

HENRYK R. PARZENTNY*

Srebro, cyna i wolfram w węglu z formacji Lublina (westfal B) w Lubelskim Zagłębiu Węglowym (LZW)

Wprowadzenie

Geochemiczne badania karbońskich formacji węglonośnych Polski mają duże znaczenie dla poznania przyczyn i miejsc kumulowania się w złożach węgla pierwiastków śladowych. Do tej pory zostały odnotowane m.in. prawidłowości w zakresie zmian zawartości niektórych pierwiastków w węglu w profilu i po rozciągłości ogniw litostratygraficznych i pojedynczych pokładów węgla. Obiektem tych badań najczęściej był i nadal jest węgiel z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW), rzadko z Dolnośląskiego (DZW) i Lubelskiego Zagłębia Węglowego (LZW).

W formacji Lublina występują pokłady węgla o największej w LZW, względnie dużej i stałej grubości oraz przydatności do wydobycia i przemysłowego zastosowania (Porzycki, Zdanowski 1995). Zwiększający się udział węgla z LZW w całkowitej masie rocznego wydobycia węgla kamiennego w Polsce skłania do jednoczesnego geochemicznego jego poznawania. Badania geochemiczne węgla LZW rozpoczął Państwowy Instytut Geologiczny (PIG). W ramach współpracy objętej programem „Funduszu M. Curie-Skłodowskiej”, w Oddziale Górnośląskim PIG w Sosnowcu, w Głównym Instytucie Górnictwa w Katowicach i na Wydziale Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego w Sosnowcu oznaczono pod kierunkiem Marczaka (1978) i Cebulaka (1979) zawartości 25 pierwiastków podrzędnych i śladowych (As, Ba, Be, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Ga, Ge, Li, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr) w 219 próbkach węgla z rdzeni 12 otworów wiertniczych w złożu Chełm. Wyniki tych badań zostały już częściowo opublikowane (Cebulak 1983; Cebulak,

* Dr, Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, 41-200 Sosnowiec, ul. Będzińska 60,
e-mail: henryk.parzentny@us.edu.pl

Rózkowska 1983; Marczak 1985; Marczak, Lewińska 1982; Marczak, Lewińska-Ochwat 1989; Marczak, Parzenty 1985, 1989). Geochemiczne badania węgla z LZW zamierza kontynuować również autor niniejszego artykułu u boku innych i wraz z innymi autorami.

Celem niniejszej pracy jest określenie zróżnicowania zawartości niektórych pierwiastków śladowych w węglu oraz ustalenie znaczenia materii organicznej i substancji mineralnej w występowaniu pierwiastków w węglu formacji Lublina. Ten cel starano się osiągnąć poddając węgiel ze złóż Chełm i Bogdanka badaniom na obecność pierwiastków, których w węglu z LZW do tej pory nie oznaczono. O wyborze do badań Ag, Sn i W zdecydował łatwiejszy dla autora dostęp do instrumentarium analitycznego.

1. Badania, wyniki i ich opracowanie

1.1. Przedmiot i zakres badań

Przedmiotem badań było 30 próbek węgla kamiennego wziętych z zachowanych rdzeni 8 otworów wiertniczych wykonanych na obszarze lub w sąsiedztwie złoża Chełm (Cyców IG-5, Cyców IG-6, Dorohucza IG-4, Dorohucza IG-5, Dorohucza IG-6, Dorohucza IG-8, Syczyn IG-2 i Syczyn IG-3). Próbkę węgla z rdzeni pobrał i przekazał do badań Państwowy Instytut Geologiczny. Badaniami objęto również 6 próbek węgla z pokładów 382 i 385/2 wziętych w czynnych przodkach ścianowych kopalni Lubelski Węgiel „Bogdanka” S.A. w złożu Bogdanka. Pokładowe próbki węgla pobrano z zachowaniem polskich standardów opisanych w normie PN-G-04501: 1998. Lokalizację miejsc pobrania próbek na obszarach badań przedstawiono na rysunku 1.

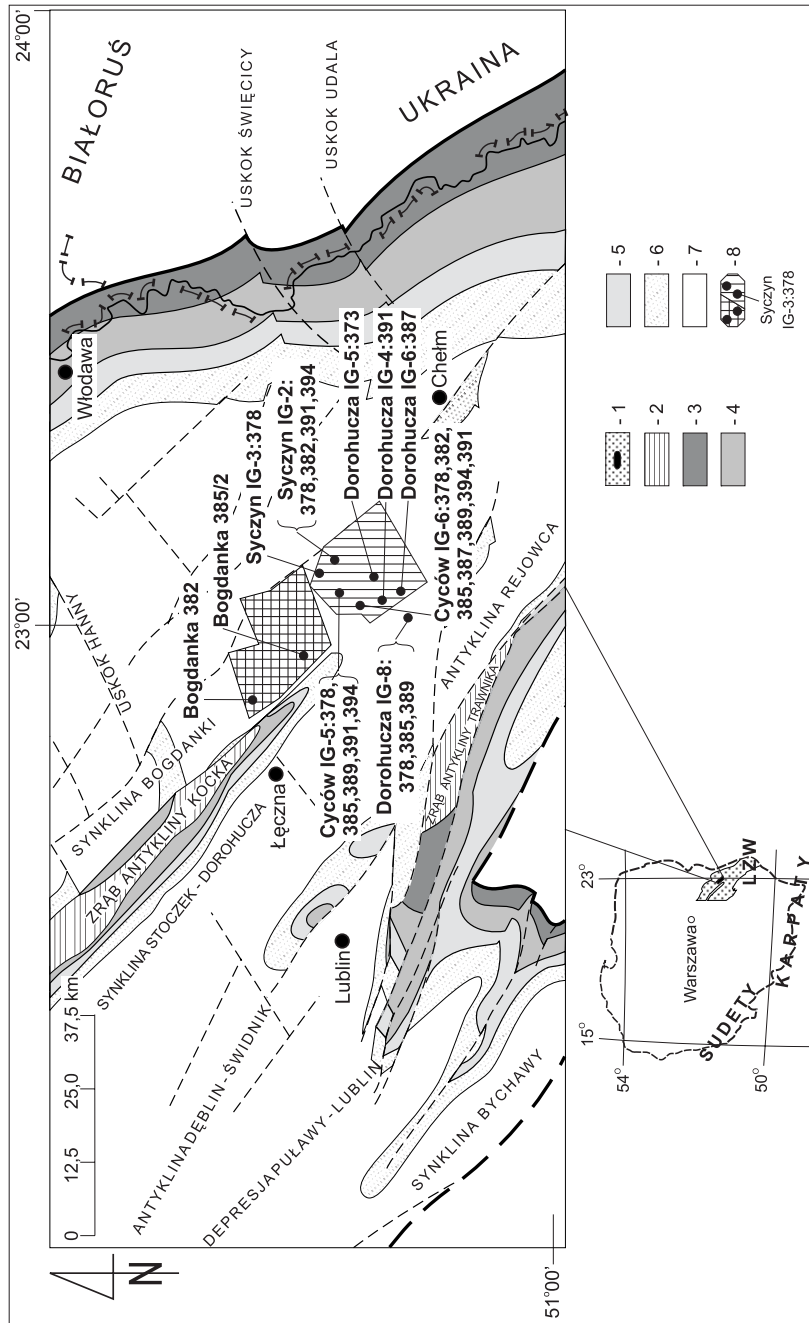
Zakres badań obejmował:

- określenie zapopielenia węgla,
- oznaczenie zawartości pierwiastków (Ag, Sn i W) w węglu,
- ustalenie która grupa petrograficznych komponentów węgla ma najwyższe zawartości pierwiastków, a która posiada największy wpływ na średnią ich zawartość w węglu.

1.2. Metodyka badań

Wiertnicze i pokładowe próbki węgla, po doprowadzeniu do stanu powietrzno-suchego, rozdrobniono do ziaren o średnicy $<0,1\text{mm}$. Następnie pomniejszono je do masy 0,5 kg i uśredniono, w celu przygotowania średnich próbek analitycznych.

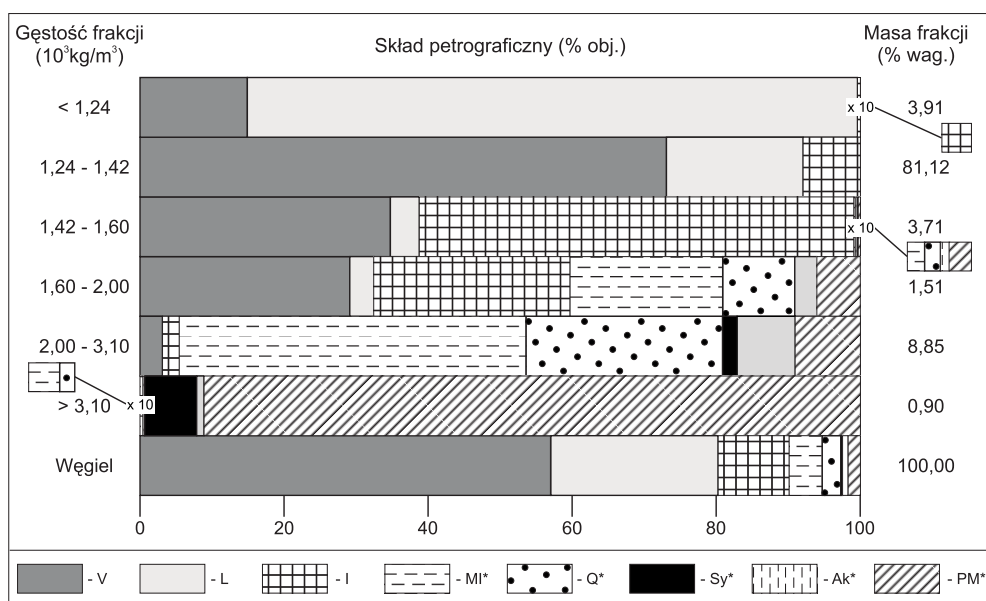
Próbki analityczne węgla rozdzielono w organicznych cieczach ciężkich na frakcje o następujących gęstościach: $<1,24$ (1) 1,24–1,42 (2) 1,42–1,60 (3) 1,60–2,00 (4) 2,00–3,10 (5) i $>3,10 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ (6). Z uwagi na małą masę wiertniczych próbek węgla, separacji na frakcje poddano tylko 14 próbek, reprezentujących pokłady: 378 (Syczyn IG-2), 382 (Bogdanka, Cyców IG-2), 385 (Bogdanka), 387, 391 i 394 (Cyców IG-6) oraz 389



Rys. 1. Geologiczna charakterystyka obszarów badań w LZW (wg Porzycki i Zdanowski 1995) oraz lokalizacja miejsc pobrania próbek węgla
 1 – obszary badań w LZW, 2 – dewon, 3 – formacja Huczwy, 4 – formacja Terebina, 5 – formacja Dęblina, warstwy bużańskie, 6 – formacja Dęblina, warstwy kumowskie, 7 – formacje Lublina i Magnuszewa, 8 – obszary badań, złoża Bogdanka i Chelme, miejsca pobrania próbek, otwory wiertnicze (Syczyn IG-3), pokłady (378)

Fig. 1. A geological characteristics of the researched areas in the LZW (after Porzycki and Zdanowski 1995) and location of the places from where samples were taken
 1 – researched areas in the LZW, 2 – Devonian, 3 – Huczwa Formation, 4 – Terebin Formation, Bug Beds, 6 – Dęblin Formation, Kumów Beds, 7 – Lublin Formation and Magnuszew Formation, 8 – researched areas, Bogdanka and Chelme mines, location of the places from where samples were taken, boreholes (Syczyn IG-3), marker coal seams (378)

(Cyców IG-5). Ciecze ciężkie przygotowano używając ksylenu (mieszanina izomerów), tetrachlorku węgla, tribromometanu i diiodometanu, a stałą kontrolę gęstości cieczy prowadzono z użyciem piknometru i aerometrów. Granice przedziałów frakcji wyznaczono kierując się ustaloną wcześniej (Kruszewska 1979; Parzenty 1995) maksymalną wzbogacalnością oczekiwanych petrograficznych komponentów badanego węgla w wymienionych cieczach ciężkich. Tak więc maksymalną zawartość (% wag.) egzynitu (n_1) spodziewano się odnotować we frakcji nr 1, wityrytu (n_2) we frakcji nr 2, inertynitu (n_3) we frakcji nr 3, karbominerytów (n_4) we frakcji nr 4, minerałów ilastych i kwarcu, z małą domieszką niektórych minerałów węglanowych, jak kalcyt, dolomit, ankeryt (n_5) we frakcji nr 5, a pirytu i markasytu z małą domieszką suderytu (n_6) we frakcji nr 6. Z powodu braku lub śladowej zawartości minerałów siarczanowych, fosforanowych, tlenków, wodorotlenków oraz krzemianów i glinokrzemianów (z wyjątkiem minerałów ilastych, kwarcu i mikroklinu) w węglu (rys. 2), nie próbowano ich wyodrębnić. Następnie sprawdzono skuteczność rozdziału próbek węgla na grupy macerałów i minerałów (n_1 – n_6). W tym celu wykonano analizę składu maceralnego i mineralnego frakcji gęstościowych. Z każdej frakcji przygoto-



Rys. 2. Skład petrograficzny gęstościowych frakcji węgla z LZW

V – wityrynit, L – liptynit, I – inertynit, MI – minerały ilaste, Q – kwarc, Sy – syderyt,

Ak – ankeryt, kalcyt i dolomit, PM – piryt, markasyt

* Minerale zidentyfikowane za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej to (według malejącego udziału: kaolinit, piryt>> syderyt, dolomit, ankeryt, kalcyt> kwarc, markasyt> illit, montmorillonit> haloizyt, mikroklin, jarosyt

Fig. 2. Petrographical data of the coal density fractions from LZW

V – vitrinite, L – liptinite, I – inertinite, MI – clay minerals, Q – quartz, Sy – siderite,

Ak – ankerite, calcite and dolomite, PM – pyrite, marcasite

* Mineral identified by X-ray diffraction (according to diminishing participation): kaolinite, pyrite>> syderite, dolomite, ankerite, calcite> quartz, marcasite>illite, montmorillonite> haloisite, microcline, jarosite

wano więc preparaty jednostronnie polerowane, a następnie określono zawartość grup macerałów i minerałów, zachowując standardy zawarte w normie PN-ISO 7404-3: 2001. Użyto mikroskopu marki James Swift (obiektywy imersyjne $\times 20$ i $\times 40$, okular $\times 12,5$), sprzężonego ze stolikiem integracyjnym Swift. Analizę rentgenowską próbek wykonano z użyciem dyfraktometru typu Geigerflex Rigaku-Denki (lampa $\text{CuK}\alpha$ 30 kV 20 mA, czułość 400 cps/s, stała czasowa 5s). Udział poszczególnych frakcji w składzie węgla surowego oraz ich skład maceralny i mineralny przedstawiono na rysunku 2. Uznano, że wydzielone drogą separacji frakcje gęstościowe (nr 1–6) reprezentują wymienione wyżej grupy macerałów (n_1 – n_3) i minerałów (n_1 – n_6) oraz karbominerytów (n_4)

Analityczne próbki węgla surowego i frakcji gęstościowych poddano niskotemperaturowemu spopieleniu (525°C). Następnie próbki popiołu przeprowadzono do roztworu z użyciem stężonych kwasów nieorganicznych (HF , H_2SO_4 , HClO_4 , HCl). W roztworach tych, za pomocą emisyjnego spektrometru atomowego indukcyjnie sprzężonego z plazmą (ICP-ES), oznaczono zawartości: Ag, Sn i W. Wyniki oznaczeń przeliczono następnie na zawartość w węglu. Szczegółowe wyniki analiz zamieszczono w archiwalnej dokumentacji (Parzentny 2005). Ze względu na obszerność danych, w niniejszym artykule przedstawiono wyniki analiz częściowo już opracowane.

1.3. Opracowanie wyników

Opracowanie wyników analiz obejmowało:

1. Wyznaczenie wartości przeciętnych zapopielenia węgla i zawartości pierwiastków w węglu oraz przedstawienie zróżnicowania obliczonych wartości w profilu i po rozciągłości formacji Lublina.

Obliczono w tym celu wartości: średniej arytmetycznej, średniej geometrycznej, odchylenia standardowego oraz wartości ekstremalne wielkości mierzonych (tab. 1). Wyznaczono rozkłady częstości wyników analiz. Za pomocą testu X^2 Pearsona ustalono, że wartości średniej geometrycznej są najbardziej zbliżone do wartości modalnych tych rozkładów, i przez to lepiej niż wartości średniej arytmetycznej oszacowują wartości przeciętne wielkości mierzonych. Średnią geometryczną zawartość pierwiastków (Ag, Sn, W) w węglu uznano więc za wartość przeciętną dla badanego zbioru próbek z LZW (tab. 1). Średniej geometrycznej użyto również do obliczenia średniego zapopielenia węgla i średniej zawartości Ag, Sn i W w węglu w profilu i po rozciągłości formacji Lublina (rys. 2–4).

2. Określenie zależności między zapopieleniem węgla a zawartością Ag, Sn i W w węglu oraz między zawartością Ag, Sn i W a zawartością 32 innych pierwiastków w badanym węglu.

Badanie tych zależności służy określeniu znaczenia materii organicznej i wtrąceń substancji mineralnej w gromadzeniu pierwiastków śladowych w badanym węglu oraz wskazaniu w asocjacji z jakimi innymi pierwiastkami mogą występować Ag, Sn i W w węglu. Szukanie i interpretowanie związków korelacyjnych jest nadal jedną z najczęściej stosowanych metod wstępnego lub przybliżonego ustalania roli materii organicznej lub/i skupień

minerałów w koncentrowaniu w nich pierwiastków śladowych (m.in.: Dai i in. 2005; Song i in. 2007; Gürdal 2008). W tym celu obliczono wartości współczynnika korelacji liniowej Pearsona dla wszelkich par średnich zawartości pierwiastków w badanym węglu oraz par średnich zawartości pierwiastków i zapopielenia węgla. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 6. Interpretację wyników umożliwiło przyjęcie założenia, że współczynniki korelacji o wartościach od +0,35 do +1,00 wskazują na związek Ag, Sn i W z substancją mineralną w węglu, wartości od -0,35 do -1,00 wskazują na związek pierwiastków z materią organiczną, a wartości od -0,35 do +0,35 uprawdopodobniają możliwość wpływu zarówno materii organicznej, jak i substancji mineralnej na zawartość Ag, Sn i W w badanym węglu.

3. Wyznaczenie średniej zawartości Ag, Sn i W we frakcjach wzbogaconych w grupy macerałów i minerałów (n_1 – n_6) oraz określenie wpływu każdej z tych grup na zawartość Ag, Sn i W w badanym węglu (surowym).

Za pomocą średniej geometrycznej obliczono średnią zawartość Ag, Sn i W we frakcjach gęstościowych (nr 1–6). Następnie obliczono składowe średniej ważonej i same średnie ważone zawartości Ag, Sn i W w węglu (surowym). Każda składowa średniej ważonej jest iloczynem średniej zawartości pierwiastka we frakcji i ilości frakcji, wyrażonej w formie dziesiętnego ułamka udziału (% wag.) frakcji w węglu (surowym). Później obliczono udział (% wag.) każdej składowej w całkowitej wartości średniej ważonej zawartości pierwiastka w węglu. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 7.

2. Geochemiczna interpretacja wyników

2.1. Ocena zapopielenia i zawartości Ag, Sn i W w węglu

Oznaczone w badanym węglu z formacji Lublina zapopielenie (11,88%) jest nieznacznie niższe od przeciętnego zapopielenia węgla LZW, oszacowanego wcześniej przez innych autorów (tab. 1). Dość duży zakres zmian zapopielenia badanego węgla jest zapewne wynikiem zróżnicowanego rozmieszczenia w węglu materii mineralnej, a zwłaszcza najliczniej ją reprezentujących skupień minerałów ilastych (rys. 2). Znana jest częsta obecność karbargilitu i nagromadzeń minerałów ilastych w pokładach węgla formacji Lublina. Zaobserwowane różnice zapopielenia badanego węgla zarówno w profilu formacji Lublina (rys. 3), jak i przede wszystkim pomiędzy otworami wiertniczymi (rys. 5) potwierdzają wykazaną wcześniej pionową i lateralną strefowość zmian składu maceralnego i mineralnego węgla w LZW (Knafel 1988). Węgiel z LZW jest pod względem zapopielenia podobny do węgla z kilku innych zagłębi Polski i świata (tab. 1).

Z zestawionych w tabeli 1 danych wynika, że zawartość Ag w badanym węglu jest zbliżona, a zawartości Sn i W w węglu są wyższe od przeciętnych zawartości tych pierwiastków w węglu kamiennym ze złóż świata. Do zawartości Ag, Sn i W w badanym węglu zbliżone są zawartości pierwiastków w węglu z niektórych złóż Bułgarii (ze względu na zawartość Ag, Sn i W) i Chin (Sn i W).

TABELA 1

Przeciętne zapozielenie węgla i zawartość Ag, Sn i W (ppm) w węgłu z obszarów badań w LZW

TABLE 1

Average value (ppm) of ash and Ag, Sn and W content in coals from research areas in LZW

Oznaczona wielkość	Badany węgiel z LZW (ppm)			Węgiel kamienny złóż świata		Złoża zagraniczne		Zagłębia Polski	
	zakres	średnia arytm.	średnia geom.	ppm	autorzy danych	ppm	autorzy danych	ppm	autorzy danych
Ag	0,2–2,5	0,57	0,55	0,4±0,1	Yudovich i in. (1985)	0,22±0,06 0,008–0,36 0,3	Eskenezey, Stefanova (2007) Hackley i in. (2005) Yossifova (2007)	LZW nie badano DZW: 0,2*, 0,4** GZW: 1–2*** 0,1	Hanak, Kokowska-Pawłowska (2004) Parzentny (2007)
Sn	1–10	3,53	3,30	1,00±0,2	Yudovich i in. (1985)	2,5 3,6 0,07–44,8 1,8–3,3 9,0	Alastuey i in. (2001) Dai i in. (2005) Hackley i in. (2005) Yossifova (2007) Zeng i in. (2005)	LZW nie badano DZW: 6,3–21,7 GZW: ślady <10*** ślady	Goldschmidt, Peters (1923) Domagala (1969) Idzikowski (1959) Kuchl, Ziółkowski (1954)
W	1–200	24,97	13,30	2–6	Yudovich i in. (1985)	4,5 22±4,7 10,0	Alastuey i in. (2001) Eskenezey, Stefanova (2007) Zeng i in. (2005)	LZW nie badano DZW nie badano GZW: ślady ślady	Domagalowa (1969) Kuhl, Ziółkowski (1954)
Popiół	3,67–33,50	13,91	11,88	15	Yudovich, Ketris (2002)	10,00 11,9	Piedat-Sanchez i in. (2004) Ruppert i in. (2002)	LZW: 13,69 14,82 DZW: 14,00 GZW: 13,00	Cebulak (1983) Porzycki, Zdanowski (1995) Bossowski (1995) Jureczka, Kotas (1995)

* Obliczył autor na podstawie prac Pendias (1966), Winogradow (1962) i Bossowski (1995).

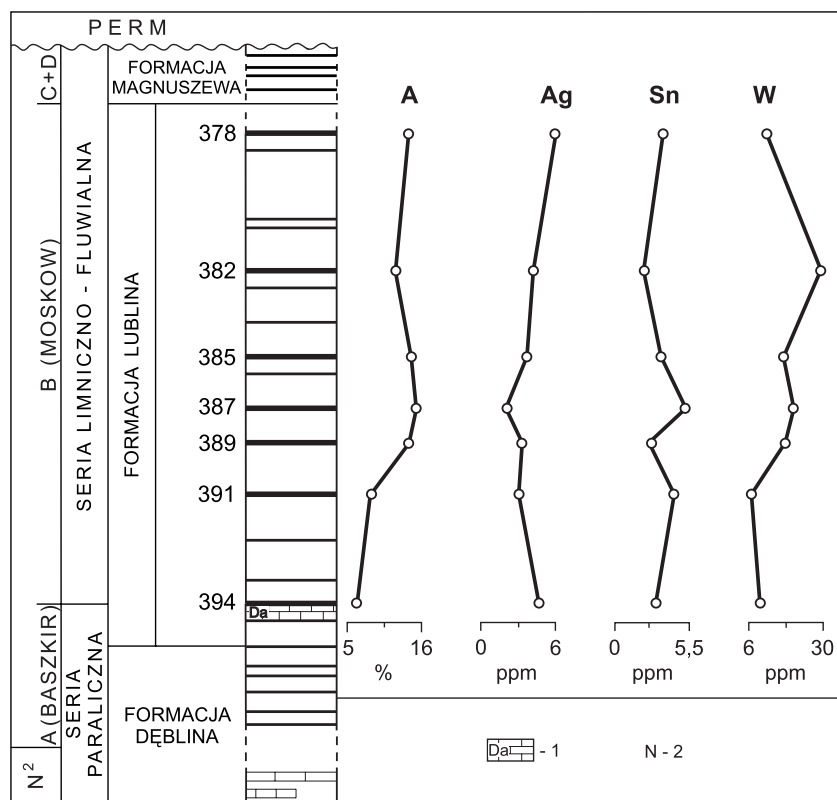
** Obliczył autor na podstawie prac Pendias (1964) i Winogradow (1962).

*** Podano zawartość w popiele węgla.

Stwierdzone zawartości Ag, Sn i W w węglu z formacji Lublina odniesiono do nie-licznych wyników ich oznaczeń w węglu z zagłębi Polski (tab. 1). Przeciętna zawartość Ag w badanym węglu jest niższa niż w węglu z GZW, a zbliżona do zawartości w węglu z warstw wałbrzyskich w DZW. Zawartość Sn w węglu z formacji Lublina jest niższa niż w węglu z DZW. Natomiast w porównaniu do węgla z GZW, zawartość Sn i W w badanym węglu jest trudna do ocenienia, gdyż dotychczasowe oznaczenia obecności tych pierwiastków wykonano metodami jakościowymi.

2.2. Pionowe zróżnicowanie zawartości pierwiastków pomiędzy pokładami węgla

Stwierdzono nieznaczne zróżnicowanie zawartości Ag w węglu w profilu pionowym formacji Lublina (rys. 3). Najniższą zawartość tego pierwiastka stwierdzono w pokładzie 387, a niewielkie maksimum zawartości Ag w węglu zaobserwowano w pokładach 378 i 394.



Rys. 3. Zapopielenie (A) i zawartość Ag, Sn i W w węglu w profilu pionowym formacji Lublina
1 – horyzont fauny morskiej Dunbarella, 2 – namur

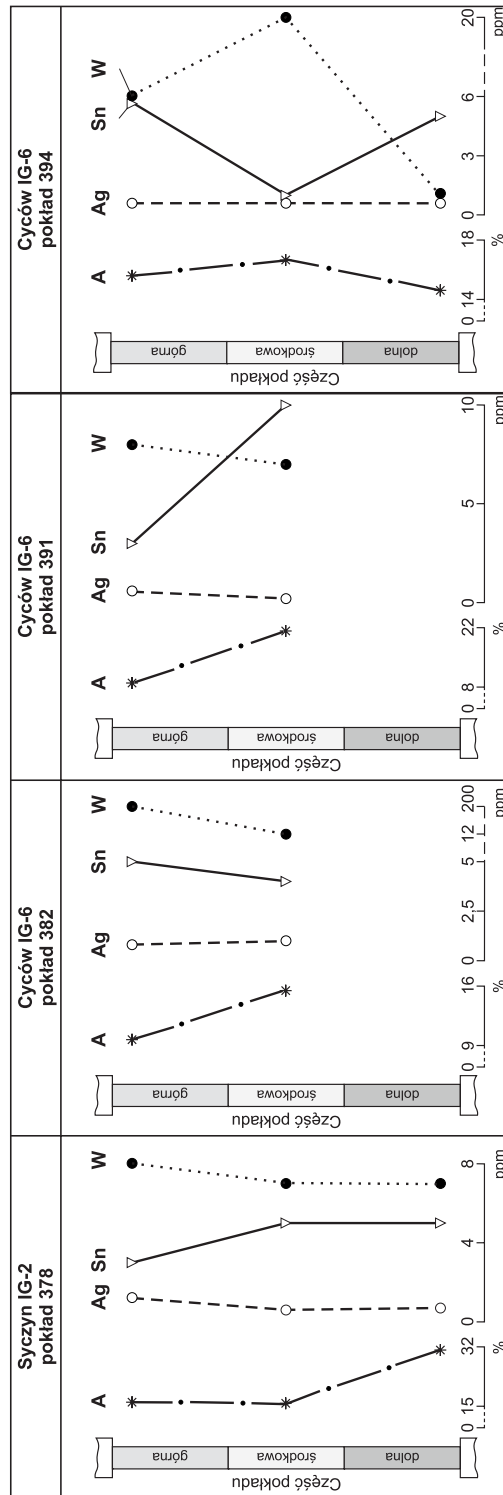
Fig. 3. Ash (A), Ag, Sn and W content in coal seams in vertical profile of the Lublin Formation
1 – Dunbarella marine fauna horizon, 2 – Namurianian

Najwyższe zawartości Sn w węglu stwierdzono w pokładach 387 i 391, a podwyższone zawartości W odnotowano w pokładach 382, 387 i 389. Niskie z kolei zawartości Sn w węglu zaobserwowano w pokładach 389 i 382, a niskie zawartości W w węglu stwierdzono w pokładach 391, 378 i 394 (rys. 3)

Wertykalna zmienność zawartości Ag, Sn i W w węglu w formacji Lublina nie pozostaje w zależności od rozkładu zapopielenia węgla (rys. 3). Wyrażają je omówione w dalszej części niniejszego artykułu wartości współczynnika korelacji, wynoszące od $-0,33$ do $0,08$ (rys. 6). Przedstawione tendencje pionowych zmian zawartości Ag, Sn i W w węglu są indywidualną cechą formacji Lublina i są rezultatem nie w pełni poznanego przebiegu procesów kumulowania się pierwiastków śladowych w pokładach węgla LZW.

W profilu pionowym niektórych pokładów węgla stwierdzono istotne różnice zapopielenia oraz zawartości Sn i W w węglu, natomiast małe zmiany lub brak zmian zawartości Ag (rys. 4). Zapopielenie węgla w dolnej części pokładu 378 jest wyższe niż węgla z części środkowej. Zawartość Sn w węglu z górnej części pokładu 382 oraz w węglu z górnej i z dolnej części pokładu 394 są wyższe, niż w środkowej części tych pokładów. Zawartość W w węglu z górnej części pokładów 378, 382 i 391 jest również wyższa niż w ich środkowej części. Natomiast w węglu z środkowej części niektórych pokładów węgla odnotowano wyższe zapopielenie (pokłady: 382, 391 i 394) oraz zawartości Sn (pokłady: 378, 391) i W (pokład 394) niż w węglu z górnej i dolnej części tych pokładów.

Wzbogacenie w pierwiastki śladowe węgla z górnej i dolnej części pokładów, lub tylko z ich górnej i tylko z dolnej części, względem węgla ze środkowej części pokładów zaobserwowano już wcześniej w otworze Milejów IG-2 w LZW (Cebulak 1983) i w niektórych rejonach GZW (Cebulak 1983; Hanak, Kokowska-Pawłowska 2004, 2006a; Idzikowski 1959; Parzenty 1989). Takie wzbogacenie pokładów węgla w pierwiastki należy do najczęściej występujących w złożach węgla świata (Yudovich, Ketris 2002). Jest ono wynikiem dwóch procesów, tj. sorpcji pierwiastków przez torf i węgiel brunatny (później przeobrażonych w węgiel kamienny) na kontakcie ze skałami otaczającymi pokład oraz dyfuzji pierwiastków w głąb pokładu węgla. Natomiast opisane w tym artykule większe zapopielenie i zawartość pierwiastków (tutaj: Sn i W) w węglu z środkowych niż w węglu z dolnej i górnej części niektórych pokładów węgla, jest tendencją rzadko spotykaną. Taki sposób rozmieszczenia pierwiastków w pokładach węgla może być wynikiem: po pierwsze – desorpcji pierwiastków z zewnętrznych części pokładów torfu i węgla brunatnego (z których później powstał węgiel kamienny) na skutek wzrostu pH roztworów wodnych, po drugie – dyfuzji fulwonianów pierwiastków śladowych poza pokład, po trzecie – zaburzeń sorpcji i dyfuzji pierwiastków w otoczeniu przerostów skał płonnych w pokładach torfu i węgla brunatnego, po czwarte – wzmożonej dyfuzji pierwiastków z wkładek skał węglistych (często spotykanych w przystropowych i w przyspągowych częściach pokładów) w głąb lub poza pokład węgla. Na występowanie niektórych spośród wymienionych wyżej geochemicznych czynników gromadzenia się pierwiastków śladowych w węglu z GZW zwróciły uwagę Hanak i Kokowska-Pawłowska (2004).



Rys. 4. Zapobieganie (A) i zawartość Ag, Sn i W w węglu w profilu niektórych pokładów węgla w formacji Lublina w otworach wiertniczych Syczyn IG-2* i Cyców IG-6 (*Kolejność otworów wiertniczych przypadkowa)

Fig. 4. Ash (A), Ag, Sn and W content in vertical profile of the some coal seams in Lublin Formation in borehole Syczyn IG-2* and Cyców IG-6 (*Accidental sequence of boreholes)

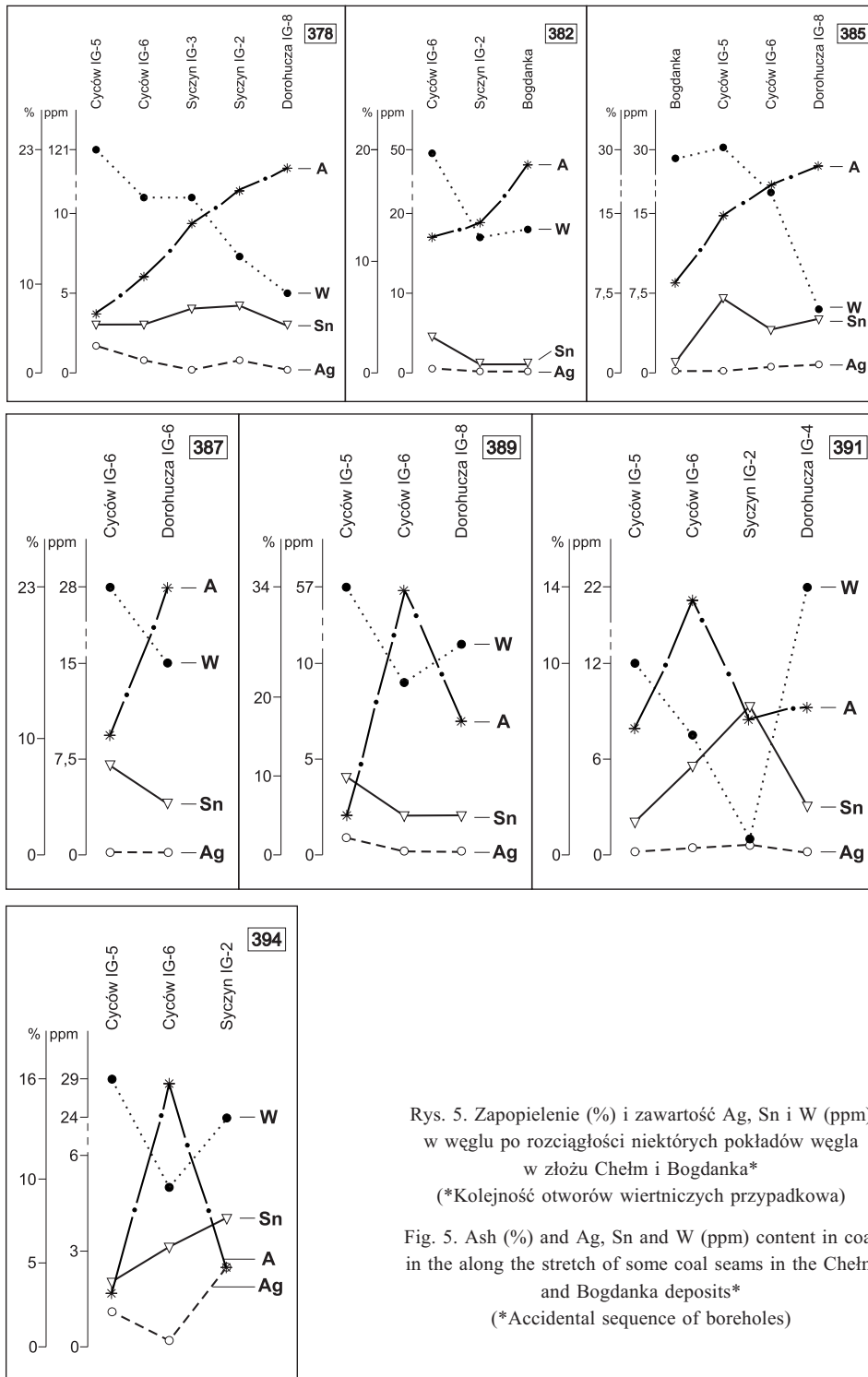
Zaobserwowano umiarkowaną lub dużą zgodność między rozkładem zapopielenia węgla w pokładach 394 > 378 a rozmieszczeniem zawartości W oraz między zapopieleniem węgla w pokładzie 391 a rozkładem zawartości Sn w węglu (rys. 4). Zgodności te mogą wyrażać duży wpływ skupień minerałów na zawartość Sn i W w węglu, jednakże przy założeniu, że popiół badanego węgla jest ekwiwalentem wyłącznie skupień minerałów lub że popiół węgla pochodzący wyłącznie z jego materii organicznej nie zawiera lub zawiera śladowe ilości danego pierwiastka.

2.3. Lateralna zmienność zawartości pierwiastków w węglu

Zawartość Ag w węglu po rozciągłości pokładów 382, 385, 387, 389 i 391 w badanych obszarach LZW jest niemal jednakowa (rys. 5). Tylko w pokładzie 378 w rejonie otworu Cyców IG-5 i w pokładzie 394 w rejonie otworu Syczyn IG-2 odnotowano niewielki wzrost zawartości tego pierwiastka w węglu względem rejonów występowania innych otworów wiertniczych. Nie zaobserwowano zbieżności w rozmieszczeniu zawartości Ag w węglu i jego zapopielenia po rozciągłości formacji Lublina.

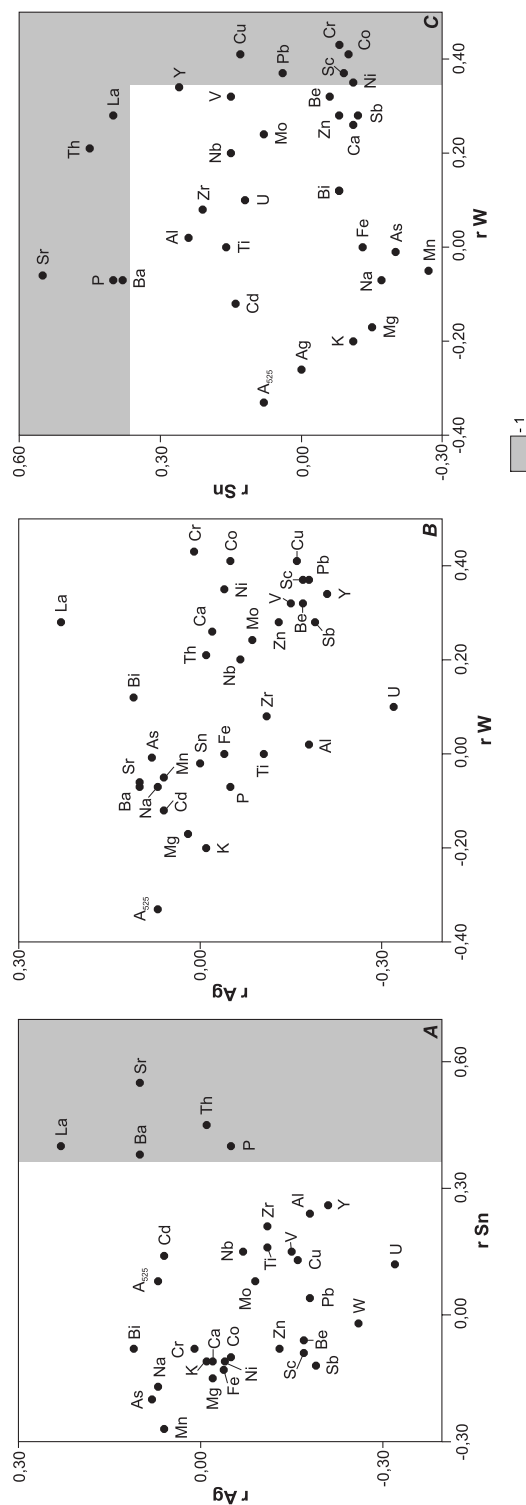
Z porównania danych zamieszczonych na rysunku 5 wynika, że lateralne zróżnicowanie zawartości Sn w węglu jest (z wyjątkiem pokładu 391) na ogół niewielkie. Rozstęp między maksymalną a minimalną zawartością Sn w węglu, pomiędzy rejonami występowania otworów wiertniczych, zwiększa się w kolejności pokładów: 378 (1,2 ppm), 389 (2 ppm), 387 (3 ppm), 394 (3 ppm), 382 (3,5 ppm), 385 (6 ppm) i 391 (7 ppm). Wzrost zawartości Sn w węglu z rejonu otworów Cyców IG-5 i Cyców IG-6 zaobserwowano w pokładach z górnej i środkowej części profilu formacji Lublina (pokłady: 378, 382, 385, 387 i 389). W rejonie otworu Syczyn IG-2 stwierdzono natomiast wzrost zawartości Sn w pokładach węgla z dolnej części omawianej formacji (pokłady: 391 i 394). Odnotowano korelację słabą dodatnią (pokłady: 378, 385), słabą ujemną (pokłady: 382, 387 i 389) i brak korelacji (pokłady 391, 394) między rozkładem zapopielenia a rozkładem zawartości Sn w węglu wzdłuż linii rozmieszczenia punktów pobrania próbek węgla w LZW. Ta tendencja może wskazywać na zasadniczy wpływ substancji mineralnej na zawartość Sn w węglu w rejonach występowania pokładów 378 i 385 oraz na wpływ materii organicznej na zawartość Sn w węglu w rejonach zalegania pokładów 382, 387 i 389. Natomiast na zawartość Sn w węglu z pokładów 391 i 394 mają zbliżony wpływ zarówno materia organiczna, jak i substancja mineralna.

Lateralne rozmieszczenie W w pokładach węgla jest dość wyraźnie zróżnicowane (rys. 5). Rozstęp między maksymalną a minimalną zawartością W w węglu, pomiędzy rejonami występowania otworów wiertniczych, zmniejsza się w stratygraficznej kolejności pokładów: 378 (113,7 ppm), 382 (32 ppm), 385 (25 ppm), 387 (13 ppm), po czym zwiększa się dla pokładu 389 (48 ppm) i ponownie zmniejsza się w pokładach 391 (21 ppm) i 394 (20 ppm). Ponadprzeciętne zawartości W w większości wymienionych pokładów węgla odnotowano w rejonach otworów Cyców IG-5 i Cyców IG-6. Wysokie zawartości W w węglu stwierdzono również w rejonie otworu Dorohuczka IG-4 (pokład 391), Syczyn IG-2 (394) i w obszarze górniczym kopalni Lubelski Węgiel „Bogdanka” S.A. (pokład 385).



Rys. 5. Zapocielenie (%) i zawartość Ag, Sn i W (ppm) w węglu po rozciągłości niektórych pokładów węgla w złożu Chełm i Bogdanka*
 (*Kolejność otworów wiertniczych przypadkowa)

Fig. 5. Ash (%) and Ag, Sn and W (ppm) content in the along the stretch of some coal seams in the Chełm and Bogdanka deposits*
 (*Accidental sequence of boreholes)



Rys. 6. Współczynniki korelacji między zawartością Ag, Sn i W w węglu a zapozieleniem (A_{525}) i zawartością innych pierwiastków w węglu z LZW (współczynnik korelacji dla przedziału ufności 95% wynosi $\pm 0,35$)

1 – pole istotnych i umiarkowanie silnych zależności korelacyjnych

Fig. 6. Values of correlation coefficient between the contents of Ag, Sn and W in coal and coal ash content (A_{525}) from the LCB and correlations relationships between the elements (correlation coefficient for confidence interval 95% is $r = \pm 0,35$)

1 – field essential and moderation of strong correlations relations

Zaobserwowano ponadto wyraźną ujemną (378, 382, 385, 387, 389 i 391) i słabą ujemną (394) korelację między rozkładem zapopielenia a rozkładem zawartości W w węglu wzdłuż linii rozmieszczenia punktów pobrania próbek węgla (rys. 5). Korelacje te, przy spełnieniu jednego z wymienionych wcześniej założeń, mogą wskazywać na zasadniczy wpływ materii organicznej (378, 382, 385, 387, 389 i 391) oraz porównywalny wpływ substancji mineralnej (394) na zawartość W w węglu z formacji Lublina.

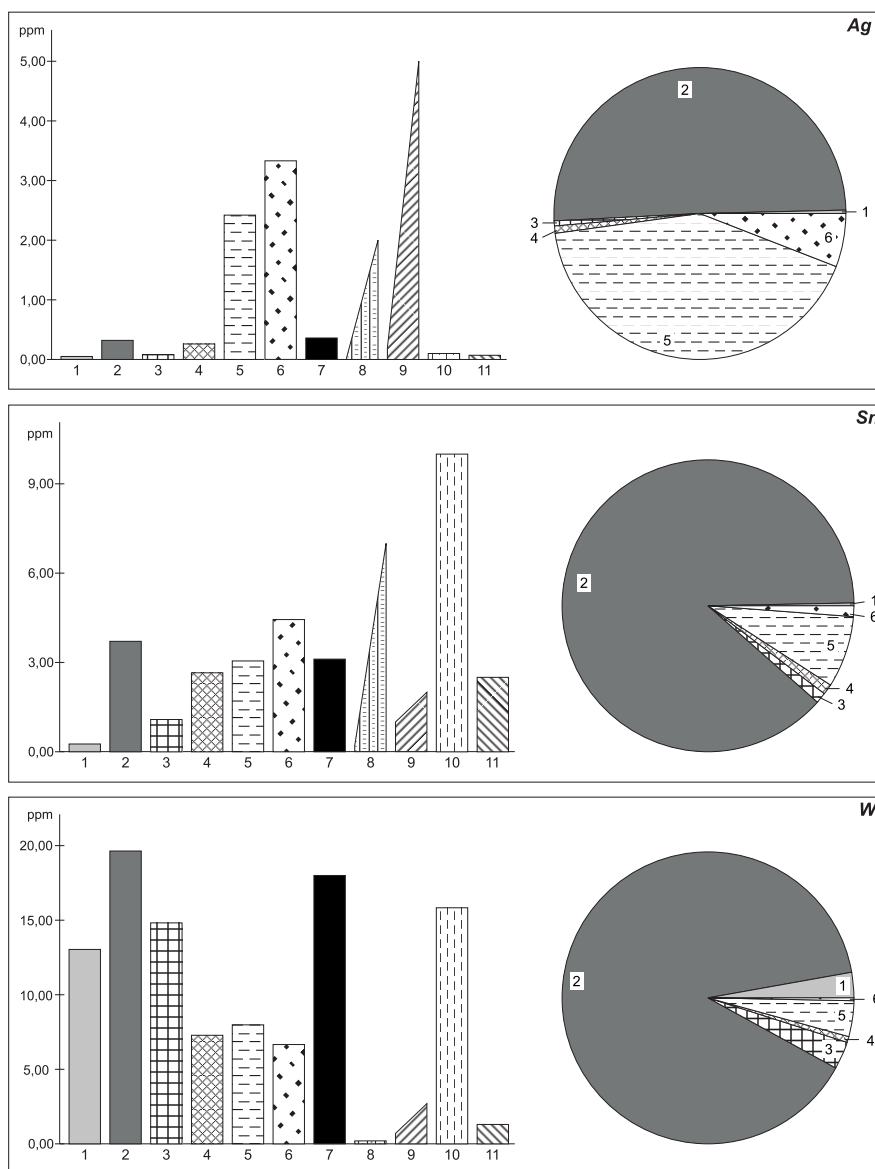
2.4. Zależności korelacyjne

Uzyskane wartości współczynników korelacji wyznaczonych między zawartością Ag, Sn i W w węglu a zapopieleniem węgla nie upoważniają do wskazania między tymi parametrami silnej zależności empirycznej ($r \leq \pm 0,35$, rys. 6). Korelacja nie występuje także między zawartością Ag, Sn i W w węglu a zawartością Al, Ca, Fe, K, Mg i Na ($r = -0,18$ – $+0,26$). Zakres wszystkich wyznaczonych wartości współczynnika korelacji (od $-0,33$ do $0,08$) skłania do przypuszczeń, iż na zawartość omawianych pierwiastków w całym zbiorze badanych próbek węgla z formacji Lublina może mieć wpływ w porównywalnym stopniu zarówno materia organiczna, jak i substancja mineralna. Omówione zaś zależności między rozmieszczeniem zapopielenia i zawartości Ag, Sn i W w badanym węglu w profilach i po rozciągłości formacji Lublina wskazują, iż w poszczególnych pokładach ujawnia się zmienna rola materii organicznej i substancji mineralnej w kumulowaniu pierwiastków w węglu.

Nieliczne istotne statystycznie wartości współczynnika korelacji wskazują na możliwość współwystępowania Ag, Sn i W w asocjacji z innymi pierwiastkami śladowymi w badanym węglu (rys. 6). Zmianom zawartości Ag w węglu nie towarzyszą wahania zawartości w nim innych pierwiastków. Wzrostowi zawartości Sn w węglu towarzyszy prawdopodobnie wzrost zawartości w nim $Sr > Th > P > La > Ba$ – pierwiastków uszeregowanych według zmniejszającej się wartości współczynnika korelacji. Wzrostowi zawartości W w węglu towarzyszy wzrost zawartości $Cr > Co > Cu > Pb > Sc > Ni$. Tendencje do współwystępowania Sn wraz z Sr, Th i Ba oraz W z Sc zaobserwowali wcześniej Dai i in. (2005), natomiast na możliwość występowania Sn w węglu wraz z Th wskazali m.in. Alastuey i in. (2001) i Zeng i in. (2005).

3. Znaczenie grup macerałów i minerałów w koncentrowaniu Ag, Sn i W w węglu

Spośród grup petrograficznych komponentów badanego węgla najwyższe zawartości Ag stwierdzono we frakcji wzbogaconej w piryt i markasyt (3,33 ppm, rys. 7). Równie wysoką zawartość Ag odnotowano we frakcji skupiającej minerały ilaste i kwarc (2,42 ppm). Średnia zawartość Ag w grupach macerałów jest ogólnie niska (od 0,05 ppm w liptynicie, do 0,32 ppm w witrynie, rys. 7) – niższa, od przeciętnej zawartości Ag w badanym węglu (surowym) z formacji Lublina (0,55 ppm, tab. 1).



Rys. 7. Rozkład zawartości Ag, Sn i W w grupach macerałów i minerałów oraz wpływ tych grup (% wag.) na zawartość pierwiastków (Ag, Sn, W) w węglu z formacji Lublina

1 – liptynit, 2 – wityrynit, 3 – inertynit, 4 – karbomineryt, 5 – minerały ilaste+kwarc, 6 – piryt+markasyt, 7 – badany węgiel surowy, 8 – rośliny, 9 – gleby, 10 – skały ilaste, 11 – kontynentalna skorupa ziemska
Wyniki cytowano za: Migaszewski, Gałuszka (2007), Winogradow (1962), Kabata-Pendias, Pendias (1993)

Fig. 7. The distribution of Ag, Sn and W contents in the macerals and minerals groups and their proportion (in wt%) in determining the average element concentration (Ag, Sn, W) in Lublin Formation coal

1 – liptinite, 2 – vitrinite, 3 – inertinite, 4 – carbominerite, 5 – clay+quartz, 6 – pyrite+marcasite, 7 – researched crude coal, 8 – plants, 9 – soils, 10 – clays rocks, 11 – the continental earth's crust
Citation of results from: Migaszewski, Gałuszka (2007), Winogradow (1962), Kabata-Pendias, Pendias (1993)

Dość często stwierdzano duże zawartości Ag w sfalerycie i w galenie ze złóż kruszców (m.in. Górecka 1996; Viets i in., 1996), jak i w złożach węgla kamiennego (Yudivich i in. 1985). Nie stwierdzono jednak sfalerytu i galeny ani innych bogatych w Ag minerałów w składzie frakcji pirytoowo-markasytowej badanego węgla (rys. 2). Obecność Ag w pirycie i w markasycie prawdopodobnie wywołały diadochowe domieszki Ag oraz submikroskopowe wrostki minerałów bogatych w Ag. Z kolei zawartość Ag we frakcji ilastej jest nieznacznie wyższa od zawartości tego pierwiastka w skałach ilastych i mułowcowych (0,2–2,00 ppm) towarzyszących niektórym pokładom węgla w GZW (Hanak, Kokowska-Pawłowska 2003, 2004, 2006b). Przywęglowe skały ilaste i mułowcowe są bogatsze w Ag niż ogół skał ilastych skorupy ziemskiej (0,1 ppm, rys. 7). Odnotowane zawartości Ag w macerałach badanego węgla mieszczą się w dolnych częściach przedziałów zawartości Ag we współczesnych glebach (0,03–5 ppm) i roślinach (0,03–2,0 ppm). Wynika to prawdopodobnie z małego stężenia w węglu związków metaloorganicznych, dość często spotykanych w torfach, glebach i roślinach.

Frakcja węgla wzbogacona w piryty i markasyty, chociaż zawiera najwięcej Ag, to jednak nie wpływa w istotny sposób na zawartość Ag w badanym węglu (rys. 7). Największy wpływ na zawartość Ag w węglu ma ilościowo przeważająca frakcja wityrynitowa (50,4%), o niskiej zawartości Ag w węglu. Na uwagę zasługuje frakcja węgla wzbogacona w minerały ilaste i kwarc. Ma ona bowiem stosunkowo nieduży udział w węglu (8,85%, rys. 2), ale za to ponadprzeciętną zawartość Ag i duży wpływ (41,9%) na zawartość Ag w badanym węglu (rys. 7).

Podwyższone zawartości Sn stwierdzono we frakcji wzbogaconej w piryty i markasyty (4,44 ppm rys. 7) oraz w wityrynie (3,71 ppm). Nieznacznie mniejsze zawartości Sn stwierdzono we frakcji skupiającej minerały ilaste z kwarcem (3,05 ppm). We frakcji egzynitowej odnotowano natomiast najniższe zawartości omawianego pierwiastka (0,26 ppm). Decydujący wpływ na zawartość Sn w badanym węglu (surowym) ma frakcja wityrynitowa (88,2 %), a w drugiej kolejności frakcja skupiająca minerały ilaste i kwarc (7,9%).

Zawartość Sn w macerałach badanego węgla mieści się w przedziale zawartości tego pierwiastka we współczesnych roślinach (0,2–7 ppm, rys. 7). Zawartość Sn we frakcji wzbogaconej w minerały ilaste i kwarc jest nieznacznie wyższa lub zbliżona do zawartości Sn w glebach (1–2 ppm) w kontynentalnej skorupie ziemskiej (2,5 ppm) oraz w ilastych skałach przywęglowych (2,7 ppm; Querol i in. 2008). Podwyższoną zawartość Sn we frakcji pirytoowo-markasytowej odnotowano również w węglu ze złoża Pernik w Bułgarii (Yossifova 2007).

Wolfram jest skupiony we frakcji wityrynitowej. Stwierdzono nie tylko największą w tej frakcji zawartość wolframu (19,64 ppm), lecz także to, że ma ona zasadniczy wpływ (89,2%) na zawartość W w badanym węglu (rys. 7). Podwyższone zawartości W stwierdzono także we frakcjach wzbogaconych w inertynit (14,82 ppm) i w liptynie (13,04 ppm). Zawartość W we frakcjach zawierających grupy minerałów jest ogólnie niska i frakcje te nie mają istotnego wpływu na zawartość W w badanym węglu.

Zwraca uwagę wyższa zawartość W we frakcji wityrynitowej badanego węgla niż we współczesnych roślinach (0,2 ppm, rys. 7) i w glebach (0,7–2,7 ppm). Wolfram wykazuje

bowiem wyraźną skłonność do gromadzenia się w składzie tkanek roślin torfotwórczych i w składzie zżelifikowanej materii humusowej (Eskenazy, Stefanova 2007; Yudovich i in. 1985). Stąd pierwiastek ten w węglu również z zagranicznych złóż jest oznaczany w dużych ilościach (Eskenazy, Stefanova 2007). Z kolei we frakcji węgla wzbogaconej w minerały ilaste i kwarc odnotowano wyższe zawartości W niż w ilastych skałach litosfery (2 ppm) i w samej kontynentalnej skorupie ziemskiej (1,3 ppm).

Podsumowanie wyników badań

1. Przeciętna zawartość Ag (0,55 ppm) w węglu z formacji Lublina jest zbliżona, a zawartości Sn (3,30 ppm) i W (13,30 ppm) są wyższe od przeciętnych zawartości tych pierwiastków w węglu kamiennym ze złóż świata.
2. W profilu pionowym formacji Lublina występują pokłady węgla o ponadprzeciętnej zawartości Ag (pokłady 378 i 394), Sn (387, 391) i W (382, 387, 389). Zróżnicowanie zawartości i składu substancji mineralnej w węglu w profilu formacji Lublina prawdopodobnie nie wpływa na rozmieszczenie w niej zawartości Ag, Sn i W.
3. Odnotowano dwie tendencje zmian zapopielenia oraz zawartości Sn i W w profilu niektórych pokładów węgla. Pierwsza polega na występowaniu większego zapopielenia (pokłady 378 i 394) oraz wyższych zawartości Sn (382, 394) i W w węglu (378, 382, 391) z górnej i/lub dolnej niż z środkowych części pokładów węgla. Druga wyraża zależność odwrotną, tj. w części środkowej pokładów węgla występuje wyższe zapopielenie (382, 391, 394) oraz wyższe zawartości Sn (378, 391) i W w węglu (394) niż w węglu z górnej i dolnej części pokładów węgla. Substancja mineralna prawdopodobnie wpływa na rozmieszczenie w profilu pojedynczych pokładów węgla Sn (pokład 391) i W (378, 394). Nie stwierdzono zmian zawartości Ag w pokładach węgla.
4. Po rozciągłości formacji Lublina stwierdzono nieznaczne zróżnicowanie zawartości Ag i Sn oraz wyraźne zróżnicowanie zawartości pierwiastka W w węglu. W rejonie otworów Cyców IG-5 i Cyców IG-6 (pokłady: 378, 382, 385, 387 i 389) oraz w rejonie otworu Syczyn IG-2 (391, 394) występują wyższe zawartości Sn w węglu niż w innych rejonach złoża Chełm i Bogdanka. Na zawartość Sn w węglu w rejonach występowania pokładów 378 i 385 ma prawdopodobnie wpływ substancja mineralna. Na zawartość Sn w węglu z pokładów 382, 387 i 389 może mieć wpływ materia organiczna, natomiast na zawartość Sn w węglu z pokładów 391 i 394 ma zapewne wpływ materia organiczna i substancja mineralna. Rozstęp między maksymalną a minimalną zawartością W w węglu po rozciągłości formacji Lublina w złożu Chełm i Bogdanka zmienia się w kolejności pokładów $378 > 382 > 385 > 387 < 389 > 391 > 394$. Ponadprzeciętne zawartości W w węglu występują w rejonie otworu Cyców IG-5 i/lub Cyców IG-6 (w pokładach: 378, 382, 385, 387, 389, 391, 394) oraz w rejonie otworu Dorohuczka IG-4 (391), Syczyn IG-2 (394) i w obszarze kopalni „Bogdanka” (385). Na zawartość W w węglu ma prawdopodobnie

wpływ materia organiczna (378, 382, 385, 387, 389, 391) oraz jednocześnie materia organiczna i substancja mineralna (394).

5. Cyna prawdopodobnie współwystępuje w węglu w asocjacji z Sr, Th, P, La i Ba, a wolfram z Cr, Co, Cu, Pb, Sc i Ni.
6. Spośród petrograficznych komponentów badanego węgla najwyższe zawartości Ag (3,33 ppm) i Sn (4,44 ppm) występują w pirycie i w markasycie, a w drugiej kolejności w minerałach ilastych z kwarcem (Ag = 2,42 ppm; Sn = 3,05 ppm) oraz w witynycie (Sn = 3,71 ppm). Z kolei najwyższe zawartości W znajdują się w witynycie (19,64 ppm). Największy wpływ na zawartość Ag w badanym węglu posiada w porównywalnym stopniu witynit (50,4%) i skupienia minerałów ilastych z kwarcem (41,9%), a na zawartość Sn i W w węglu głównie witynit (odpowiednio: 88,2 i 89,2%). W niektórych jednak pokładach, bądź w określonych rejonach złóż Chełm i Bogdanka, rola grup macerałów i grup minerałów w kumulowaniu pierwiastków może różnić się od ogólnych prawidłowości.

LITERATURA

- Alastuey A., Jimenez A., Plana F., Querol X., Suarez-Ruiz I., 2001 – Geochemistry, mineralogy and technological properties of the main Stephanian (Carboniferous) coal seams from the Puertollano Basin, Spain. *International Journal of Coal Geology* 45, s. 247–265.
- Bossowski A., 1995 – Lower Silesian Coal Basin. Coal deposits. [In:] *The Carboniferous system in Poland*. Eds. H. Żakowa, A. Zdanowski. *Papers of the Polish Geological Institute* 148, 173–175.
- Cebulak S., 1979 – Geochemia węgla i komputeryzacja danych węglowych (maszynopis). *Archiwum Oddziału Górnośląskiego Państwowego Instytutu Geologicznego, Sosnowiec*.
- Cebulak S., 1983 – Determination of geochemical components of coal from the point of view of full utilization and environmental preservation. In: *Geological problems of coal basins in Poland*. Eds. K. Bojkowski, K. Porzycki, *Geological Institute, Warsaw*, s. 335–361.
- Cebulak S., Rózkowska A., 1983 – Korelacja pokładów węgla w Centralnym Rejonie Węglowym Lubelskiego Zagłębia Węglowego na podstawie badań geochemicznych. *Kwartalnik Geologiczny* t. 27, nr 1, s. 25–40.
- Dai S., Ren D., Tang Y., Yue M., Hao L., 2005 – Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou Provinc, China. *International Journal of Coal Geology* 61, s. 119–137.
- Domagała M., 1969 – Uwagi o mikroelementach w popiołach lepidofitów karbońskich z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Przegląd Geologiczny* nr 5, s. 245–247.
- Eskenazy G.M., Stefanova Y.S., 2007 – Trace elements in the Goze Delchev coal deposit, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology* 72, s. 257–267.
- Goldschmidt V.M., Peters C., 1933 – Zur Kenntnis der Troilit-Knollen der Meteoriten ein Betrag zur Geochemie von Chrom, Nickel und Zinc. *Nachrichten von Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, Bd. 3*, s. 278–287.
- Górecka E., 1996 – Mineral sequence development in the Zn-Pb deposits of the Silesian-Cracow Area, Poland. [In:] *Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the Silesian-Cracow Area, Poland*. Eds. Górecka E., Leach D., Kozłowski A. *Papers of the Polish Geological Institute* 154, s. 25–36.
- Gürdal G., 2008 – Geochemistry of trace elements in Can coal (Miocene), Canakkale, Turkey. *International Journal of Coal Geology* 74, 28–40.
- Hackley P.C., Warwick P.D., González E., 2005 – Petrology, mineralogy and geochemistry of mined coals, western Venezuela. *International Journal of Coal Geology* 63, s. 68–97.

- Hanak B., Kokowska-Pawłowska M., 2003 – Charakterystyka zmienności udziału wybranych pierwiastków śladowych w skałach towarzyszących pokładowi węgla 610 i 620. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 256, seria Górnictwo, s. 95–101.
- Hanak B., Kokowska-Pawłowska M., 2004 – Zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych i podrzędnych w skałach płonnych i w popiołach węgla z pokładu 620. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 260, seria Górnictwo, s. 155–165.
- Hanak B., Kokowska-Pawłowska M., 2006a – Zmienność zawartości pierwiastków śladowych w litypach węgla i ich popiołach na tle profilów pokładu 630 (GZW). Gospodarka Surowcami Mineralnymi t. 22, z. spec. 3, s. 69–77.
- Hanak B., Kokowska-Pawłowska M., 2006b – Charakterystyka koncentracji pierwiastków śladowych w skałach towarzyszących z pokładu 630. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej nr 273, seria Górnictwo, s. 27–37.
- Idzikowski A., 1959 – O występowaniu niektórych mikroelementów w węglach kamiennych warstw rudzkich i siodłowych na Górnym Śląsku. *Archiwum Mineralogiczne* t. 23, nr 2, s. 272–350.
- Jureczka J., Kotas A., 1995 – Upper Silesian Coal Basin, Coal deposits. [In:] *The Carboniferous system in Poland*. Eds. H. Żakowa, A. Zdanowski. *Papers of the Polish Geological Institute* 148, 164–172.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1993 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. 1, Warszawa, PWN.
- Knafel S., 1988 – Charakterystyka petrograficzna węgla. [In:] *Karbon Lubelskiego Zagłębia Węglowego*. Red. Z. Dembowski, J. Porzycki. *Prace Instytutu Geologicznego* 122, s. 167–178.
- Kruszewska K., 1979 – Ocena możliwości opracowania metody otrzymywania koncentratów grup macerałów węgla kamiennego o wysokiej czystości oraz sposoby porównywania wyników pomiarów refleksyjności z wynikami badań spektrometrycznych w podczerwieni. *Ekspertyza Stow. Inż. i Techn. Górn.* nr 543/79, Katowice.
- Kuhl J., Ziółkowski J., 1954 – Pierwiastki rzadkie w górnos Śląskim węglu. *Przegląd Górniczy* t. 10, nr 1, s. 180.
- Marczak M. i zespół, 1978 – Określenie geochemicznych składników węgla pod kątem pełnej utylizacji i ochrony środowiska. Część nieorganiczna (maszynopis). *Archiwum Zakładu Geochemii Uniwersytetu Śląskiego*, Sosnowiec.
- Marczak M., 1985 – Geneza i prawidłowości występowania pierwiastków śladowych w węglach złoża Chełm w Lubelskim Zagłębiu Węglowym. *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego* nr 748.
- Marczak M., Lewińska L., 1982 – Molibden w węglach kamiennych złoża Chełm (Lubelskie Zagłębie Węglowe). *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego, seria Geologia* t. 6, s. 22–32.
- Marczak M., Lewińska-Ochwat L., 1989 – Geneza wanadu w węglach kamiennych Lubelskiego i Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego. *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego, seria Geologia* t. 10/11, s. 102–104.
- Marczak M., Parzenty H., 1985 – Geochemiczna i ekologiczna ocena węgla złoża Chełm o podwyższonych i wysokich koncentracjach ołowiu. *Przegląd Geologiczny* nr 12, s. 680–683.
- Marczak M., Parzenty H., 1989 – Stężenia kadmu jako kryterium ekologicznej oceny węgla złoża Chełm w Lubelskim Zagłębiu Węglowym. *Przegląd Geologiczny* nr 5, s. 272–275.
- Migaszewski Z.M., Gałuszka A., 2007 – Podstawy geochemii środowiska. Wyd. 1. Warszawa, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
- Parzenty H., 1989 – Różnice w zawartości i sposobie związania niektórych pierwiastków w węglu Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego w profilu pojedynczego pokładu. *Przegląd Górniczy* nr 4, s. 17–21.
- Parzenty H., 1995 – Wpływ nieorganicznej substancji mineralnej na zawartość niektórych pierwiastków śladowych w węglu Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego. *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego* nr 1460, s. 1–91.
- Parzenty H., 2005 – Dokumentacja badań próbek węgla Polski, t. III: Lubelskie Zagłębie Węglowe. *Archiwum Zakładu Geochemii Uniwersytetu Śląskiego, Sosnowiec*, s. 1–198.
- Parzenty H.R., 2007 – Petrographic, chemical-technological and geochemical characteristics of the coal from the coal seams 430 and 448 in the “Victoria” coal mine (Lower Silesian Coal Basin). *Górnictwo i Geologia* t. 2, nr 4, s. 69–82.

- Pendias H., 1964 – Badania geochemiczne węgla z warstw wałbrzyskich i białokamięńskich Zagłębia Wałbrzyskiego. *Kwartalnik Geologiczny* t. 8, s. 769–788.
- Pendias H., 1966 – Badania geochemiczne węgla z pokładów żaclerskich Zagłębia Wałbrzyskiego. *Kwartalnik Geologiczny* t. 10, s. 296–314.
- Piedad-Sanchez N., Izart A., Martinez L., Suarez-Ruiz I., 2004 – Paleothermicity in the Central Asturian Coal Basin, North Spain. *International Journal of Coal Geology* 58, 205–229.
- PN-G-04501:1998 – Węgiel kamienny i antracyt. Pobieranie próbek pokładowych bruzdowych.
- PN-ISO 7404-3:2001 – Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu. Metoda oznaczania składu grup macerałów.
- Porzycki J., Zdanowski A., 1995 – Coal deposits, Lublin Coal Basin. [In:] *The carboniferous system in Poland*. Eds. A. Zdanowski, H. Żakowa, *Papers of the Polish Geological Institute* nr 148, s. 159–164.
- Querol X., Izquierdo M., Monfort E., Alvarez E., Font O., Moreno T., Alastuey A., Zhuang X., Lu W., Wang Y., 2008 – Environmental characterization of burnt coal gangue banks at Yangquan, Shanxi Province, China. *International Journal of Coal Geology* 75, s. 93–104.
- Ruppert L.F., Kirschbaum M.A., Warwick P.D., Flores R.M., Affolter R.H., 2002 – The US Geological Survey's national coal resource assessment: the results. *International Journal of Coal Geology* 50, 247–274.
- Song D., Qin Y., Zhang J., Wang W., Zheng Ch., 2007 – Concentration and distribution of trace elements in some coals from Northern China. *International Journal of Coal Geology* 69, 179–191.
- Viets J.G., Leach D.L., Lichte F.E., Hopkins R.T., Gent C.A., Powell J.W., 1996 – Paragenetic and minor-and trace-element studies of Mississippi Valley-type ore deposits of the Silesian-Cracow District, Poland. [In:] *Górecka E., Leach D., Kozłowski A., (Eds.), Carbonate-hosted zinc-lead deposits in the Silesian-Cracow Area, Poland. Papers of the Polish Geological Institute* 154, s. 51–71
- Winogradov A.L., 1962 – Srednye soderzhanija chimičeskich elementov v glavnych tipach izverżennyh gornych porod zemnoy kory. *Geochimia* t. 7, s. 555–571.
- Yossifova M.G., 2007 – Mineral and inorganic chemical composition of the Pernik coal, Bulgaria. *International Journal of Coal Geology* 72, s. 268–292.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., Merc A.W., 1985 – Elementy-primesi v iskopaemyh ugljach. *Izdatelstvo Nauka, Leningrad*.
- Yudovich Ya.E., Ketris M.P., 2002 – Neorganičeskoe veščestvo uglej. *Russian Academie of Sciences Ural Division., Ekaterinburg*.
- Zeng R., Zhuang X., Koukouzas N., Xu W., 2005 – Characterization of trace elements in sulphur-rich Late Permian coals in the Heshan coal field, Guangxi, South China. *International Journal of Coal Geology* 61, s. 87–95.

SREBRO, CYNA I WOLFRAM W WĘGLU Z FORMACJI LUBLINA (WESTFAL B) W LUBELSKIM ZAGŁĘBIU WĘGLOWYM (LZW)

Słowa kluczowe

Pierwiastki śladowe, węgiel kamienny, Lubelskie Zagłębie Węglowe, westfal

Streszczenie

Przeciętna zawartość Ag (0,55 ppm) w badanym węglu jest zbliżona, a zawartości Sn (3,30 ppm) i W (13,30 ppm) są wyższe od ich przeciętnych zawartości w węglu kamiennym ze złóż świata. Odnotowano kilka tendencji zmian zawartości Ag, Sn i W w węglu w profilu formacji Lublina, w profilu niektórych pokładów węgla oraz po rozciągłości złoża Chełm (pomiędzy 8 otworami wiertniczymi) i Bogdanka (wzdłuż wyrobisk górniczych). Zawartość cyny w węglu koreluje z zawartością Sr, Th, P, La i Ba, a zawartość wolframu z Cr, Co, Cu, Pb, Sc i Ni. Najwyższe zawartości Ag (3,33 ppm) i Sn (4,44 ppm) stwierdzono w pirycie i w markasycie, a W w wityrnicie

(19,64 ppm). Największy wpływ na zawartość Ag w badanym węglu ma wityrynit (50,4%) i minerały ilaste (41,9%), a na zawartość Sn i W w węglu – głównie wityrynit (88,2 i 89,2%).

SILVER, TIN AND VOLFRAMIUM IN THE LUBLIN FORMATION COAL (WESTPHAL B) IN THE LUBLIN COAL BASIN (LZW)

Key words

Trace elements, bituminous coal, Lublin Coal Basin, Westphal

Abstract

The average contents of Ag (0.55 ppm) in the researched coal are similar to, and the contents of Sn (3.30 ppm) and W (13.30 ppm) are higher than their average contents in the hard coals from around the world. Several trends relating to changes in the contents of Ag, Sn and W in the Lublin Formation coal, in the profiles of some coal seams and along the stretch of the Chełm (between 8 boreholes) and Bogdanka (along mining excavations) deposits were noted. The contents of tin in the coal correlate with the contents of Sr, Th, P, La and Ba, while the tungsten contents with Cr, Co, Cu, Pb, Sc and Ni. The highest contents of Ag (3.33 ppm) and Sn (4.44 ppm) were found in pyrite and marcasite, and W in vitrinite (19.64 ppm). The greatest influence on contents Ag in the researched coal has wityrynit (50.4%) and clay minerals (41.9%), and Sn and W contents in carbon-mainly vitrinite (88.2 and 89.2%).

