

węgiel brunatny, pierwiastki, minerały, statystyka

Paweł GOLDSZTEJN*

KONCENTRACJE WYBRANYCH PIERWIASTKÓW W WĘGLU BRUNATNYM ZE ZŁOŻA OŚCISŁOWO W REJONIE KONINA

Przy wykorzystaniu nowoczesnych technik instrumentalnych: ICP-MS, ICP-AES, ASA oraz analizatora rtęci Mercury SP-3D, określone zostały koncentracje wybranych pierwiastków w węglu brunatnym ze złoża Ościsłowo. Przedstawiono zawartości: Ca, Cr, Co, Zn, As, Se, Cd, Fe, Hg i S. Porównano je z ich średnią zawartością w górnej części skorupy ziemskiej. Wyniki badań posłużyły do określenia zmienności zawartości wymienionych pierwiastków oraz do ustalenia ich wzajemnych korelacji. Analiza korelacji pozwoliła na wysnucie wniosków o obecności siarczków żelaza i arsenu w badanych węglach.

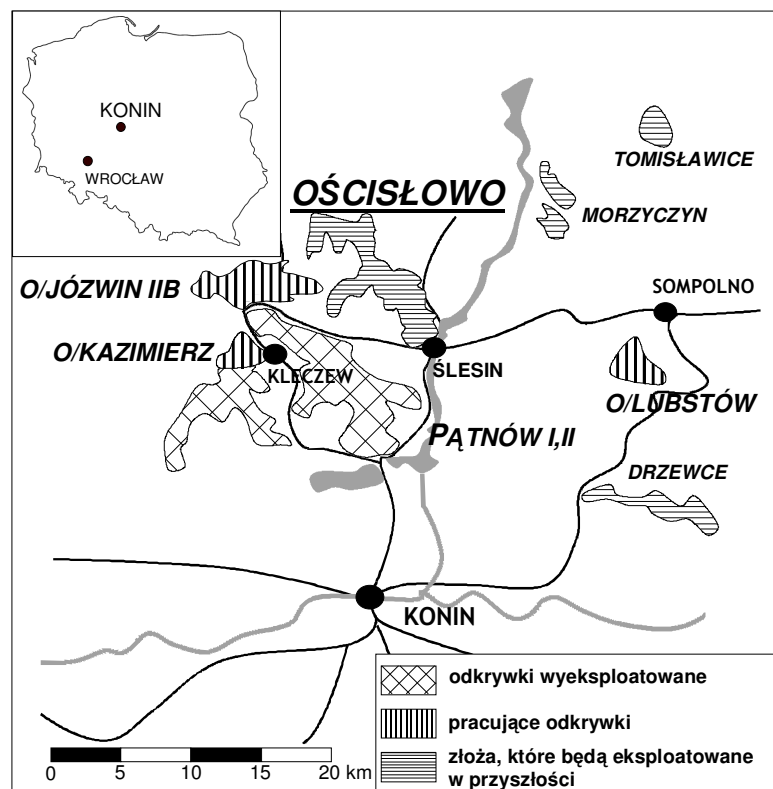
1. LOKALIZACJA I BUDOWA GEOLOGICZNA ZŁOŻA OŚCISŁOWO

Złoże Ościsłowo leży 20 km na północ od Konina, w bezpośrednim sąsiedztwie Kleczewa, Skulska i Ślesina (rys. 1). Złoże to jest jednym z wielu udokumentowanych złóż węgla brunatnego w tym rejonie, jego udostępnienie planowane jest na najbliższe lata. Złoże jest wydłużone w kierunku NW–SE, jego granice są granicami erozyjnymi związanymi z plejstocенską erozją pierwotnie rozległego basenu mioceńskiej sedymentacji organicznej.

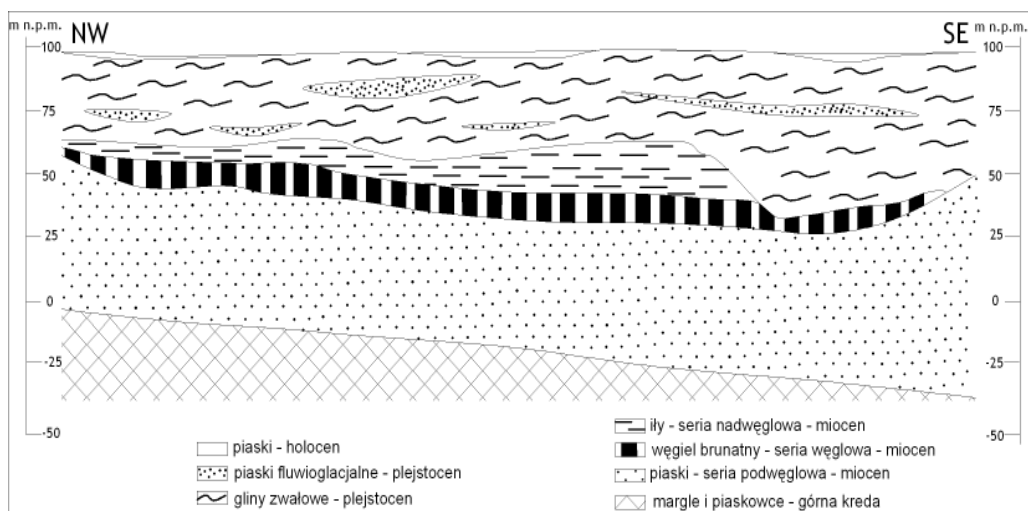
Podłoże mioceńskiej serii węglonośnej stanowią wapienie i margle górnej kredy [3], powierzchnia stropowa skał podłoża zapada na południe – od 10 m p.p.m. w części północnej do 40 m p.p.m. w części południowej. Kompleks skał kredy przykryty jest miększą pokrywą skał kenozoicznych. Kenozoik rozpoczyna się paleogeńskimi zwietrzelinami margli i wapieni występującymi w odizolowanych zagłębieniach podłoża [3]. Miejscami bezpośrednio na skałach kredy lub na paleogeńskich zwietrzelinach występują piaski górnego oligocenu. Wyżej zalegają osady mioceńskie, których dolną część stanowią występujące na całym obszarze tzw.

* Politechnika Wroclawska, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii,
e-mail: pawel.goldstejn@pwr.wroc.pl

„piaski podwęglowe”. Na nich zalega pokład węgla brunatnego. Zgodnie z podziałem stratygraficznym Piwockiego [1] należy on do I grupy pokładów środkowopolskich. Pokład o miąższości sięgającej około 11 metrów stanowią ciemnobrązowe węgle detrytowe, miejscami detrytowo-ksylitowe. W części południowej poza pokładem głównym występuje także oddzielona od niego osadami piaszczystymi tzw. „ława dolna” o niewielkiej miąższości. Główny pokład węgla zalega na poziomie 34–56 m n.p.m. Ponad pokładem węgla występują ropy i pyły górnego miocenu. Seria ilasta pierwotnie pokrywała cały obszar złoża, jednak w wyniku działalności łądolodu w plejstocenie, na znacznej części złoża osady ilaste zostały zerodowane. Ponad miocenną serią ilastą, bezpośrednio na pokładzie węgla, bądź na piaskach serii „podwęglowej” zalega gruby kompleks osadów plejstocennych. Są to przede wszystkim gliny glacialne i piaski fluwioglacjalne związane ze zlodowaczeniem środkowopolskim i północnopolskim [3]. Osady glacialne przykryte są holocennymi piaskami rzecznyymi i namułami związanymi głównie z dolinkami cieków i z podmokłościami. Na podstawie danych z otworów wiertniczych [5] wykonano schematyczny przekrój geologiczny przez złoża (rys. 2.).



Rys. 1. Lokalizacja złoża Ościsłowo
Fig. 1. Location of Ościsłowo coal deposit



Rys. 2. Przekrój geologiczny przez złoże Ościsłowo
 Fig. 2. Ościsłowo coal deposit cross-section

2. METODYKA BADAŃ

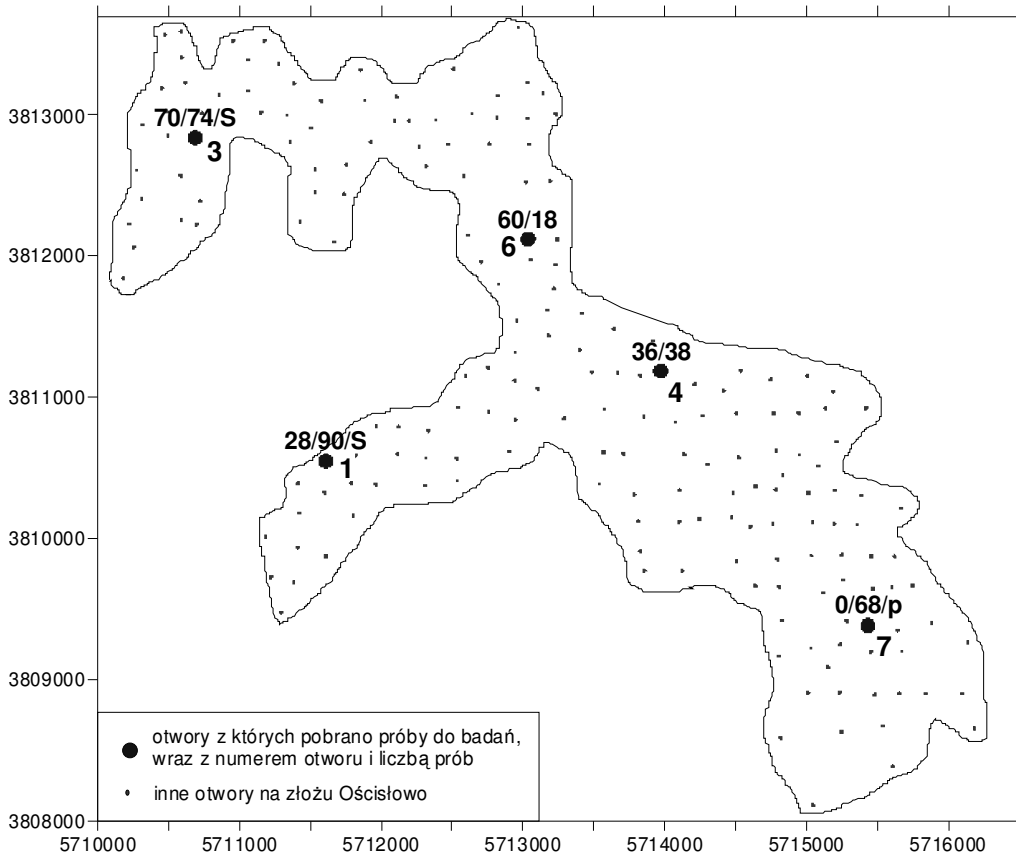
Materiał badawczy uzyskano z rdzeni otworów wiertniczych, wykonywanych w ramach dokumentowania złoże Ościsłowo w 2005 r. Próby pobierane były bezpośrednio po wydobyciu rdzenia na powierzchnię i opisaniu go w skrzynkach, w ilości około 200–300 g. Próby te zostały następnie uśrednione i zmielone do frakcji 0,25–0,75 mm. Do badań zawartości poszczególnych pierwiastków wykorzystano 21 prób węgla z 5 otworów na złoże Ościsłowo (rys. 3), wybranych tak aby możliwie dobrze reprezentowały poszczególne rejony złoże a także makroskopową zmienność węgla w profilu.

Badania zawartości pierwiastków w węglu wykonane zostały w Instytucie Chemii Organicznej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej. Oznaczono koncentracje następujących pierwiastków: Ca, Cr, Co, Zn, As, Se, Cd, Fe, Hg i S. Próbkę zostały wstępnie roztworzone na mokro przy użyciu mineralizatora mikrofalowego MLS-1200 (Milestone) z wykorzystaniem energii mikrofal i HNO_3 w układzie zamkniętym.

Do analizy poszczególnych grup pierwiastków wykorzystano różne metody badawcze:

- Hg oznaczono na automatycznym analizatorze rtęci Mercury SP-3D (Nippon Instruments Co.) – bez wstępnego roztrawiania, metodą dwukrokowego łączenia złota przez termiczny rozkład w ceramicznej rurze spalania,

- Cr, Co, Zn, As, Se i Cd oznaczone zostały metodą ICP-MS (ang. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) przy użyciu spektrometru XSeries ICP-MS (Thermo Electron Co.),
- Ca i S oznaczono metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną ICP-AES (ang. *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*) na spektrometrze amerykańskiej firmy Thermo Jarrell Ash,
- Fe oznaczono metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej (ASA) na spektrometrze Unicam Solar M6 (Thermo Electron Co.).



Rys. 3. Mapa dokumentacyjna miejsc poboru prób węgla

Fig. 3. Coal sampling sites

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Oznaczenia zawartości poszczególnych pierwiastków w próbach pobranych ze złoża Ościsłowo przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Koncentracje wybranych pierwiastków w węglu brunatnym ze złoża Ościslówo
Table 1. Abundances of selected elements in brown coals from Ościslówo deposit

nr otworu	głębokość [m p.p.t.]	Ca [ppm]	Cr [ppb]	Co [ppb]	Zn [ppb]	As [ppb]	Se [ppb]	Cd [ppb]	Fe [ppm]	Hg [ppb]	S [ppm]
28/90/S	40,8	23785	25600	3324,0	336000	152800	2928	122	16888	159,4	68080
36/38	47	10315	4153	792,8	146,7	211400	4376	178,7	29793	140,5	102700
	48	18735	3809	421,1	36,85	24420	3845	5,99	483,7	85,47	45690
	49	16230	4587	367,5	16,14	6759	4351	1,92	650,3	146,5	32475
	49,2	11950	3631	413,4	23,01	4532	3620	nw	739,6	62,81	35335
0/68/P	61	17230	16630	536,7	109,9	10550	5414	65,79	2553	64,56	36720
	62,2	19975	4967	670,5	48,29	4605	1039	nw	997,3	128,4	38740
	64	16840	3644	520,4	32,85	11240	931,4	nw	194	45,7	39255
	65,5	15726	5770	604,3	32,61	5390	2243	nw	426,1	130,6	35570
	67	13505	24190	915,0	53,91	11010	5570	66,77	717,27	209,43	36350
	70	11372	9790	809,7	39,69	5723	2128	9,66	355,6	65,97	27230
60/18	72	16945	7575	520,4	54,99	16240	5463	15,64	5308	106,3	35745
	56,2	16440	5317	1468	92,71	10560	4717	12,85	2539	454,8	38165
	56,7	17635	5370	1675	56,9	6102	2372	0,26	2890	46,86	37530
	57,2	17229	5370	1416	707800	25510	2796	30,19	2732	81,01	33660
	58,2	17630	4312	1094	255300	6204	3039	296,4	8989	141,3	66930
	60,2	16757	8316	2265	78,58	9183	99,97	6,47	8423	100,6	46155
70/74/S	62,2	19975	7590	1327	68,84	8414	3947	12,32	2867	46,68	42355
	45,4	17090	49590	7457	220,4	44700	1514	475,1	5166	126,0	44705
	46,5	15715	16230	6220	122,7	15680	nw	111,5	3771	31,89	36315
	49,5	16185	3496	1297	44,08	8131	1290	22,23	17652	52,11	76845

nw – nie wykryto

Należy zwrócić uwagę na wysokie zawartości Cr, Zn i As w otworze 28/90/S, w którym pokład węgla ma najmniejszą miąższość spośród wszystkich analizowanych otworów. Zawartość Zn jest także wysoka w środkowej części profilu węgla w otworze 60/18, zaś Co i Cr w środkowej i stropowej części profilu w otworze 70/74/S w zachodniej części złoża. Znamienna jest także niska, poniżej wykrywalności sprzętu laboratoryjnego, zawartość Cd w części profilu otworu 36/38. Zawartość żelaza jest najwyższa w stropowej partii profilu otworów 36/38 i 28/90/S oraz w spągu otworu 70/74/S. Warto podkreślić jest dość wysoka zawartość siarki w badanych próbach, sięgająca >10%.

Na podstawie danych z tabeli 1 wykonano podstawowe statystyki zawartości poszczególnych pierwiastków, które zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2. Podstawowe parametry statystyczne opisujące zmienność zawartości pierwiastków
Table 2. Descriptive statistics of selected elements abundances variability

pierwiastek	średnia	odchylenie standardowe	25 percentyl	75 percentyl	min	max	mediana	kurtoza
Ca [ppm]	16536,38	3017,96	15726	17630	10315	23785	16840	1,22
Cr [ppb]	10473,19	11113,47	4312	9790	3496	49590	5370	7,33
Co [ppb]	1624,51	1882,94	536,7	1468	367,5	7457	915	5,23
Zn [ppb]	61922,82	172993,05	39,69	122,7	16,14	707800	56,9	10,17
As [ppb]	28531,1	52732,66	6204	16240	4532	211400	10550	8,37
Se [ppb]	3084,17	1629,69	1514	4351	99,97	5570	2983,5	-0,98
Cd [ppb]	84,34	128,17	9,66	111,5	0,26	475,1	22,23	5,02
Fe [ppm]	5434,99	7499,96	717,27	5308	194	29793	2732	4,96
Hg [ppb]	115,57	90,6	62,81	140,5	31,89	454,8	100,6	10,01
S [ppm]	45550	18196,57	35745	45690	27230	102700	38165	4,08

Największą zmiennością zawartości charakteryzuje się koncentracja Zn i As. Zawartość S, Ca i Hg jest relatywnie stała we wszystkich analizowanych próbach.

Porównano także średnie zawartości tych pierwiastków z wartością klarka (średnią zawartością w górnej części skorupy ziemskiej), prezentuje to tabela 3. Wartości średnie (klarka) przyjęto za Rudnickiem i Gao [2]. Określono również współczynnik EF (ang. *Enrichment Factor*), charakteryzujący stopień wzbogacenia lub zubożenia węgli w pierwiastki w stosunku do ich średniej zawartości w skorupie ziemskiej.

Tabela 3. Porównanie zawartości badanych pierwiastków w węglu ze złoża Ościsłowo i w górnej części skorupy ziemskiej
Table 3. Abundances of selected elements in brown coal from Ościsłowo deposit compared to Clark value of Upper Earth crust

pierwiastek	średnia	klark	EF
Ca [ppm]	16536,38	35900	0,46
Cr [ppb]	10473,19	92000	0,14
Co [ppb]	1624,51	17300	0,09
Zn [ppb]	61922,82	67000	0,92
As [ppb]	28531,1	4800	5,94
Se [ppb]	3084,17	90,0	34,27
Cd [ppb]	84,34	90,0	0,94
Fe [ppm]	5434,99	50400	0,11
Hg [ppb]	115,57	50,0	2,31
S [ppm]	45550	525	86,8

EF – współczynnik stopnia wzbogacenia
(EF = średnia/klark)

Należy zauważyć znaczne wzbogacenie węgla w Se i S oraz dość wyraźne w As, w porównaniu do średniej zawartości tych pierwiastków w górnej części skorupy ziemskiej, a także zubożenie w Cr, Co i Fe.

Wykonano także korelację zawartości poszczególnych pierwiastków (tab. 4). Za korelacje istotne przyjęto wartości zgodne z wytycznymi Zielińskiego i Zielińskiego [4] przy poziomie istotności $\alpha=0,05$: dla populacji 17 danych (Cd) $R_{kr}>0,41$, dla populacji 20 danych (Se) $R_{kr}>0,38$, dla populacji 21 danych (pozostałe pierwiastki) $R_{kr}>0,37$. Istotne korelacje wyróżniono (tab. 4).

Tabela 4. Korelacje zawartości poszczególnych pierwiastków (wyróżniono wartości istotne)
Table 4. Correlations of abundances of selected elements (significant values marked)

	<i>Ca</i>	<i>Cr</i>	<i>Co</i>	<i>Zn</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>	<i>Cd</i>	<i>Fe</i>	<i>Hg</i>	<i>S</i>
<i>Ca</i>	1									
<i>Cr</i>	0,31	1								
<i>Co</i>	0,3	0,78	1							
<i>Zn</i>	0,25	0,03	0,07	1						
<i>As</i>	0,11	0,23	0,18	0,2	1					
<i>Se</i>	0,32	0,08	-0,3	0,04	0,2	1				
<i>Cd</i>	-0,03	0,61	0,57	0,06	0,28	-0,19	1			
<i>Fe</i>	0,13	0,08	0,15	0,13	0,82	0,09	0,22	1		
<i>Hg</i>	0,05	0,08	-0,03	0	0,12	0,37	0,03	0,04	1	
<i>S</i>	0,49	0,13	0,17	0,12	0,69	0,27	0,23	0,87	0,06	1

Widoczna jest istotna korelacja Fe i As co sugerować może obecność arsenków żelaza – lelingitu (FeAs_2), korelacja S i Fe wskazywać może na występowanie siarczków żelaza – przede wszystkim pirytu i markasytu (FeS_2) oraz melnikowitu (FeS). Szczególnie prawdopodobne jest to w przypadku w stropowej części profilu węgla w otworze 36/38, gdzie wykazano najwyższe koncentracje Fe i S (tab. 1) Korelacje te i wysoka zawartość arsenu może wskazywać także na występowanie arsenopirytu (FeAsS) w badanych węglach. Niskie korelacje S i Zn wskazywać mogą na niewielką obecność sfalerytu (ZnS). Wysokie korelacje Co i Cr, Cd i Cr oraz Cd i Co mogą przypuszczalnie być związane z współwystępowaniem tych pierwiastków w kompleksach metaloorganicznych w węglu.

4. PODSUMOWANIE

Węgla brunatne złoża Ościsłowo charakteryzują się dość stałymi koncentracjami wapnia (1,65%), kobaltu (1,62 ppm), selenu (3,08 ppm), kadmu (84 ppb) i rtęci (115,6 ppb), bardzo zmienną zawartością chromu, cynku i arsenu. Zawartość żelaza sięga 3% a siarki ponad 10% w stropie profilu w otworze 36/38, co związane być może z obecnością piryty.

W porównaniu ze średnim składem pierwiastkowym górnej części skorupy ziemskiej można zauważyć podwyższone koncentracje siarki i selenu, zaś stężenia chromu, kadmu i żelaza są obniżone.

Wysokie korelacje Fe i S zdają się wskazywać na obecność siarczków żelaza (piryt, markasyt, być może melnikowit), zaś istotne korelacje Fe i As być może są związane z obecnością lelingitu i arsenopiryty.

Praca naukowa finansowana ze środków grantu wewnętrznego dla doktorantów (badania własne) Politechniki Wrocławskiej nr 332079 na rok 2006.

LITERATURA

- [1] PIWOCKI M., *Zasięg i korelacja głównych grup trzeciorzędowych pokładów węgla brunatnego na platformowym obszarze Polski*, Przegląd Geologiczny 40/1992, 281–286.
- [2] RUDNICK R.L., GAO S., *Composition of the continental crust*, Treatise on Geochemistry 3/2004., 1–64.
- [3] STANKOWSKI W., BIEDROWSKI Z., STANKOWSKA A., KOŁODZIEJ G., WIDERA M., WILKOSZ P., *Litologia i stratygrafia kenozoiku okolic Konina*. Przegląd Geologiczny 43/1995, 559–564.
- [4] ZIELIŃSKI R., ZIELIŃSKI W., *Podręczne tablice statystyczne*, Wydawnictwo Naukowo-techniczne, Warszawa 1987.
- [5] *Dokumentacja geologiczna złoża węgla brunatnego Ościsłowo w kat. B, C₁, C₂*, Przedsiębiorstwo Geologiczne Proxima S. A. we Wrocławiu, 2006.

ABUNDANCES OF SELECTED ELEMENTS IN BROWN COAL FROM OŚCISŁOWO DEPOSIT IN KONIN AREA

Novel instrumental techniques, such as ICP-MS, ICP-AES, ASA and Mercury SP-3D were used for determination of abundances of selected elements in brown coal from Ościsłowo deposit. Concentrations of Ca, Cr, Co, Zn, As, Se, Cd, Fe, Hg i S were analyzed in this research. The abundances were compared to Upper Earth-crust Clarke values. The variability of abundance of those elements was also determined in form of parameters of descriptive statistics. The analysis of correlations between abundances of particular elements led to the assessment that ferrum and arsenium sulphides may occur in coals of Ościsłowo deposit.