th i U lub Th we wszystkich badanych próbkach. Tor i uran stwierdzono we wszystkich popiołach sygillariowych; obecność toru wykazały popioły lepidodendronów.

Zwiększone zawartości uranu notowane są dość często w węglach i ropach naftowych. Zwiększone koncentracje uranu spotyka się również nierzadko w węglach zagłębia górnośląskiego, zwłaszcza w pokładach węgla obszaru wschodniego. Przypuszcza się, że mineralizacja uranowa powstała w wyniku doprowadzenia uranu z kompleksów arkozowo-piaszkowych do pokładów węgla wskutek procesów infiltracyjnych (3). Wyniki przeprowadzonej analizy dają podstawę przypuszczeniom, że karbońskie lepidofity, a szczególnie sygillarie odegrały niemałą rolę w procesie koncentracji uranu w pokładach węgla.

Nieoczekiwane jest występowanie toru we wszystkich badanych próbkach. Wiadomo bowiem, że mi-

Sc	Sn	Pb	Th	U	W	V	Ilość popiołu w % wag.
.	.	++	+	+	.	+	4,22
+	.	+	++	+	.	+	4,41
.	.	śl.	+	+	.	śl.	2,39
+	+	++	++	++	.	+	2,00
.	.	.	śl.	+	.	śl.	7,06
+	śl.	++	++	++	.	+	2,76
+	.	śl.	++	++	.	śl.	2,64
.	.	++	++	+	.	+	1,78
+	.	+	++	+	.	+	2,40
+	śl.	śl.	+	++	.	+	6,02
+	śl.	++	++	++	.	+	1,00
+	.	+	++	+	.	+	4,70
.	śl.	śl.	śl.	.	śl.	+	15,38
.	+	+	+	.	+	+	3,75
.	+	śl.	+	.	+	+	6,46

nerały torowe są bardzo odporne na wietrzenie, stąd procesy wietrzenia w bardzo małym stopniu przyczyniają się do migracji toru w powierzchniowej strefie litosfery. Odporność minerałów toru na wietrzenie powoduje, że wody kładące lęgają ze skał stosunkowo niewielkie ilości tego pierwiastka, a zatem wydaje się, że możliwości jego koncentracji na drodze procesów biologicznych są niewielkie. Obecność toru w popiołach wszystkich badanych próbek wskazywać może na możliwości przyswajania tego pierwiastka przez lepidofity karbońskie, w warunkach wyjątkowo znacznej jego koncentracji w otoczeniu karbońskich torfowisk.

## LITERATURA

- Gaweł A. — Pierwiastki śladowe w popiołach asfaltytów i lignitów. Roczn. PTG, 1962, t. XXXII, z. 4.
- Idzikowski A. — O występowaniu niektórych mikroelementów w węglach kamiennych warstw rudzkich i siodłowych na Górnym Śląsku. Arch. miner., 1961, t. XXIII, z. 2.
- Saldan M. — Metalogeneza uranu w utworach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Z badań złóż kruszców, 1965. Biul. nr 193.
- Walenczak Z. — Podstawy metodyczne poszukiwań biogeochemicznych na Dolnym Śląsku na przykładzie nikielu, kobaltu i chromu. Arch. miner. 1961, t. XXIII, z. 2.
- Widawska J., Winnicki J. — German w pokładach węgla zagłębia górnośląskiego. (Komun. GIG nr 3, Katowice, 1958.

## SUMMARY

The present work is a contribution to the explanation of the origin of the individual microelements found to occur in hard coal ashes. Trace elements have been determined in ashes of 15 samples of charred fragments of lepidophytes, which make the main coal-forming group of the Carboniferous vegetation. Such chemical elements as Cu, Cr and V, found to appear in the samples examined, prove that they are constituents of organic ash. Of considerable importance are here radioactive elements such as Th and U or Th, which occur in all the samples studied. This allows the author to suppose that the Carboniferous lepidophytes have played a considerable part in the process of concentration of these chemical elements in coal measures.

## РЕЗЮМЕ

Работа посвящена выяснению генезиса микроэлементов в золе каменных углей. Определены рассеянные элементы в золе 15 образцов обугленных остатков лепидофитов, составляющих основную группу углеобразующей растительности карбона. Выявленное наличие во всех образцах Cu, Cr, V подтверждает предположение о их принадлежности к органической золе. Интерес представляет присутствие радиоактивных элементов тория и урана во всех образцах. Исходя из этого можно предполагать, что каменноугольные лепидофиты играли существенную роль в процессе концентрации этих элементов в угольных пластах.