

## ZRÓŻNICOWANIE ZAWARTOŚCI PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH W WĘGLU BRUNATNYM ZŁÓŻ POLSKI

### VARIABILITY OF TRACE ELEMENTS IN THE BROWN COAL DEPOSITS OF POLAND

IZABELA BOJAKOWSKA<sup>1</sup>, DARIUSZ LECH<sup>1</sup>

**Abstrakt.** W 104 próbkach z neogeńskich pokładów węgla brunatnego, pochodzących ze złóż Turów, Bełchatów, Adamów, Lubstów, Pątnów i Koźmin określono zawartość Ag, As, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, Zn metodą ICP-MS oraz zawartość Hg metodą spektrometrii absorpcyjnej z zateżaniem na amalgamatorze. Średnie zawartości Ag, Cd, Hg, Sb i Tl były niższe niż 1 mg/kg, średnie zawartości As, Co, Cs, Mo, Se nie przekraczały 10,0 mg/kg, natomiast średnie zawartości Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, V i Zn wynosiły od kilkunastu do kilkudziesięciu mg/kg; w jeszcze wyższych stężeniach były obecne Mn, Sr i Ba. Stwierdzono, że węgiel brunatny ze złoża Turów wyróżnia się względnie wysoką zawartością As, Ba, Cr, Rb, V, Zn, Co, Cs, Mo, Se, Sn, Th, Tl i U, węgiel ze złoża Bełchatów – podwyższoną zawartością Cd i Hg, a węgiel regionu konińskiego – podwyższoną zawartością Mn. Węgiel ze złoża Bełchatów i złóż regionu konińskiego charakteryzują się ponadto wyższą zawartością Sr w stosunku do węgla turosszowskiego. Węgiel ze złoża Turów jest wzbogacony trzy i więcej razy w Ba, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sn, Th, V, U i Zn w porównaniu do przeciętnej zawartości tych pierwiastków w węglu brunatnym w złożach świata, węgiel z zagłębia w Bełchatowie zawiera dwa i więcej razy Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Se, V, natomiast węgiel ze złóż regionu konińskiego dwa i więcej razy Mn i Sr.

**Słowa kluczowe:** pierwiastki śladowe, węgiel brunatny, neogen, Turów, Bełchatów, Adamów, Lubstów, Pątnów, Koźmin.

**Abstract.** A total of 104 samples of Neogene brown coals collected from the Turów, Bełchatów, Adamów, Lubstów, Pątnów and Koźmin deposits were tested for contents of Ag, As, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V and Zn by ICP-MS technique. The Hg content was measured by AAS method with pre-concentration on a gold amalgamate trap. The average contents of Ag, Cd, Hg, Sb and Tl were lower than 1 mg/kg, the mean contents of As, Co, Cs, Mo, Se, did not exceed 10.0 mg/kg, while mean content of Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, V and Zn were in range from several to tens of mg/kg. Mn, Sr and Ba were present at even higher concentrations. The studies have shown that the Turów coal deposits are characterized by relatively high contents of As, Ba, Cr, Rb, V, Zn, Co, Cs, Mo, Se, Sn, Th, Tl and U the Bełchatów coals show higher contents of Cd and Hg, while the Konin coals show an increased Mn content. Furthermore, the coals from the Bełchatów and Konin deposits are characterized by a higher content of Sr in relation to the Turów coals. In comparison to the average content of trace elements in brown coals of the world, the coals from the Turów deposits are enriched three or more times with Ba, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sn, Th, V, U and Zn. The coals from the Bełchatów basin contain two or more times more Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Se and V, and the coals from the Konin deposits contain two or more times more Mn and Sr.

**Key words:** trace elements, brown coal, Neogene, Turów, Bełchatów, Adamów, Lubstów, Pątnów, Koźmin.

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-795 Warszawa; e-mail: izabela.bojakowska@pgi.gov.pl; dariusz.lech@pgi.gov.pl

## WSTĘP

W węglu brunatnym w niewielkich stężeniach są obecne pierwiastki śladowe, które były zawarte w wyjściowym organicznym materiale lub w wodzie zbiorników sedymentacyjnych, albo znajdowały się w mineralnym materiale wnoszonym wraz z wodami dopływów i ze spływem powierzchniowym lub w pyłach nawianych do zbiorników. Podczas spalania węgla część zawartych w nich pierwiastków śladowych jest uwalniana do środowiska. Wielkość ich emisji zależy od ogólnej zawartości pierwiastków w węglu, ich właściwości i specjacji, a także w dużym stopniu od stosowanej technologii spalania węgla i sposobu oczyszczania gazów technologicznych. Pierwiastki charakteryzujące się wysokimi temperaturami topnienia – chrom, wanad i nikiel, są zatrzymywane w popiołach i żużlach, a pierwiastki takie jak: rtęć, selen, tal i arsen mogą być stosunkowo łatwo emitowane do środowiska.

Ze względu na potencjalne zagrożenie dla środowiska, z powodu szkodliwego oddziaływania na organizmy żywe oraz stosunkowo łatwą emisją do środowiska podczas spalania węgla brunatnego, spośród pierwiastków śladowych,

występujących w węglu brunatnym najważniejsze są: As, Cd, Hg, Se, Tl, Ni i Pb. Współczynniki emisji ze spalania węgla oszacowano dla arsenu na 0,2–2,1 g/t, kadmu – 0,1–0,5 g/t, ołowiu – 1,0–10,0 g/t, rtęci – 0,5–3,0 g/t, selenu – 0,8–2,0 g/t, talu – 0,5–1,0 g/t i niklu – 2,0–15,0 g/t (Nriagu, 1989).

W Polsce węgiel brunatny występuje na znacznych obszarach zachodniej i środkowej Polski, w formie leżących poziomo lub prawie poziomo pokładów i rozległych soczew (Ciuk, 1987; Piwocki, 1992). Węgiel brunatny twardy jest obecny w utworach jury w obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich oraz w utworach kredy Niecki Północnosudeckiej. Znacznie pospolitszy jest węgiel brunatny miękki, występujący w utworach paleogenu i neogenu Niziu Polskiego. Wśród polskich złóż węgla brunatnego najważniejsze znaczenie, ze względu na zasobność i głębokość występowania, umożliwiającą odkrywkową eksploatację, ma węgiel brunatny z utworów neogenu Niziu Polskiego (III pokład ścinawski, II pokład łuzycycki oraz I pokład środkowopolski), występujący powszechnie w zachodniej części Polski (Kasiński, 2010).

## ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Badaniom poddano próbki węgla brunatnego ze złóż Turów (25 próbek), Bełchatów (42 próbki) oraz ze złóż regionu konińskiego: Adamów, Lubstów, Pątnów, Koźmin (łącznie 37 próbek). Złóża Bełchatów i Turów są określane jako złoża zapadliskowe, związane z tektonicznymi obniżeniami podłoża neogenu typu rowów tektonicznych lub stref uskoku. Złóża Lubstów, Pątnów, Adamów i Koźmin (złoża regionu konińskiego), znajdujące się w dorzeczu środkowej Warty, są złożami typu soczewkowego. Powstały one w wyniku sedymentacji materiału organicznego w niezbyt dużych obniżeniach morfologicznych. Złóże Turów (region zachodni) budują dwa pokłady: dolny – o grubości 20–30 m, wieku dolnomiocenowego i górny – o miąższości 18–35 m, wieku środkomiocenowego (Kasiński, 2000). Złóże Bełchatów (region łódzki) tworzy kompleks węglowy składający się z trzech pokładów, z których największe znaczenie ma pokład dolny, zaliczany do formacji ścinawskiej i formacji paw-

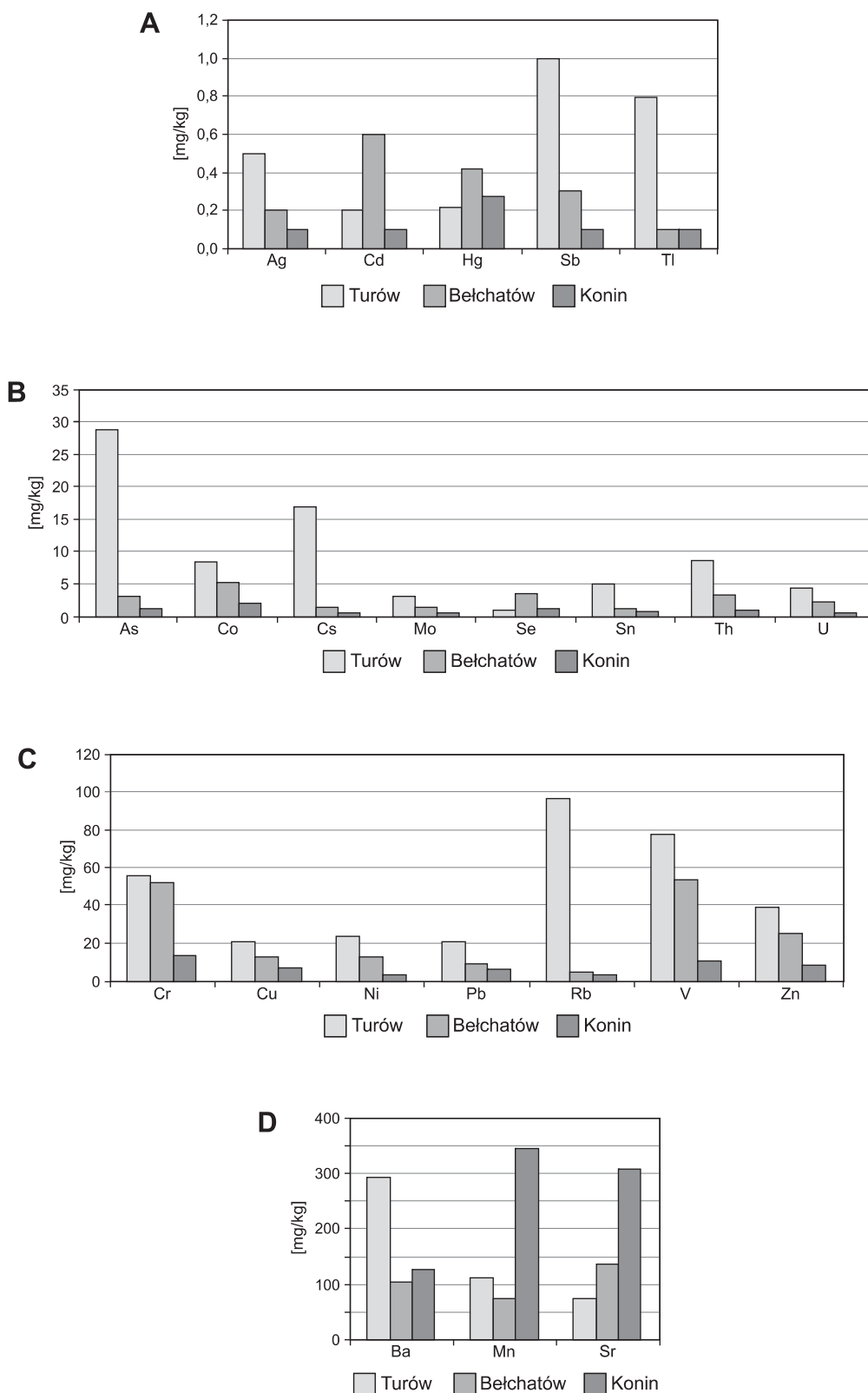
łowickiej, osiągający średnią miąższość 55 m (Nieć, 1996). Węgiel ze złóż: Lubstów, Pątnów, Adamów i Koźmin jest zaliczany do najniższej części formacji poznańskiej. Jedynie węgiel z pokładu dolnego w złożu Lubstów należy do formacji ścinawskiej (Ciuk, Grabowska, 1991).

We wszystkich próbkach, po pełnym ich rozkładzie, określono zawartość: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, Zn, metodą ICP-MS za pomocą spektrometru masowego ze wzbudzeniem plazmowym firmy Perkin Elmer ELAN DEERCII. Limity detekcji wyniosły dla Co, Cu, Th, U – 0,1 mg/kg, Mo, Ag, Cd, Cu, Sb i Tl – 0,2 mg/kg, Cs – 0,3 mg/kg, Rb, Sr – 0,5 mg/kg, Mn, Ni, Zn, As, Sn, Ba, Pb – 1,0 mg/kg, V i Se – 2 mg/kg, Cr – 3 mg/kg. W próbkach oznaczono również zawartość Hg, którą wykonano z próbki stałej metodą spektrometrii absorpcyjnej z zateżaniem na amalgamatorze z limitem detekcji – 0,005 mg/kg.

## WYNIKI I DYSKUSJA

W zbadanych próbkach węgla brunatnego, spośród oznaczonych pierwiastków, w najniższych zawartościach występuje Ag, Cd, Hg, Sb i Tl. Przeciętne zawartości tych pierwiastków są niższe niż 1,0 mg/kg (fig. 1A). Z tej grupy najważniejsze są: Cd, Hg i Tl, ze względu na łatwość ich przenikania do środowiska podczas spalania węgla.

Zawartość kadmu w węglu brunatnym nie przekracza 2,0 mg/kg, rtęci – 1,030 mg/kg, talu – 2,4 mg/kg, antymonu – 3,3 mg/kg, a srebra – 1,1 mg/kg. W nieco wyższych zawartościach w węglu brunatnym są obecne: As, Co, Cs, Mo, Se, Sn, Th, U. Przeciętne zawartości tych pierwiastków nie przekraczają 10,0 mg/kg (fig. 1B). Spośród nich najważniejszy



**Fig. 1.** Średnie zawartości srebra, kadmu, rtęci, antymonu, talu (A), arsenu, kobaltu, ceszu, molibdenu, seleniu, cyny, toru, uranu (B), chromu, miedzi, niklu, ołowiu, rubidu, wanadu, cynku (C) oraz baru, manganu i strontu (D) w złożach węgla brunatnego w Polsce

Average contents of silver, cadmium, mercury, antimony and thallium (A), arsenic, cobalt, cesium, molybdenum, selenium, tin, thorium, uranium (B), chromium, copper, nickel, lead, rubidium, vanadium, zinc (C), barium, strontium and manganese (D) in brown coal deposits of Poland

jest As i Se, z powodu prawdopodobnej ich emisji do środowiska podczas spalania węgla. Zawartość arsenu w zbadanych próbkach węgla brunatnego nie przekracza 130,0 mg/kg, selenu – 9,0 mg/kg, kobaltu – 17,6 mg/kg, cezu – 80,5 mg/kg, molibdenu – 9,8 mg/kg, cyny – 15,0 mg/kg, toru – 30,0 mg/kg, a uranu – 12,9 mg/kg. Z grupy pierwiastków, których przeciętne zawartości w węglu brunatnym wynoszą od kilkunastu do kilkudziesięciu mg/kg (Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, V i Zn) (fig. 1C) miedź nie przekracza 45,6 mg/kg, chrom – 350,0 mg/kg, nikiel – 40 mg/kg, ołów – 53,0 mg/kg, rubid – 275,0 mg/kg, wanad – 200,0 mg/kg, a cynk – 100,0 mg/kg. Z grupy pierwiastków występujących w najwyższych stężeniach – Mn, Sr i Ba (fig. 1D), bar jest obecny w ilości 890,0 mg/kg, mangan ponad 1000,0 mg/kg, a stront – 863,0 mg/kg.

Zaobserwowano zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w węglu brunatnym złóż Polski. Stwierdzono, że węgiel ze złoża Turów charakteryzuje się wyższą zawartością As, Ba, Cr, Rb, V, Zn, Co, Cs, Mo, Se, Sn, Th, Tl i U w porównaniu do węgla z pozostałych złóż. Obecność wysokich zawartości chromu, miedzi, niklu, wanadu i cynku w węglu ze złoża Turów, a zwłaszcza z pokładu ścinawskiego, została także wykazana w publikacji Kasińskiego i in. (2010). Wyraźnie wyższe zawartości tych pierwiastków w węglu turoszowskim są związane z litologią basenu alimentacyjnego i sedymentacyjnego złoża – obecnością krystalicznych skał magmowych oraz neogeńskich skał formacji wulkanicznej. Taka sytuacja jest znana także z innych neogeńskich basenów sedymentacyjnych węgla brunatnego, w sytuacji, kiedy basen akumulacyjny węgla jest podścielony lub otoczony przez skały magmowe (Kortenski, Sotirov, 2002; Palmer i in., 2004; Ren i in., 2004; Qi i in., 2007).

Węgiel brunatny ze złoża Bełchatów charakteryzuje się natomiast wyższą średnią zawartością kadmu i rtęci, w porównaniu do węgla ze złoża Turów i złóż regionu konińskiego. Węgiel z tych ostatnich złóż wyróżnia się natomiast stosunkowo wysoką zawartością manganu, w porównaniu do węgla ze złóż Turoszów i Bełchatów. Ponadto węgiel brunatny ze złoża Bełchatów i złóż regionu konińskiego odznaczają się wyższą zawartością strontu niż węgiel ze złoża Turoszów. Jest to najprawdopodobniej związane z występowaniem skał węglanowych w podłożu i na obszarze alimentacyjnym tych zbiorników, w których zachodziła akumulacja materiału organicznego.

W porównaniu do średnich zawartości pierwiastków śladowych w węglu brunatnym ze złóż światowych, średnie zawartości Ba, Co, Cr, Ni, Cu, Pb, Sr, Th, Sn, V, Zn w węglu ze złoża Turów i Bełchatów są wyższe od przeciętnych ich zawartości w złożach lignitów na świecie. Węgiel ze złoża Turów w porównaniu do przeciętnej zawartości w lignitach świata (Bouška, Pešek, 1999) wykazuje trzy i więcej-krotne wzbogacenie w Ba, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sn, Th, V, U i Zn, natomiast węgiel z zagłębia w Bełchatowie – dwu i więcej-krotne w Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Se i V. Węgiel ze złóż regionu konińskiego charakteryzuje się zawartościami większości oznaczanych pierwiastków zbliżonymi lub niższymi od przeciętnych zawartości w węglach brunatnych na świecie, jednakże średnie zawartości Ba, Pb i Sr są w nich znacząco podwyższone. Węgiel tego regionu cechują się bardzo zbliżonymi zawartościami pierwiastków śladowych do ich zawartości w węglu ze złoża Soko w Serbii (Životić i in., 2008), różnią się jedynie wysoką zawartością Mo w węglu ze złoża Soko i wysoką zawartością Mn w węglu ze złóż konińsko-adamowskich.

## WNIOSKI

1. Stwierdzono zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w złożach węgla brunatnego Polski. Węgiel ze złoża Turów wyróżnia się względnie wysoką zawartością As, Ba, Cr, Rb, V, Zn, Co, Cs, Mo, Se, Sn, Th, Tl i U, węgiel ze złoża Bełchatów – podwyższoną zawartością – Cd i Hg, węgiel z regionu konińskiego – podwyższoną zawartością Mn, a ponadto węgiel ze złoża Bełchatów i złóż regionu konińskiego charakteryzują się wyższą zawartością Sr w stosunku do węgla turoszowskiego.

2. Węgiel ze złoża Turów jest wzbogacony trzy i więcej-razy w Ba, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sn, Th, V, U i Zn w porównaniu do przeciętnej zawartości pierwiastków w węglu brunatny ze złóż światowych, węgiel z zagłębia w Bełchatowie – dwa i więcej-razy w Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Se, V, natomiast węgiel ze złóż adamowsko-konińskich – dwa i więcej-razy w Mn i Sr.

## LITERATURA

- BOUŠKA V., PEŠEK J., 1999 — Quality parameters of lignite of the north Bohemian basin in the Czech Republic in comparison with the world average lignite. *Intern. J. Coal Geol.*, **40**: 211–235.
- CIUK M., 1987 — Węgiel brunatny. *W: Budowa geologiczna Polski. Złoża surowców mineralnych* (red. R. Osika): 159–196. Wyd. Geol., Warszawa.
- CIUK M., GRABOWSKA I., 1991 — Syntetyczny profil stratygraficzny trzeciorzędu złoża węgla brunatnego Lubstów w Lubstowie, województwo konińskie. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **365**: 47–72.
- KASIŃSKI J. R., 2000 — Atlas geologiczny trzeciorzędowej asocjacji brunatno-węglowej w polskiej części Niecki Żytawskiej. Państw. Inst. Geol., Warszawa.

- KASIŃSKI, J.R., 2010 — Potencjał zasobowy węgla brunatnego w Polsce i możliwości jego wykorzystania. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **439**: 87–98.
- KASIŃSKI J.R., PIWOCKI M., SWADOWSKA E., ZIEMBIŃSKA-TWORZYDŁO M., 2010 — Charakterystyka węgla brunatnego z miocenu Niżu Polskiego na podstawie wybranych profili. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **439**: 99–154.
- KORTENSKI J., SOTIROV A., 2002 — Trace and major element content and distribution in Neogene lignite from the Sofia Basin, Bulgaria. *Intern. J. Coal Geol.*, **52**: 63–82.
- NIEĆ M., 1996 — Złoża węgla brunatnego. *W: Surowce mineralne Polski. Surowce Skalne*: 291–318. Wyd. Inst. GSMiE PAN., Kraków.
- NRIAGU J., 1989 — A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**: 47–49.
- PALMER C., TUNCALI K., COBURN T., FINKELMAN R., 2004 — Characterization of Turkish coals: a nationwide perspective. *Intern. J. Coal Geol.*, **60**: 85–115.
- PIWOCKI, M., 1992 — Zasięg i korelacja głównych grup trzeciorzędowych pokładów węgla brunatnego na platformowym obszarze Polski. *Prz. Geol.*, **40**, 1: 281–286.
- QI H., HU R., ZHANG Q., 2007 — Concentration and distribution of trace elements in lignite from the Shengli Coalfield, Inner Mongolia, China: implications on origin of the associated Wulantuga Germanium Deposit. *Intern. J. Coal Geol.*, **71**: 129–152.
- REN D., XU D., ZHAO F., 2004 — A preliminary study on the enrichment mechanism and occurrence of hazardous trace elements in the Tertiary lignite from the Shenbei coalfield, China. *Intern. J. Coal Geol.*, **57**: 187–196.
- ŽIVOTIĆ D., WEHNER H., CVETKOVIC O., JOVANČIĆEVIĆ B., GRŽETIĆ I., SCHEEDER G., VIDAL A., ŠAJANOVIĆ A., ERCEGOVAC M., SIMIĆ V., 2008 — Petrological, organic geochemistry and geochemical characteristics of coal from the Soko mine, Serbia. *Intern. J. Coal Geol.*, **73**: 285–306.

## SUMMARY

Brown coals contains small amounts of trace elements. Among them, the most important are As, Cd, Hg, Se, Tl, Ni and Pb due to the easiness of their emission to the environment during the coal combustion, posing the potential threat to the environment. The most important of the Polish brown coals are Neogene coals commonly occurring in western Poland (Ciuk, 1987; Piwocki, 1992; Kasiński, 2010). Coal samples from the Turów (25 samples), Bełchatów (42 samples) and Konin (Adamów, Lubstów, Patnów, Koźmin – 37 samples) deposits were analysed. The Bełchatów and Turów deposits are of tectonic type, while the Lubstów, Patnów, Adamów and Koźmin deposits are of lenticular type (Ciuk, Grabowska, 1991; Nieć, 1996; Kasiński, 2000). The contents of Ag, As, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V and Zn, were determined by the ICP-MS methods, after full digestion. The Hg content was determined for a solid sample using the AAS technique with pre-concentration on an amalgamate trap. Among the elements determined, Ag, Cd, Hg, Sb and Tl occur at the lowest contents, their average contents with the average values lower than 1.0 mg/kg (Fig. 1A). As, Co, Cs, Mo, Se, Sn, Th, U are present in brown coals at slightly higher contents and the average values do not exceed 10 mg/kg (Fig. 1B). Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, V and Zn occur at even higher contents ranging from several to tens of mg/kg (Fig. 1C). The highest concentrations were found for Mn, Sr and Ba (Fig. 1D). The contents of trace element in coals from the Polish deposits show variability. It was found that the coals from the Turów deposits are characterized by higher contents of As, Ba, Cr, Rb, V, Zn, Co, Cs, Mo, Se, Sn, Th, Tl and U in comparison to other lignite deposits. The data contained in the publication by Kasiński *et al.* (2010) also indicate the presence of high

contents of Cr, Cu, Ni, V and Zn in the Turów coals, especially in the Ścinawa lignite seam. The occurrence of elevated trace element contents in brown coals is also observed in other sedimentary basins of Neogene brown coal underlain or surrounded by igneous rocks (Kortenski, Sotirov, 2002; Palmer *et al.*, 2004; Ren *et al.*, 2004; Qi *et al.*, 2007; ). The Bełchatów coals are characterized by a higher mean content of cadmium and mercury compared to from the Turów and Konin coals that show a relatively high content of manganese in comparison to the Bełchatów and Turów coals. In addition, the Bełchatów and Konin coals distinguish themselves from the Turów coals by higher strontium content. This is probably associated with the occurrence of carbonate rocks in the source area of these basins, in which the accumulation of organic material occurred. In comparison to the coals of the world, the average contents of Ba, Co, Cr, Ni, Cu, Pb, Sr, Th, Sn, V and Zn in the lignites from the Turów and Bełchatów deposits are higher than their world average (Bouska, Pešek, 1999). The Turów coals, compared to the average content of trace elements in the world lignites, are enriched with Ba, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Rb, Sn, Th, V, U and Zn by a factor of three or more. The Bełchatów coals are enriched with Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Se and V by a factor of two or more. The contents of most elements in the Konin coals are similar to or lower than the mean contents for the world lignites, however, the average contents of Ba, Pb, and Sr are significantly elevated. Coals of these regions are characterized by very similar trace element contents to those from the Soko coal field in Serbia (Životić *et al.*, 2008), differing only in the high Mo content found in the Soko coals, and the high Mn content found in the Konin coals.