



HENRYK PARZENTNY\*, LEOKADIA RÓG\*\*

## Ocena wartości niektórych petrograficznych, fizyczno-chemicznych i geochemicznych wskaźników jakości węgla w serii paralicznej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz próba znalezienia współzależności pomiędzy nimi

### Wprowadzenie

Występowanie głównych i śladowych pierwiastków w węglach jest oceniane w dwojaki sposób, tj. jako zjawisko korzystne lub uciążliwe. Ocena taka kształtuje się w zależności od sposobu wykorzystania tego surowca. Za korzystne zjawisko uważa się m.in. obecność w węglu Na, K, Ca i niektórych związków Fe, ze względu na ich katalityczne oddziaływanie na przebieg zgazowania węgla, natomiast niekorzystny wpływ na zgazowanie mają Cl i S w węglu (Porada i in. 2014). Jakość koksu i stopień skorodowania stosowanych w procesie koksowania urządzeń w dużym stopniu zależą od zawartości w węglu Cl, K, Na i P (m.in.: Michalik i Bronny 2001; Strugała i Bytnar 2004, Bytnar i Burmistrz 2013). Niekorzystny wpływ na zwiększenie tempa korozji urządzeń grzewczych w procesie spalania węgla ma podwyższona zawartość w węglu Cl i S (m.in.: Aho i Ferre 2005; Hamala i Róg 2004; Micek i in. 2013; Świetlik 2000). Niektóre pierwiastki, a zwłaszcza metale ciężkie, zaliczane są do szczególnie uciążliwych domieszek węgla, z powodu niekorzystnego ich wpływu na

---

\* Dr, Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Katowice; e-mail: hr.parzentny@vp.pl

\*\* Dr, Główny Instytut Górnictwa, Zakład Oceny Jakości Paliw Stałych, Katowice

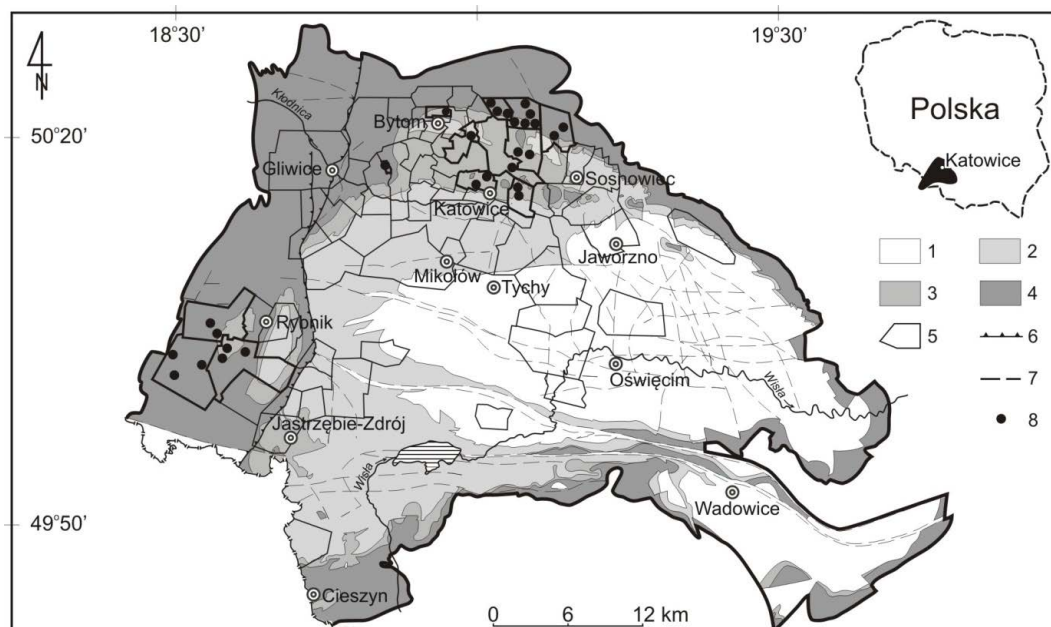
środowisko w przypadku emisji gazowych i submikroskopowych stałych produktów ich spalania. Już badania Kuhla (1980) wykazały wzrost zawartości metali ciężkich (As, Se, Sb, Zn, Pb, Cd, Hg) w popiele lotnym i w żużlu z procesu przemysłowego spalania, wraz ze zmniejszaniem się ich uziarnienia. Z punktu widzenia ewentualnego odzysku, korzystne są duże zawartości niektórych rzadkich pierwiastków w węglu (m.in.: [Strugała i in. 2014](#); [Wdowin i Franus 2014](#)).

Ocena węgla w wymienionych wyżej aspektach wymaga zatem geochemicznych badań, w obrębie pojedynczych pokładów, jak i w obrębie złoża węgla. Geochemiczne i petrograficzne badania umożliwiają m.in. identyfikowanie litotypów w poszczególnych pokładach węgla o podwyższonych zawartościach metali ciężkich i pozwalają określać, które wtrącenia substancji mineralnej mają największy wpływ na zawartość pierwiastków śladowych (m.in. [Hanak i Kokowska-Pawłowska 2007](#); [Parzentny 1995](#)). To z kolei może ułatwić identyfikację petrograficznych składników węgla, kwalifikujących się do wzbogacenia lub usunięcia w procesie wzbogacania węgla. Ważne jest także ustalanie, w której części zagłębia lub obszaru górniczego występują przerosty substancji mineralnej o ekstremalnie dużej zawartości pierwiastków o tzw. znaczeniu strategicznym. Ważnych informacji, ułatwiających selekcję węgla przeznaczonego do różnych procesów przetwórstwa, dostarczają standardowe wskaźniki jakości węgla oraz zależności pomiędzy nimi. Dla przykładu, powszechnie znana zależność zwiększania się zawartości pierwiastka C i na ogół zmniejszania się zawartości w węglu części lotnych, wraz ze wzrostem średniej refleksyjności wityrynytu, wyraźnie ułatwia pobieżne poznanie jakości węgla. Rozpoznawanie kolejnych zależności, np. między składem petrograficznym, uwęgleniem i wartościami fizyczno-chemicznymi wskaźników jakości węgla a zawartością głównych i śladowych pierwiastków może to poznawanie jakości węgla wzbogacić i ułatwić.

Celem artykułu jest ocena wartości najczęściej używanych petrograficznych, fizyczno-chemicznych i geochemicznych wskaźników jakości węgla oraz identyfikacja prawdopodobnych zależności między tymi wskaźnikami, na przykładzie węgla z pokładów zalegających w paralicznej serii GZW. Z powodu postępu wydobywania węgla w kierunku coraz niżej zalegających pokładów, poznanie jakości węgla z tej części GZW staje się bardzo ważne.

## 1. Zakres i metodyka badań

Przedmiotem badań był węgiel kamienny z pokładów, zalegających w serii paralicznej GZW. Próbkę węgla pobrano (zgodnie z normą PN-G-04501:1998) z możliwie największej liczby pokładów, cechujących się małą rozciągłością w obrębie obszarów górniczych. Są to pokłady z warstw porębskich (602, 610, 614, 615, 620, 621), jakłowieckich (703, 707, 713, 718) i gruszowskich (805, 808, 810, 816 i 819). Łącznie pobrano 56 próbek węgla (po 2 próbki z jednego pokładu w obszarze jednej kopalni) z obszarów czynnych i likwidowanych kopalń w północnym (Barbara-Chorzów, Centrum, Grodziec, Guido, Jowisz,



Rys. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek węgla na tle budowy geologicznej GZW (wg Jureczka i in. 2005)

1 – krakowska seria piaskowcowa, 2 – seria mułowcowa, 3 – górnośląska seria piaskowcowa, 4 – seria paraliczna, 5 – obszary górnicze kopalń, 6 – nasunięcia, 7 – uskoki, 8 – miejsca poboru próbek

Fig. 1. The location of coal sampling points on the background of the geological structure of the USCB (by Jureczka et al. 2005)

1 – Cracov Sandstone Series, 2 – Mudstone Series, 3 – Upper Silesian Sandstone Series, 4 – Paralic Series, 5 – mining areas, 6 – thrusts, 7 – fault, 8 – place of sampling

Katowice-Kleofas, Paryż, Siemianowice, Saturn, Wieczorek) i południowo-zachodnim (Anna, Marcel, Rydułtowy) rejonie badań GZW (rys. 1).

Z próbek węgla surowego przygotowano średnie próbki do badań petrograficznych (zgodnie z normą PN-ISO 7404-2:2005), średnie próbki analityczne węgla (zgodnie z PN-G-04502:2014-11) i średnie próbki popiołu węgla do badań chemicznych (zgodnie z PN-77/G04528/00). W próbkach węgla określono wartości najczęściej oznaczanych wskaźników jakości węgla kamiennego, tj. zawartość grup macerałów (zgodnie z PN-ISO 7404-3:2001): wityrytu (Vt), liptynytu (L), i inertynytu (I), zawartość substancji mineralnej jako całości (MM) i z wyróżnieniem minerałów ilastych (Mi), minerałów węglanowych (Mw), kwarcu (Q), minerałów siarczanowych (Su) i minerałów siarczkowych (Sm) oraz średnią refleksyjność wityrytu ( $R_0$ , zgodnie z PN-ISO 7404-5:2002). Analizy te wykonano z użyciem mikroskopu do badań w świetle białym odbitym, typu Zeiss Axio Imager D1m. Następnie oznaczono całkowitą zawartość popiołu ( $A^a$ ; zgodnie z PN-ISO 1171:2002), zawartość części lotnych ( $V^{daf}$ , zgodnie z PN-G/04516:1998), ciepło spalania ( $Q_s^{daf}$ , zgodnie z PN-G/04513:1981), zawartość pierwiastków elementarnych (zgodnie z PN-G-04571:1998), tj.: węgla ( $C^{daf}$ ), wodoru ( $H^{daf}$ ), azotu ( $N^{daf}$ ), a metodą obliczeniową także tlenu

( $O^a = 100 - (W^a + A^a + C^a + H^a + N^a + S^a_c)$ ), zawartość siarki całkowitej ( $S_t^a$ , zgodnie z PN-G-04584:2001) i siarki pirytowej ( $S_p^a$ , zgodnie z PN-G-04582:1997) oraz wartości indeksu spiekalności według Rogi (RI, zgodnie z PN-81/G-04518) i wartości wskaźnika wolnego wydymania (SI, zgodnie z PN-ISO501:2007). Następnie metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDXRF) oznaczono zawartość głównych (Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S, Ti, P) i śladowych pierwiastków (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn) w popiele węgla. Użyto w tym celu selektywnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej, typu ZSX Primus II firmy Rigaku, wyposażonego w lampę rentgenowską z anodą rodową o mocy maksymalnej 4 kW. Zawartość pierwiastków głównych przeliczono następnie na zawartość tlenków ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO, MgO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SO_3$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ) w popiele węgla, a zawartość pierwiastków śladowych w popiele węgla przeliczono na zawartość w węglu.

Przy użyciu testu  $\chi^2$  Pearsona i testu Kołmogorova-Smirnova ( $p = 0,05$ ) stwierdzono, że wartości wszystkich wymienionych wyżej wskaźników jakości węgla mają rozkład normalny, a wartość średniej arytmetycznej najlepiej oszacowuje wartość przeciętną oznaczonych wskaźników. Przeciętne wartości oznaczonych wskaźników zamieszczono w tabelach 1–3. W celu odszukania zależności między wskaźnikami jakości węgla, obliczono wartości współczynnika korelacji Pearsona. Następnie wyznaczono współczynniki determinacji regresji liniowej  $R^2$  dla poszukiwanych zależności. Weryfikację modelu liniowego regresji przeprowadzono za pomocą testu F-Snedecora na poziomie ufności  $\alpha = 0,05$ , a za pomocą testu t-Studenta zweryfikowano istotność współczynników korelacji dla poziomu istotności  $< 0,05$ . Wyłącznie istotne statystycznie wartości współczynnika korelacji Pearsona, o wartości  $> \pm 0,35$ , zamieszczono w tabelach 4–7.

## 2. Wyniki i dyskusja

### 2.1. Petrograficzna i geochemiczna charakterystyka węgla

#### Ocena wyników

Skład petrograficzny badanego węgla (tab. 1) jest zbliżony do składu petrograficznego paleozoicznych węgli Europy w makroregionie North Atlantic ( $Vt = 68\%$ ,  $L = 12\%$ ,  $I = 20\%$ ), określonego przez Lopo de Sousa e Vasconcelous (1999). Zawartość wityrynit w badanym węglu jest porównywalna z zawartością tej grupy macerałów w węglu z serii paralicznej (63,8%), określonej przez Jurczak-Drabek (1996). Największą zawartość wityrynit i najmniejszą zawartość liptynit odnotowano w węglu z warstw jakłowieckich. Zawartość inertynit w węglu w serii paralicznej jest stosunkowo duża, i w węglu z pokładu 819 dochodzi do 26,5%. Średnia zawartość substancji mineralnej w badanym węglu jest mała, a w jej składzie przeważają minerały siarczkowe i węglanowe. Największą zawartość

tych minerałów stwierdzono w węglu z warstw porębskich. Porównując natomiast rejony badań w GZW, zaobserwowano nieznacznie wyższą zawartość wityrynytu oraz niższą zawartość substancji mineralnej w węglu z południowo-zachodniego rejonu GZW niż z północnego. Pierwsza tendencja jest wynikiem podwyższonego stopnia uwęglenia materii organicznej w węglu z południowo-zachodniej części GZW, a druga prawdopodobnie wynika z częstych epigenetycznych wtrąceń minerałów węglanowych i siarczkowych w pokładach węgla w północnym rejonie badań. W węglu z kilku pokładów (707, 713, 810, 819) zawartość substancji mineralnej jest mniejsza od 1%. Ta cecha węgla ułatwia uzyskiwanie tzw. czystego węgla w procesie wzbogacania i jest korzystną cechą węgla przeznaczanego do koksowania, zgazowania, uwodorniania i spalania (m.in.: [Porada i in. 2014](#); [Róg i Parzentny 1999](#); [Strugała i in. 2014](#)). Odnotowana w węglu z kilku pokładów ponadprzeciętna zawartość wityrynytu i liptynytu jest z kolei korzystną cechą węgla, w aspekcie jego ewentualnego przeznaczenia do uwodorniania.

Refleksyjność wityrynytu badanego węgla (tab. 1) jest zróżnicowana pomiędzy rejonami badań i w profilu serii paralicznej. Rozpiętość uwęglenia substancji organicznej, wyrażonego za pomocą tego wskaźnika wynosi od węgla parabitumicznego w pokładzie 816 w obszarze górniczym Paryż ( $R_0 = 0,55$ ), do węgla metabitumicznego w obszarze górniczym Marcel ( $R_0 = 1,01$ ). Węgiel z południowo-zachodniego rejonu badań jest ogólnie wyżej uwęglony niż z rejonu północnego, co jest zgodne z wielokrotnie wcześniej opisywaną ogólną prawidłowością w zakresie uwęglenia węgla w GZW (m.in. [Gabzdyl 1987](#); [Jurczak-Drabek 1996](#); [Kruszewska 1982](#)).

W składzie chemicznym popiołu węgla przeważa  $\text{SiO}_2$  nad zawartością  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  (tab. 2). Średnia zawartość głównych tlenków, tj.  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w popiele badanego węgla, w porównaniu do wyników badań Cebulaka (1983) jest mała (odpowiednio: 41,46%; 31,26%), jednakże mieści się w przedziale najczęściej odnotowywanych ich zawartości (4,2–77,9%; 7,0–40,4%; [Kuhl 1980](#)). W popiele badanego węgla stwierdzono dość dużą średnią zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (w porównaniu do 17,29% wg Cebulaka). Jest to korzystna cecha węgla, gdyż  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na ogół wpływa na zwiększenie szybkości ewentualnego upłyniania węgla i zmniejsza lepkość żużla ([Kong i in. 2014](#); [Porada i in. 2014](#)). Średnia zawartość fosforu w badanym węglu (220 g/Mg; przeliczono z zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  w popiele węgla) jest zbliżona, a w węglu z warstw jakłowieckich (419 g/Mg) i z południowo-zachodniego rejonu badań (329 g/Mg) jest większa niż zawartość tego pierwiastka w węglu z serii paralicznej (231 g/Mg) określona przez Rózkowską i Parzenta (1990). Jest to niekorzystna cecha węgla w przypadku przeznaczania go do produkcji koksu. Fosfor jest bowiem pierwiastkiem niepożądanym w stali, do produkcji której ten koks jest używany ([Gabzdyl 1987](#); [Michalik i Bronny 2001](#)). Odnotowano także ogólnie małą zawartość  $\text{K}_2\text{O}$  w popiele węgla (w porównaniu do 1,85% wg Cebulaka). Jest to korzystna cecha węgla, przyczyniająca się do uzyskiwania niskopopiołowego koksu ([Diez i in. 2002](#)). Obecność w popiele węgla dużych ilości  $\text{CaO}$  (w porównaniu do 4,35% wg Cebulaka), może z kolei przyczyniać się do wzrostu temperatury topnienia popiołu ([Collot 2006](#); [Porada i in. 2014](#); [Róg 2003](#)), co jest korzystne w przypadku przeznaczenia badanego węgla do zgazowania.

Tabela 1. Skład petrograficzny i fizyczno-chemiczne wskaźniki jakości węgla

Table 1. Petrographic and physico-chemical quality indicators of researched coal

Wskaźnik*	Zakres	Średnia arytmetyczna						Standard.	
		Po**	Ja**	Hr**	N**	SW**	PS**	PS**	
V [%]	48–76	63,9	68,8	64,6	63,1	68,9	65,4	11,90	
L [%]	5–15	11,4	8,4	11,7	11,9	8,9	10,7	3,30	
I [%]	10–30	17,3	18,5	21,6	19,2	18,8	19,0	11,10	
MM [%]	0–13	7,5	4,4	2,1	5,8	3,4	4,9	4,60	
Mi [%]	0–4	0,9	1,5	0,0	0,5	1,1	0,8	1,31	
Mw [%]	0–7	2,8	0,9	0,8	2,3	0,8	1,6	2,03	
Q [%]	0–2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,39	
Su [%]	0–1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2	0,0	0,19	
Sm [%]	0–6	3,7	2,0	1,2	3,0	1,3	2,4	1,92	
Ro	0,55–0,88	0,72	0,86	0,63	0,64	0,86	0,73	0,17	
A <sub>815</sub> <sup>a</sup> [%]	3,47–21,62	11,38	8,82	9,54	11,44	9,52	10,08	5,14	
V <sup>daf</sup> [%]	26,57–38,58	33,41	30,98	34,10	34,44	30,57	33,15	2,48	
Q <sub>s</sub> <sup>daf</sup> [MJ/kg]	22,350–32,861	27,92	31,28	27,60	27,014	30,295	28,71	2,846	
C <sup>daf</sup> [%]	40,01–82,73	70,02	76,03	69,37	66,14	77,36	71,41	9,04	
H <sup>daf</sup> [%]	3,32–5,61	4,04	4,61	4,67	4,20	4,62	4,40	0,52	
N <sup>daf</sup> [%]	0,97–1,62	1,15	1,38	1,29	1,18	1,41	1,26	0,20	
O <sup>a</sup> [% wag.]	6,21–13,56	9,91	7,07	11,46	11,24	7,81	9,67	2,15	
S <sub>t</sub> <sup>a</sup> [%]	0,01–2,01	1,47	0,42	0,98	1,44	0,44	1,03	0,55	
S <sub>p</sub> <sup>a</sup> [%]	0,31–3,59	0,88	0,06	0,43	0,79	0,05	0,51	0,73	
RI	0–77,0	17,0	67,5	0,0	1,7	54,0	24,8	28,51	
SI	0–7,5	0,0	5,5	0,0	0,0	4,5	1,5	2,60	

\* V<sub>t</sub> – wityrynit, L – liptynit, I – inertynit, MM – substancja mineralna, Mi – minerały ilaste, Mw – minerały węglanowe, Q – kwarc, Su – minerały siarczanowe, Sm – minerały siarczkowe, R<sub>0</sub> – średnia refleksyjność wityrynytu, A<sup>a</sup> – całkowita zawartość popiołu, V<sup>daf</sup> – części lotne, Q<sub>s</sub><sup>daf</sup> – ciepło spalania, C<sup>daf</sup> – pierwiastek węgla, H<sup>daf</sup> – wodór, N<sup>daf</sup> – azot, O<sup>daf</sup> – tlen, S<sub>t</sub><sup>a</sup> – siarka całkowita, S<sub>p</sub><sup>a</sup> – siarka pirytowa, RI – indeks spiekalności według Rogi, SI – wskaźnik wolnego wydymania;

\*\* Węgiel z: Po – warstw porębskich, Ja – warstw jakłowieckich, Hr – warstw gruszowskich, N – północnego, S – południowo-zachodniego rejonu badań GZW, PS – z północnego i południowo-zachodniego rejonu badań (łącznie).

Tabela 2. Średnia zawartość (% wag.) tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla

Table 2. The average content (wt%) of major elements oxides in coal ash

Tlenek	Zakres	Średnia arytmetyczna						Odchylenie standardowe PS*
		Po*	Ja*	Hr*	N*	SW*	PS*	
SiO <sub>2</sub>	3,38–49,15	25,59	33,63	28,71	25,72	31,39	27,61	12,36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,51–28,21	14,60	22,50	16,09	14,66	20,26	16,53	6,37
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,98–29,99	15,72	13,67	18,10	17,06	11,71	15,28	6,34
CaO	3,88–41,31	14,30	8,99	13,52	14,48	7,41	12,12	8,87
MgO	1,36–9,13	5,71	4,74	3,90	4,99	4,09	4,69	2,10
Na <sub>2</sub> O	0,28–1,97	0,72	1,37	1,77	0,87	1,79	1,18	0,75
K <sub>2</sub> O	0,09–2,44	1,09	1,45	1,10	1,07	1,29	1,14	0,71
SO <sub>3</sub>	3,21–41,42	15,07	11,93	15,84	14,68	12,32	13,89	7,61
TiO <sub>2</sub>	0,07–1,10	0,53	0,77	0,65	0,55	0,73	0,61	0,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,131–1,420	0,391	0,952	0,330	0,377	0,748	0,500	0,344

\* Objaśnienia jak w tabeli 1.

Zawartość w popiele badanego węgla tlenków głównych pierwiastków jest zróżnicowana w profilu serii paralicznej GZW (tab. 2). Największą zawartość SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w popiele węgla stwierdzono w pokładach z warstw jakłowieckich. Największą zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O i SO<sub>3</sub> występuje w pokładach węgla z warstw gruszowskich, a największą zawartość CaO i MgO – w pokładach węgla z warstw porębskich. Odnotowano ponadto dużą rozpiętość zawartości SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w popiele węgla. Najmniejszą zawartość SiO<sub>2</sub> (3,38%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,51%) i TiO<sub>2</sub> (0,07%) oraz jednocześnie największą zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29,99%) i CaO (41,31%) stwierdzono w popiele węgla z pokładu 615 w kopalni Saturn. Taki skład chemiczny popiołu węgla znajduje uzasadnienie w jego składzie mineralnym. W węglu tym, autor wcześniej zidentyfikował największą zawartość minerałów węglanowych (18,15%), dużą zawartość pirytu (3,62%) i małą zawartość minerałów ilastych (0,36%) (Parzenty i Lewińska-Preis 2006). Ponadto zaobserwowano większą zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CaO oraz mniejszą zawartość SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> i P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w popiele badanego węgla z północnego, niż z południowo-zachodniego rejonu badań (tab. 2). Ta tendencja wynika zapewne z częstszych wystąpień minerałów węglanowych (m.in. syderytu, ankerytu), siarczkowych i produktów ich utleniania w pokładach węgla z północnej i wschodniej części GZW, niż z części południowo-zachodniej, na co wcześniej zwrócili uwagę m.in. Chodyniecka (1973) oraz Gryglewicz i Jasieńko (1991).

Z danych zamieszczonych w tabeli 3 wynika, że średnia zawartość większości oznaczonych pierwiastków śladowych w badanym węglu (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Rb,

Tabela 3. Średnia zawartość pierwiastków śladowych (g/Mg) w badanym węglu i w węglu ze złóż świata

Table 3. The average of trace elements concentration (g/Mg) in researched coal and in coal from worlds deposits

Pierwiastek	Zakres	Średnia arytmetyczna						Złóża świata**
		Po*	Ja*	Hr*	N*	SW*	PS*	
Ag	0,01–0,12	0,06	0,03	0,047	0,00	0,00	0,01	0,100±0,016
As	0,1–28,9	5,3	0,4	3,3	5,2	0,6	3,3	9±0,7
Ba	13,7–250,0	96,0	187,4	66,8	71,0	173,8	110,7	150±10
Cd	0,00–1,91	0,70	0,01	0,01	0,47	0,00	0,30	0,20±0,04
Co	0,1–57,0	8,6	4,3	8,0	9,6	4,1	7,3	6±0,2
Cr	0,1–18,6	4,4	3,2	7,4	4,7	5,1	5,1	17±1
Cu	0,1–35,0	14,4	15,6	9,2	10,7	16,1	13,0	16±1
Mn	37,8–756,0	224,7	98,9	113,6	187,3	112,8	154,1	71±5
Mo	0,0–0,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,0	2,1±0,1
Ni	0,0–102,0	34,8	3,4	12,2	27,8	5,3	18,9	17±1
Pb	1,2–89,0	41,5	12,4	10,1	31,0	12,0	23,3	9±0,7
Rb	0,4–27,5	7,8	9,8	9,5	6,6	10,1	8,9	18±1
Sb	0,0–0,8	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	1±0,9
Sn	0,0–1,3	0,0	0,0	0,3	0,0	0,2	0,1	1,4±0,1
Sr	29,8–323,3	114,1	214,7	85,1	90,7	193,3	131,3	100±7
V	2,3–91,6	29,5	35,9	15,9	22,4	32,7	26,7	28±1
Zn	3,2–99,1	32,6	10,7	45,1	44,2	11,2	30,9	28±2

\* Objaśnienia jak w tabeli 1.

\*\* Przeciętna zawartość pierwiastka w węglu kamiennym w złóżach świata (klark węgla, wg Ketris i Yudovich 2009).

Sb, Sn, Sr, V i Zn) jest mniejsza lub zbliżona od ich przeciętnej zawartości w węglu kamiennym w złóżach świata (klark węgla), oszacowanej przez Ketris i Yudovich (2009). Jest to korzystna dla środowiska cecha węgla i ewentualnych przyszłych stałych odpadów termicznego przetwórstwa badanego węgla, zwłaszcza odpadów procesu spalania przeznaczonych do wtórnego wykorzystania. Tylko zawartość Mn i Pb w badanym węglu jest większa od wartości klarku węgla.

Zaobserwowano różnice zawartość pierwiastków śladowych w węglu między północnym i południowo-zachodnim rejonem badań (tab. 3). W tym ostatnim stwierdzono wzbo-



gacenie węgla (względem reonu północnego) w Ba (2,4-krotne), Sr (2,1), Cu, V, Rb (1,5) i Cr (1,1); natomiast w rejonie północnym węgiel zawiera więcej Cd (47,0), As (8,4), Ni (5,3), Zn (4,0), Pb (2,6), Co (2,3), Mn (1,7). Podobne różnice zawartości Ba, Co, Ni i V w węglu między północną i południowo-zachodnią częścią GZW stwierdziły wcześniej Ptak i Rózkowska (1995). Odnotowano także zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych w węglu w profilu serii paralicznej GZW (tab. 3). I tak, w węglu z warstw porębskich odnotowano największą zawartość As, Cd, Co, Mn, Ni i Pb, w węglu z warstw jakłowieckich największą zawartość Ba, Cu, Rb, Sr i V, natomiast zawartość Cr i Zn jest największa w węglu z warstw gruszowskich. Zawartość w badanym węglu Ag, Mo, Sb i Sn jest w profilu serii paralicznej mało zróżnicowana.

### Korelacje

Zaobserwowano empiryczną prawidłowość polegającą na tym, że zmianom składu petrograficznego węgla towarzyszą zmiany zawartości tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla (tab. 4 i 5). I tak, w miarę zwiększania się zawartości wityrynytu w węglu z północnego rejonu badań (tab. 4) i z warstw porębskich (tab. 5) zwiększa się zawartość  $P_2O_5$  w popiele węgla. Jednocześnie nie odnotowano związku między zawartością wityrynytu w węglu z podanych miejsc (tab. 4 i 5) a zawartością  $Al_2O_3$  i CaO w popiele węgla oraz między zawartością minerałów ilastych w węglu a zawartością  $P_2O_5$  w popiele węgla. Te obserwacje wskazują na prawdopodobieństwo, że źródłem fosforu w węglu z północnego rejonu badań i z warstw porębskich była w większej części materia organiczna niż materia nieorganiczna pochodzenia wulkanicznego. Te obydwie materie były prawdopodobnie istotnym źródłem opisanych m.in. przez Morgę (2005) nagromadzeń fosforu w węglu w południowo-zachodnim rejonie badań. Głównie syngenetycznego pochodzenia są opisane przez Kuhl i Dąbek (1961) oraz Rózkowską i Parzenty (1990) skupienia fosforu w węglu na obszarze GZW, o małym udziale przejawów działalności wulkanicznej. Odnotowano ponadto korelację między zawartością wityrynytu w węglu a zawartością  $Al_2O_3$  w popiele badanego węgla z południowo-zachodniego rejonu badań (tab. 4). Zależność ta pozwala za Li i in. (2010) przypuszczać, że glin występuje prawdopodobnie jako integralna część struktury organicznej wityrynytu lub jako jon wymienny karboksylanów, chelatów lub innych związków metaloorganicznych.

Inne zależności, między zawartością minerałów ilastych i węglanowych a zawartością tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla (tab. 4 i 5), są oczekiwaną konsekwencją występowania pierwiastków w konstytucyjnym składzie tych minerałów.

Stwierdzono istotne statystycznie zależności między składem petrograficznym a zawartością pierwiastków śladowych w badanym węglu. Zwiększaniu się zawartości V w węglu z północnego rejonu badań (tab. 4) i z warstw porębskich (tab. 5) oraz Co w węglu z południowo-zachodniego rejonu badań (tab. 4), towarzyszy wzrost zawartości wityrynytu. Ponadto, wraz ze wzrostem zawartości liptynytu (tab. 4 i 5), wzrasta zawartość Cd, Ni, Pb i Zn w węglu z północnego rejonu badań i z warstw porębskich (tylko Ni) oraz zawartość Mn w węglu z południowo-zachodniego rejonu badań i z warstw jakłowieckich.

Tabela 4. Wartości współczynnika korelacji Pearsona dla zależności między składem petrograficznym i niektórymi fizyczno-chemicznymi wskaźnikami jakości węgla a zawartością tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla i zawartością pierwiastków śladowych w węglu ( $p > 0,05$ ) z północnego i południowo-zachodniego rejonu badań

Table 4. Pearson coefficient values from petrographic, some physico-chemical quality index of bituminous coal and oxides major elements in coal ash and contents of trace elements in coal ( $p > 0.05$ ) from north and southwestern researched area

Vt*		L*		Mi*		Mw*	Sm*
N-GZW*	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW	SW-GZW	N-GZW
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0,75)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,54)	Cd (0,51)	Mn (0,95)	SiO <sub>2</sub> (0,52)	SiO <sub>2</sub> (0,97)	MgO (0,46)	As (0,36)
V (0,38)	Co (0,89)	Ni (0,76)		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,53)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,94)	Co (0,38)	Cd (0,75)
		Pb (0,64)		K <sub>2</sub> O (0,53)	K <sub>2</sub> O (0,76)	Mn (0,40)	Cu (0,35)
		Zn (0,75)		Cu (0,48)	Pb (0,80)		Pb (0,84)
				Ba (0,53)	V (0,94)		
				Rb (0,76)			
				Sr (0,53)			
				V (0,73)			
R <sub>0</sub> *		C <sup>daf</sup> *		Q <sub>s</sub> <sup>daf</sup> *		RI*	
N-GZW	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW
C <sup>daf</sup> (0,63)	V <sup>daf</sup> (-0,93)	CaO (-0,56)	SiO <sub>2</sub> (-0,93)	Su (-0,54)	Su (-0,83)	SI (0,99)	Su (-0,92)
V <sup>daf</sup> (-0,82)	RI (0,95)	V <sup>daf</sup> (-0,68)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (-0,96)	S <sup>a</sup> <sub>p</sub> (-0,86)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0,82)		Na <sub>2</sub> O (-0,95)
RI (0,75)	Su (-0,99)	Q <sub>s</sub> <sup>daf</sup> (0,55)	K <sub>2</sub> O (-0,92)	S <sup>a</sup> <sub>t</sub> (-0,84)	S <sup>a</sup> <sub>t</sub> (-0,85)		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0,83)
	As (-0,96)	Cr (-0,85)	Sr (-0,87)	Mn (-0,70)	Cr (-0,91)		Cr (-0,80)
	Cr (-0,89)		V (-0,78)	Sr (-0,85)	Cu (-0,76)		Ni (-0,96)
	Mn (-0,40)			V <sup>daf</sup> (-0,83)	Ni (-0,79)		
	Ni (-0,98)			R <sub>0</sub> (0,65)	Rb (-0,97)		
				RI (0,56)			
				SI (0,55)			

\* Objaśnienia jak w tabeli 1.

Tabela 5. Wartości współczynnika korelacji Pearsona dla zależności między składem petrograficznym i niektórymi fizyczno-chemicznymi wskaźnikami jakości węgla a zawartością tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla i zawartością pierwiastków śladowych w węglu ( $p > 0,05$ ) z warstw porębskich, jankłowieckich i gruszowskich

Table 5. Pearson coefficient values from petrographic, some physico-chemical quality index of bituminous coal and oxides major elements in coal ash and contents of trace elements in coal ( $p > 0.05$ ) from Poruba Beds, Janklovec Beds, Hrušov Beds

Vt*			L*			Mi*			Sm*		
Po*	Ja*	Hr*	Po	Ja	Hr	Po	Ja	Hr	Po	Ja	Hr
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (0,89)	Mi (0,97)		Ni (0,68)	Mn (0,95)		SiO <sub>2</sub> (0,61)	SiO <sub>2</sub> (0,89)		Cd (0,94)		
V (0,61)						Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,70)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,88)		Ni (0,91)		
						K <sub>2</sub> O (0,63)	Cr (0,84)		Pb (0,92)		
						Ba (0,60)	Cu (0,82)				
						Rb (0,81)	Rb (0,88)				
						Sr (0,58)	V (0,82)				
						V (0,72)					
R <sub>0</sub> *			C <sup>daf</sup> *			Q <sub>s</sub> <sup>daf</sup> *			Mw*, RI*		
Po	Ja	Hr	Po	Ja	Hr	Po	Ja	Hr	Po, Ja, Hr		
Ba (-0,71)	Na <sub>2</sub> O (-0,87)		S <sup>a</sup> <sub>SO4</sub> (-0,66)	SiO <sub>2</sub> (-0,92)		S <sup>a</sup> <sub>SO4</sub> (-0,66)	SiO <sub>2</sub> (-0,96)				
Sr (-0,70)	SO <sub>3</sub> (-0,71)		S <sup>a</sup> <sub>p</sub> (-0,70)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (-0,86)		S <sup>a</sup> <sub>p</sub> (-0,69)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (-0,89)				
C <sup>daf</sup> (0,72)			S <sup>a</sup> <sub>i</sub> (-0,65)	K <sub>2</sub> O (-0,88)		S <sup>a</sup> <sub>i</sub> (-0,62)	K <sub>2</sub> O (-0,88)				
Q <sub>s</sub> <sup>daf</sup> (0,86)			Cr (-0,93)	S <sup>a</sup> <sub>o</sub> (-0,87)		Cr (-0,94)	TiO <sub>2</sub> (-0,84)				
RI (0,82)			Mn (-0,63)	S <sup>a</sup> <sub>i</sub> (-0,88)		Mn (-0,69)	S <sup>a</sup> <sub>o</sub> (-0,86)				
SI (0,78)			Q <sub>s</sub> <sup>daf</sup> (0,94)	Cu (-0,81)		V (-0,92)	S <sup>a</sup> <sub>i</sub> (-0,84)				
V <sup>daf</sup> (-0,82)			RI (0,66)	Rb (-0,98)		Sr (-0,96)	Rb (-0,97)				
			SI (0,68)	Q <sub>s</sub> <sup>daf</sup> (0,99)		RI (0,69)					
			V <sup>daf</sup> (-0,68)			V <sup>daf</sup> (-0,80)					

\* Objasnienia symboli jak w tabeli 1.

Powyższe zależności odnoszące się do wityryny zostały do tej pory przez innych autorów potwierdzone zarówno na podstawie analizy zależności korelacyjnych (Pareek i Bardhan 1985), jak i poprzez oznaczenie wyższych niż w węglu zawartości wymienionych pierwiastków śladowych wprost w wityrynie (Birk 1989; Lyons i in. 1989; Mc Intyre i in. 1985) i w wityrynie (Ghosh i in. 1987; Horton i Aubrey 1950). Zaobserwowano ponadto, że wraz ze wzrostem zawartości minerałów ilastych zwiększa się zawartość Cu, Ba, Rb, Sr i V w węglu z północnego rejonu badań (tab. 4) i Ni w węglu z warstw porębskich (tab. 5) oraz zwiększa się zawartość Pb i V w węglu z południowo-zachodniego rejonu badań oraz Cr, Cu, Rb i V w węglu z warstw jakłowieckich. Zwiększaniu się zawartości minerałów siarczkowych towarzyszy wzrost zawartości As, Cd, Cu i Pb w węglu z północnego rejonu badań (tab. 4) oraz wzrost zawartości Cd, Ni i Pb w węglu z warstw porębskich (tab. 5). Z kolei, wraz ze zwiększaniem się zawartości minerałów węglanowych, obserwuje się wzrost zawartości Co i Mn w węglu z północnego rejonu badań (tab. 4). Ponadto zaobserwowano, że pod względem zmienności regionalnej, wzrostowi zawartości popiołu towarzyszy wzrost zawartości Ba, Mn, Rb, Sr i V w węglu z północnego rejonu badań oraz zawartości Cr, Cu, Mo, Rb i Sn w węglu z południowo-zachodniego rejonu badań (tab. 6). Zwiększaniu się zawartości popiołu w węglu w profilu serii paralicznej towarzyszy wzrost zawartości tych samych co powyżej pierwiastków, lecz w odmienny sposób, tj.: Cr, Mn, Sr i V w węglu z warstw porębskich, Cu, Rb i V w węglu z warstw jakłowieckich i Cr, Cu i Rb w węglu z warstw gruszowskich (tab. 7).

Przeważającą część spośród wymienionych zależności stwierdzili wcześniej również inni autorzy. Dotyczy to m.in. współzależności między zawartością minerałów ilastych a zawartością Cu (Zhuang i in. 2012), Pb (Fu i in. 2013; Lyons i in. 1989), Rb (Fu i in. 2013; Zhuang i in. 2012) i V (Asuen 1987; Fu i in. 2013) w węglu. Odnotowano wcześniej także zależność między zawartością siarczków a zawartością As (Wagner i Tlotleng 2012; Zhuang i in. 2012), Cd (Dai i in. 2005) i Pb (Asuen 1987; Birk 1989; Zhuang i in. 2012) w węglu oraz między zawartością minerałów węglanowych a zawartością Co (Ward i in. 1999) i Mn (Dai i in. 2005; Zhou i in. 2010; Zhuang i in. 2012) w węglu. Najczęściej natomiast odnotowywano do tej pory korelacje między zawartością popiołu (całkowitego lub tylko wewnętrznego) a zawartością pierwiastków śladowych w węglu, a spośród nich: Ba (Mukherjee i in. 1988), Cr (Helle i in. 2000; Spears i Zheng 1999), Cu (Idzikowski 1959; Pareek i Bardhan 1985; Pendias 1964), Mn (Gürdal 2011; Shao i in. 2003), Rb (Shao i in. 2003; Spears i Zheng 1999), Sr (Pareek i Bardhan 1985) i V (Helle i in. 2000; Polloch i in. 2000). Natomiast związek Ba i Sr z minerałami ilastymi oraz Cu i Ni z siarczkami lub siarkosolami w węglu nie został do tej pory potwierdzony za pomocą analizy korelacyjnej, lecz dzięki oznaczeniom zawartości wymienionych pierwiastków wprost w tych minerałach (m.in.: Kolker i in. 1989; Parzenty 1995; Zhang i in. 2002).

Zaobserwowano zależności między zawartością tlenków niektórych głównych pierwiastków w popiele badanego węgla a zawartością niektórych pierwiastków śladowych w węglu (tab. 6 i 7). I tak, wraz ze wzrostem zawartości  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{O}$  w popiele węgla wzrasta zawartość Ba, Rb, Sr i V w węglu z północnego rejonu badań oraz wrasta zawartość V

Tabela 6. Wartości współczynnika korelacji Pearsona dla zależności między zawartością tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla i zawartością siarki pirytovej w węglu a zawartością pierwiastków śladowych i elementarnych w węglu

Table 6. Pearson coefficient values from dependence on oxides major elements in coal ash and pyritic sulphur content in coal, and trace elements and fixed elements in coal

SiO <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		CaO, MgO	
N-GZW*	SW-GZW*	N-GZW	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW
Ba (0,61)	V (0,69)	Ba (0,50)	V (0,94)	Ba (-0,52)	Rb (-0,98)	Mn (0,47)	Cr (-0,79)
Rb (0,85)		Rb (0,71)		Rb (-0,82)			Rb (-0,93)
Sr (0,58)		Sr (0,68)		Sr (-0,46)			
V (0,64)		V (0,67)					
Na <sub>2</sub> O		K <sub>2</sub> O		S <sub>p</sub> <sup>a*</sup>		A <sup>a*</sup>	
N-GZW	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW	N-GZW	SW-GZW
Mn (-0,67)	As (0,93)	Ba (0,67)		As (0,42)	Zn (0,89)	Ba (0,71)	Cr (0,90)
	Cr (0,77)	Rb (0,80)		Zn (0,67)		Mn (0,74)	Cu (0,80)
	Ni (0,95)	Sr (0,54)				Rb (0,67)	Rb (0,98)
		V (0,65)				Sr (0,81)	S <sub>t</sub> <sup>a</sup> (0,87)
						V (0,87)	
						S <sub>p</sub> <sup>a</sup> (0,78)	
						S <sub>t</sub> <sup>a</sup> (0,79)	

\* Objasnienia jak w tabeli 1.

w węglu z południowo-zachodniego rejonu badań (tab. 6). Taką samą zależność dla tych samych pierwiastków odnotowano w odniesieniu do węgla reprezentującego ogniwa litostratygraficzne, lecz z różnym powinowactwem pierwiastków śladowych (tab. 7). Omawiane zależności zaobserwowali wcześniej także inni autorzy, między zawartością SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i K<sub>2</sub>O w popiele węgla a zawartością Ba (Prachiti i in. 2011; Sia i Abdullah 1999), Cu (Asuen 1988; Moore i Esmacili 2012), Rb (Prachiti i in. 2011; Zhou i in. 2010), Sr (Alastuey i in. 2001; Spears i Zheng 1999) i V (Alastuey i in. 2001; Zhang i in. 2004) w węglu. Przyjmując za Huggins (2002) sposób transponowania zawartości tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla na zawartość minerałów to można przyjąć, że odnotowane powyżej zależności wskazują na związek wymienionych pierwiastków śladowych z kaolinitem i illitem w badanym węglu. Zaobserwowano także tendencję do zwiększania się zawartości CaO i MgO w popiele węgla, wraz ze wzrostem zawartości Mn w węglu z północnego rejonu badań (tab. 6) i w węglu z warstw porębskich (tab. 7). Tę samą zależność stwierdzili wcześniej

Tabela 7. Wartości współczynnika korelacji Pearsona dla zależności między zawartością tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla i zawartością siarki pirytovej w węglu a zawartością pierwiastków śladowych i elementarnych w węglu z warstw porębskich, jaklowieckich i gruszowskich

Table 7. Pearson coefficient values from dependence on oxides major elements in coal ash and pyrite sulphur content in coal, and trace elements and fixed elements in coal from Poruba Beds, Jaklovec Beds, Hrušov Beds

SiO <sub>2</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			MgO		
Po*	Ja*	Hr*	Po	Ja	Hr	Po	Ja	Hr
Ba (0,81)	Cr (0,85)		Ba (0,80)	Cr (0,89)		V (-0,80)		Ni (-0,81)
Cr (0,62)	Rb (0,92)		Cr (0,77)	Cu (0,84)				
Rb (0,87)			Rb (0,94)	Rb (0,85)				
Sr (0,57)			Sr (0,76)					
V (0,66)			V (0,79)					
CaO		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Na <sub>2</sub> O		A <sup>a*</sup>		
Po	Ja, Hr	Po	Ja, Hr	Po, Ja	Hr	Po	Ja	Hr
Mn (0,71)		Sr (-0,57)			Cr (0,79)	Cr (0,93)	Cu (0,84)	Cr (0,91)
V (-0,60)					Cu (0,78)	Mn (0,66)	Rb (0,97)	Cu (0,81)
					Rb (0,88)	Sr (0,89)	V (0,82)	Rb (0,92)
						V (0,94)		
K <sub>2</sub> O			S <sub>p</sub> <sup>a*</sup>					
Po	Ja	Hr	Po, Hr	Ja				
Ba (0,76)	Rb (0,93)	V (0,78)		Zn (0,98)				
Cr (0,62)								
Rb (0,91)								
V (0,64)								

\* objaśnienia jak w tabeli 1.

Zhang i in. (2004) i Zhou i in. (2010) w węglu z zagłębi Chin, która wskazuje na związek Mn z minerałami węglanowymi w węglu. Stwierdzono także korelację między zawartością Na<sub>2</sub>O w popiele węgla a zawartością As, Cr i Ni w węglu z rejonu południowo-zachodniego (tab. 6) i zawartością Cr, Cu i Rb w węglu z warstw gruszowskich (tab. 7). Taką korelację odnotowali wcześniej także Lyons i in. (1989) w odniesieniu tylko do Ni w węglu z kilku złóż świata. Za Huggins (2002) można przypuszczać, że odnotowane względem Na<sub>2</sub>O zależności wskazują na ważną rolę montmorillonitu w koncentrowaniu As, Cr i Ni w węglu.

Zaobserwowano także tendencję polegającą na tym, że wraz ze wzrostem zawartości S<sub>p</sub><sup>a</sup> zwiększa się zawartość As i Zn w węglu z północnego rejonu badań (tab. 6) i tylko

Zn w węglu z południowo-zachodniego rejonu badań i z warstw jakłowieckich (tab. 6 i 7). Te korelacje znane są z prac również innych autorów (m.in. [Gürdal 2011](#); [Wagner i Tlo-tleng 2012](#)), które wskazują na dużą rolę siarczków lub siarkosoli w koncentrowaniu As i Zn w badanym węglu.

Podsumowując opisane w tym rozdziale obserwacje wyraźnie widać, że korelacje pomiędzy wskaźnikami jakości węgla z serii paralicznej rozpatrywanej w lateralnym podziale na północny i południowo-zachodni rejon badań oraz w litostratygraficznym podziale na warstwy porębskie, jakłowieckie i gruszowskie wskazują na istotne regionalne i lokalne różnice jakości węgla, w zakresie roli substancji mineralnej i organicznej w koncentrowaniu niektórych pierwiastków śladowych. Pod względem lateralnej zmienności jakości węgla, omówione korelacje pozwalają przypuszczać, że o zawartości As, Cd i Pb w węglu z północnego rejonu badań decydują siarczki lub siarkosole i liptynit (w przypadku As tylko siarczki lub siarkosole), a w rejonie południowo-zachodnim minerały ilaste. Na zawartość Ni i Zn w węglu z rejonu północnego ma zapewne wpływ liptynit, a w węglu z rejonu południowo-zachodniego minerały ilaste (dla Ni) lub siarczki i siarkosole (dla Zn). O zawartości Cu i Rb w węglu z rejonu północnego prawdopodobnie decydują minerały ilaste (w przypadku Cu także siarczki lub siarkosole), natomiast z rejonu południowo-zachodniego ogólnie substancja mineralna. O zawartości Ba i Sr w węglu z północnego rejonu badań zapewne decydują minerały ilaste; w rejonie południowo-zachodnim nie stwierdzono żadnej tendencji. W odniesieniu do węgla z południowo-zachodniego rejonu badań, na zawartość Co mają wpływ prawdopodobnie wityrynit i minerały węglanowe, a na zawartość Cr w węglu minerały ilaste; dla węgla z rejonu północnego, tego rodzaju zależności nie zdołano ustalić. Na zawartość V w węglu z obydwu rejonów badań mają prawdopodobnie wpływ minerały ilaste, a na zawartość Mn – minerały węglanowe. Nie znaleziono podstaw do określenia wpływu substancji mineralnej i organicznej na zawartość Cr, Mo, Sb i Sn w węglu. Pod względem litostratygraficznej zmienności jakości węgla, omówione korelacje pozwalają przypuszczać, że o zawartości Cr, Cu, Rb i V w węglu z warstw porębskich, jakłowieckich jak i gruszowskich decydują głównie minerały ilaste i wityrynit (tylko dla V). Na zawartość Cd, Ni i Pb w węglu z warstw porębskich mają prawdopodobnie wpływ głównie siarczki lub siarkosole, na zawartość Mn – węglany, a o zawartości Ba i Sr w węglu z warstw porębskich decydują prawdopodobnie minerały ilaste. Nie zdołano ustalić, jaka grupa petrograficznych komponentów węgla ma istotny wpływ na zawartość As, Co, Mo, Sb, Sn i Zn w węglu z poszczególnych warstw serii paralicznej oraz na zawartość Ba, Cd, Mn, Ni, Pb i Sr w węglu z warstw jakłowieckich i gruszowskich.

Przedstawione przypuszczenia wskazują na podobny sposób związania omawianych pierwiastków z substancją organiczną i mineralną badanego węgla do tego, jaki został wcześniej odnotowany w węglu z różnych złóż świata przez [Yudovich i in. \(1985\)](#), [Yudovich i Ketris \(2005\)](#) i [Swaine \(1990\)](#). Według tych autorów, o zawartości Ba, Mn, Rb, Sn i Sr w węglu decyduje głównie substancja mineralna. Z kolei pierwiastki As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, V i Zn są związane zarówno z substancją organiczną jak i mineralną węgla. Przy czym, pierwiastki As, Cd, Co, Cu, Ni i Pb pochodzą głównie z substancji organicznej

wtedy, gdy ich zawartość w węglu jest mniejsza od klarku dla węgla kamiennego, natomiast gdy zawartość tych pierwiastków jest duża, wówczas pochodzą one z substancji mineralnej.

### 2.3. Fizyczno-chemiczna charakterystyka węgla

#### Ocena wyników

Na podstawie danych zawartych w tabeli 1 ustalono, że badany węgiel jest węglem płomiennym typu 31.1 w warstwach gruszowskich, węglem gazowo-płomiennym typu 32.1 w warstwach porębskich oraz węglem ortokoksowym typu 35.1 w warstwach jakłowieckich (zgodnie z PN-82/G-97002). Zaobserwowano, że węgiel z warstw jakłowieckich cechuje większa wartość  $Q_s^{daf}$ ,  $C^{daf}$ ,  $N^{daf}$ , RI i SI od węgla z warstw porębskich i gruszowskich. Z kolei węgiel z warstw porębskich i gruszowskich wykazuje większą zawartość  $A^a$ ,  $V^{daf}$ ,  $O^{daf}$  i siarki ( $S_t^a$ ,  $S_p^a$ ) niż węgiel z warstw jakłowieckich. Ponadto stwierdzono, że węgiel z północnego rejonu badań cechuje większa zawartość  $V^{daf}$ ,  $A^a$  i siarki ( $S_t^a$ ,  $S_p^a$ ) oraz mniejsze wartości wskaźników:  $Q_s^{daf}$ ,  $C^{daf}$ ,  $N^{daf}$ , RI i SI niż węgiel z południowo-zachodniego rejonu badań.

Wymienione cechy węgla wskazują na przydatność węgla z warstw jakłowieckich i z południowo-zachodniego rejonu badań do koksowania, przy jednoczesnym braku jego przydatności (ze względu na dużą spiekalność) do spalania. Natomiast węgiel z warstw porębskich i gruszowskich, a zwłaszcza z północnego rejonu badań, może znaleźć zastosowanie do spalania, a nie nadaje się do koksowania. Opisane tendencje zróżnicowania wskaźników jakości badanego węgla wpisują się w odnotowane wcześniej przez wielu autorów prawidłowości zmian fizyczno-chemicznych właściwości węgla GZW i zmiany stopnia uwęglenia w profilu i po rozciągłości GZW (m.in.: Gabzdyl 1987; Jurczak-Drabek 1996; Jureczka i in. 2005; Kruszevska 1982).

#### Korelacje

Zaobserwowano empiryczną prawidłowość, polegającą na zmniejszaniu się zawartości minerałów siarczanowych, tlenków głównych pierwiastków i niektórych pierwiastków śladowych w badanym węglu, wraz ze wzrostem jego stopnia uwęglenia (wyrażonego przez wzrost wartości  $R_0$  lub/i  $Q_s^{daf}$  lub/i  $C^{daf}$ ; tab. 4 i 5). Prawidłowość tę odnotowano w węglu z serii paralicznej rozpatrywanej w lateralnym podziale na północny i południowo-zachodni rejon badań, jak i w stratygraficznym podziale na warstwy porębskie, jakłowieckie i gruszowskie. Zwiększaniu się stopnia uwęglenia towarzyszy zmniejszanie się zawartości CaO w popiele węgla oraz zawartości minerałów siarczanowych (Su), siarki ( $S_p^a$ ,  $S_t^a$ ), Cr, Mn i Sr w węglu z północnego rejonu badań, a także zawartości  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i  $K_2O$  w popiele węgla oraz zawartości Su,  $S_t^a$ , As, Cr, Cu, Mn, Ni, Rb, Sr i V w węglu z południowo-zachodniego rejonu badań (tab. 4). Ujemną korelację odnotowano także między wzrostem wartości wskaźników stopnia uwęglenia a zmniejszaniem się zawartości siarki



( $S^a_{SO_4}$ ,  $S^a_p$ ,  $S^a_t$ ), Cr, Mn, Sr i V w węglu z warstw porębskich i zmniejszaniem się zawartości  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SO_3$  i  $TiO_2$  w popiele węgla i zawartości siarki ( $S^a_{SO_4}$ ,  $S^a_o$ ,  $S^a_p$ ,  $S^a_t$ ), Cu i Rb w węglu z warstw jakłowieckich (tab. 5). Ponadto potwierdzono istnienie ogólnie znanych wzajemnych zależności pomiędzy wskaźnikami stopnia uwęglenia materii organicznej węgla ( $R_0$ ,  $C^{daf}$ ,  $Q_s^{daf}$ ,  $V^{daf}$ ) w północnym i południowo-zachodnim rejonie badań oraz w warstwach porębskich i jakłowieckich. Nie znaleziono wzajemnych korelacji pomiędzy wskaźnikami jakości węgla z warstw gruszowskich.

Powyższe zależności wskazują zarówno na znaczenie chemizmu środowiska podczas sedymentacji materiału roślinnego i terygenicznego (mineralizacja syngenetyczna) w koncentrowaniu pierwiastków, ale również na możliwość krystalizacji związków nieorganicznych w trakcie diagenetyzacji materiału węglotwórczego. Przyjmuje się, że diagenetyzacja i metamorfizm materii organicznej wpływają nie tylko na zwiększanie się stopnia jej uwęglenia, ale także na proces wynoszenia i ponownej dystrybucji pierwiastków głównych i śladowych w pokładzie węgla (m.in.: Bouška 1981; Teichmüller i Teichmüller 1979; Yudovich i Ketris 2005). Niska na ogół trwałość kompleksowych i metaloorganicznych związków pierwiastków śladowych, przy dość częstym nadmiarze jonów siarki w materiale węglotwórczym, przyczyniają się do krystalizacji diagenetycznych siarczków lub siarkosoli (Zubović i in. 1976). Niejednokrotnie zwracano już uwagę na występowanie w materii węglotwórczej kompleksów organometalicznych i chylatów w połączeniach z Cr (Mukherjee i in. 1988), Mo, Ni i V (Goldschmidt 1935). W końcowym stadium diagenetyzacji, trudniej uwalniane ze związków metaloorganicznych (od pierwiastków chalkofilnych) jony żelaza, mogą tworzyć substancję  $FeS_2$ . Substancja ta często zapełnia pory w wtrynicie i fuzynicie oraz wypełnienia szczeliny kliważu endo- i egzogenicznego w pokładzie węgla lub jest wynoszona poza pokład węgla. Zależność między wzrostem uwęglenia a zmniejszającą się zawartością niektórych tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla oraz siarki i niektórych pierwiastków śladowych w węglu jest faktem odnotowanym także we wcześniejszych publikacjach (m.in.: Hill 1990; Lindahl i in. 1989, 1986; Spears i Zheng 1999; Vassilev i in. 1996; Zubovich 1976). Stwierdzone natomiast różnice między rejonami badań, ze względu na ilość pierwiastków cechujących się zmniejszającą zawartością w węglu wraz z wzrostem uwęglenia, są prawdopodobnie spowodowane ogólnie większą częstością destrukcji związków kompleksowych i metaloorganicznych w materii węglotwórczej i krystalizacją minerałów diagenetycznych w wyżej uwęglonym węglu z południowo-zachodniego rejonu badań oraz z warstw jakłowieckich i porębskich niż w węglu niżej uwęglonym z północnego rejonu badań i z warstw gruszowskich.

Zmniejszanie się zawartości pierwiastków w węglu wraz ze wzrostem uwęglenia prawdopodobnie jest prawie zawsze korzystne dla procesów termicznego przetworstwa węgla wysoko uwęglonego. Natomiast duża zawartość pierwiastków w węglu nisko uwęglonym, który najczęściej jest kierowany do spalania, jest jego bardzo niekorzystną cechą. Występująca w badanym węglu mineralizacja epigenetyczna jest prawdopodobnie w małym stopniu związana ze zmianą stopnia uwęglenia. Przypuszcza się, że tworzyła się w okresie od permu do czwartorzędu włącznie, przy udziale termalnych solanek, które doprowadziły do

powstania węglanowych złóż Zn-Pb (Górecka i in. 1996; Harańczyk 1979). Takie pochodzenie mineralizacji epigenetycznej w GZW było możliwe dzięki stwierdzonej łączności hydraulicznej w okresie od pensylwanianu do dziś, między węglonośną serią paraliczną a bezpośrednio od stropu z nią kontaktującymi złożami kruszców (Rózkowski 2004; Rózkowski i in. 1979). Dzięki licznym strefom nieciągłości dysjunktywnej (Jureczka i Kotas 1995), roztwory te mogły migrować przez pokłady węgla i skały je otaczające w północnym rejonie badań.

Zaobserwowano także, że wzrostowi wartości indeksu Rogi towarzyszy wzrost zawartości  $P_2O_5$  w popiele węgla z południowo-zachodniego rejonu badań (tab. 4). Ta empiryczna tendencja jest prawdopodobnie wynikiem zbieżności zasięgu regionalnej dodatniej anomalii stopnia uwęglenia (m.in. Jurczak-Drabek 1996; Probiez 1989) oraz dużej zawartości  $P_2O_5$  w pokładach węgla w SW części GZW (Morga 2005). A wiadomo, że RI zwiększa się od węgla gazowo-płomiennego do ortokoksowego, a także wraz z głębokością zalegania węgla w złożu (Gabzdyl 1987; Probiez i in. 2012). Natomiast zaobserwowane zwiększanie się wartości RI wraz ze zmniejszaniem się zawartości minerałów siarczanowych, Cr i Ni w węglu i  $Na_2O$  w popiele węgla wynika z dużej roli uwęglenia, w dystrybucji pierwiastków w węglu.

## Podsumowanie

Węgiel z serii paralicznej GZW cechuje mała zawartość substancji mineralnej (zwłaszcza w warstwach gruszowskich) oraz mała zawartość Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Rb, Sb, Sn, Sr, V i Zn w węglu. Tylko zawartość Mn i Pb w badanym węglu jest większa od ich zawartości w węglu ze złóż świata. Stwierdzono zmienność wartości petrograficznych, fizyczno-chemicznych i geochemicznych wskaźników jakości węgla, między północną i południowo-zachodnią częścią GZW oraz w profilu serii paralicznej.

Dzięki znalezionym korelacjom pomiędzy wskaźnikami jakości węgla, stwierdzono istotne różnice w zakresie roli substancji mineralnej i organicznej w koncentrowaniu niektórych pierwiastków śladowych w węglu między północną i południowo-zachodnią częścią GZW oraz w profilu serii paralicznej.

O zawartości As, Cd i Pb w węglu z północnego rejonu badań prawdopodobnie decydują siarczki lub siarkosole i liptynit (w przypadku As tylko siarczki lub siarkosole), a w rejonie południowo-zachodnim minerały ilaste. Na zawartość Ni i Zn w węglu z rejonu północnego ma zapewne wpływ liptynit, a w węglu z rejonu południowo-zachodniego minerały ilaste (dla Ni) lub siarczki i siarkosole (dla Zn). O zawartości Cu i Rb w węglu z rejonu północnego prawdopodobnie decydują minerały ilaste (w przypadku Cu także siarczki lub siarkosole), natomiast z rejonu południowo-zachodniego ogólnie substancja mineralna. O zawartości Ba i Sr w węglu z północnego rejonu badań zapewne decydują minerały ilaste; w rejonie południowo-zachodnim nie stwierdzono żadnej tendencji. W odniesieniu do węgla z południowo-zachodniego rejonu badań, na zawartość Co mają wpływ prawdopodobnie wityrynit

i minerały węglanowe, a na zawartość Cr w węglu minerały ilaste; dla węgla z rejonu północnego tego rodzaju zależności nie udało się ustalić. Na zawartość V w węglu z obydwu rejonów badań mają prawdopodobnie wpływ minerały ilaste, a na zawartość Mn – minerały węglanowe. Nie ustalono wpływu substancji mineralnej i organicznej na zawartość Cr, Mo, Sb i Sn w węglu.

Przypuszcza się, że o zawartości Cr, Cu, Rb i V w węglu z warstw porębskich, jakłowieckich jak i gruszowskich decydują głównie minerały ilaste. Na zawartość Cd, Ni i Pb w węglu z warstw porębskich mają prawdopodobnie wpływ głównie siarczki lub siarkosole, na zawartość Mn – węglany, a o zawartości Ba i Sr w węglu z warstw porębskich decydują prawdopodobnie minerały ilaste. Nie udało się ustalić, jaka grupa petrograficznych komponentów węgla ma istotny wpływ na zawartość As, Co, Mo, Sb, Sn i Zn w węglu z warstw serii paralicznej oraz Ba, Cd, Mn, Ni, Pb i Sr w węglu z warstw jakłowieckich i gruszowskich.

Odnotowane korelacje wskazują na to, że zwiększaniu się stopnia uwęglenia (wyrażonego przez wzrost wartości  $R_0$  lub/i  $Q_s^{daf}$  lub/i  $C^{daf}$ ), towarzyszy zmniejszanie się zawartości tlenków głównych pierwiastków, siarki i niektórych pierwiastków śladowych w węglu.

Zwiększaniu się stopnia uwęglenia towarzyszy zmniejszanie się zawartości CaO w popiele węgla oraz zawartości minerałów siarczanowych (Su), siarki ( $S_p^a$ ,  $S_t^a$ ), Cr, Mn i Sr w węglu z północnego rejonu badań, a także zawartości  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  i  $K_2O$  w popiele węgla oraz zawartości Su,  $S_t^a$ , As, Cr, Cu, Mn, Ni, Rb, Sr i V w węglu z południowo-zachodniego rejonu badań.

Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia zmniejsza się zawartość siarki ( $S_{SO_4}^a$ ,  $S_p^a$ ,  $S_t^a$ ), Cr, Mn, Sr i V w węglu z warstw porębskich, a także zawartość  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SO_3$  i  $TiO_2$  w popiele węgla, zawartość siarki ( $S_{SO_4}^a$ ,  $S_o^a$ ,  $S_p^a$ ,  $S_t^a$ ), Cu i Rb w węglu z warstw jakłowieckich.

Potwierdzono istnienie ogólnie znanych wzajemnych zależności pomiędzy wskaźnikami stopnia uwęglenia ( $R_0$ ,  $C^{daf}$ ,  $Q_s^{daf}$ ,  $V^{daf}$ ) węgla w północnym i południowo-zachodnim rejonie badań oraz w warstwach porębskich i jakłowieckich serii paralicznej.

Ustalono, że wzrostowi wartości indeksu Rogi (RI) towarzyszy wzrost zawartości  $P_2O_5$  w popiele węgla z południowo-zachodniego rejonu badań. Jest to prawdopodobnie wynikiem zbieżności zasięgu regionalnej dodatniej anomalii stopnia uwęglenia i dużej zawartości  $P_2O_5$  w pokładach węgla w SW części GZW. Natomiast zaobserwowane zwiększanie się wartości RI wraz ze zmniejszaniem się zawartości minerałów siarczanowych, Cr i Ni w węglu oraz  $Na_2O$  w popiele węgla, wynika z dużej roli procesu uwęglania, w dystrybucji głównych i śladowych pierwiastków i substancji mineralnej w węglu z serii paralicznej.

## LITERATURA

- Aho, M. i Ferrer, E. 2005. Importance of coal ash composition in protecting the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass. *Fuel* 84, s. 201–212.
- Alastuey i in. 2001 – Alastuey, A., Jiménez, A., Plana, F., Querol, X i Suárez-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.
- Asuen, G.O. 1987. Assessment of major and minor elements in the Northumberland Coalfield, England. *International Journal of Coal Geology* 9, s. 171–186.
- Asuen, G.O. 1988. Elemental concentrations and their relationship in Howick Coal Group, England. *Chemie Erde* 48, s. 321–332.
- Birk, D. 1989. The occurrence and distribution of trace elements in minerale and macerals of bituminous seams: Sydney Coalfield, Nova Scotia, Canada. *International Journal of Coal Geology* 8, s. 117–118.
- Borowski, J. 1968. Problem uwęglenia pokładów i pochodzenia metanu na tle wulkanizmu w południowej części Zagłębia Górnosląskiego. *Przegląd Górniczy* 24, s. 165–172.
- Bouška, V. 1981. Geochemistry of coal. Czechoslovak Academy of Sciences Prague, s. 1–259.
- Bytnar, K. i Burmistrz, P. 2013. Alkalis in coal and coal clearing products. *Archives of Mining Sciences* 58, s. 913–924.
- Cebulak, S. 1983. Determination of geochemical components of coal from the point of view of full utilization and environmental preservation [W:] K. Bojkowski, K. Porzycki red.: *Geological problems of coal basins in Poland*. Geological Institute Warsaw, s. 335–361.
- Chodyniecka, L. 1973. Karbońskie sferosyderyty ilaste z Górnosląskiego Zagłębia Węglowego (Studium mineralogiczno-chemiczne). *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej seria Górnictwo* z. 369.
- Collof, A-G. 2006. Matching gasification technologies to coal properties. *International Journal of Coal Geology* 65, s. 119–137.
- Dai i in. 2005 – Dai, S., Ren, D., Tang, Y., Yue, M. i Hao, L. 2005. Concentration and distribution of elements in Late Permian coals from western Guizhou, China. *International Journal of Coal Geology* 61, s. 191–212.
- Fu i in. 2013 – Fu, X., Wang, J., Tan, F., Feng, X. i Zeng, S. 2013. Minerals and potentially hazardous trace elements in the Late Triassic coals from the Qiangtang Basin, China. *International Journal of Coal Geology* 116–117, s. 93–105.
- Diez i in. 2002 – Diez, M.A., Alvarez, R. Barriocanal, C. 2002. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *International Journal of Coal Geology* 50, s. 389–412.
- Gabzdyl, W. Petrografia węgla. Skrypt nr 1337, Politechnika Śląska, Gliwice 1987.
- Ghosh i in. 1987 – Ghosh, R., Majumder, T. i Ghosh, D.N. 1987. A study of trace elements in lithotypes of some selected Indian Coals. *International Journal of Coal Geology* 8, s. 269–278.
- Goldschmidt, V.M. 1935. Rare elements in coal ashes. *Industrial and Engineering Chemistry* 27, s. 1100–1102.
- Górecka, E. i in. 1996 – Górecka, E., Kozłowski, A., Kibitlewski, S. 1996. The Silesian-Cracow Zn-Pb deposits, Poland, considerations on ore-forming processes. In: Górecka E., Leach D.L., Kozłowski A. red., Carbonate – hosted zinc – lead deposits in the Silesian – Cracow area, Poland. *Papers of the Polish Geological Institute* 154, s. 167–182.
- Gryglewicz, G. i Jasięńko, S. 1991. Forms of sulphur in some polish coking coals of high sulphur content. *Polish Journal of Applied Chemistry* 35, s. 219–227.
- Gürdal, G. 2011. Abundances and modes of occurrence of trace elements in the Çan coals (Miocene), Çanakkale-Turkey. *International Journal of Coal Geology* 87, s. 157–173.
- Hamala, K. i Róg, L. 2004. Wpływ składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych węgla oraz ich popiołów na wskaźniki zużłowania i zanieczyszczenia powierzchni grzewczych kotłów energetycznych. *Prace Naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko* 3, s. 81–109.
- Hanak, B. i Kokowska-Pawłowska, M. 2007. Wpływ substancji mineralnej na zawartość wybranych pierwiastków śladowych w litotypach węgla z pokładu 308 (KWK Ziemowit). *Górnictwo i Geologia* 2, z. 3, s. 31–41.
- Harańczyk, C. 1979. Metallogenic evolution of the Silesia – Cracow Region [W:] Malinowski J., red., Research of the genesis of Zinc – Lead Deposits of Upper Silesia, Poland. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, s. 109–132.

- Helle i in. 2000 – Helle, S., Alfaro, G., Kelm, U. i Tascón, J.M.D. 2000. Mineralogical and chemical characterization of coals from Southern Chile. *International Journal of Coal Geology* 44, s. 85–94.
- Hill, P.A. 1990. Vertical distribution of elements in Deposit No. 1, Hat Creek, British Columbia: a preliminary study. *International Journal of Coal Geology* 15, s. 77–111.
- Horton, L. i Aubrey, K.V. 1950. The distribution of minor elements in vitrain: three vitrains from the Barnsley Seam. *Journal of the Society of Chemical Industry* 69, s. 41–48.
- Huggins, F.E. 2002. Overview of analytical methods for inorganic constituents in coal. *International Journal of Coal Geology* 50, s. 169–214.
- Idzikowski, A. 1959. O występowaniu niektórych mikroelementów w węglach kamiennych warstw rudzkich i siodłowych na Górnym Śląsku. *Archiwum Mineralogiczne* 23, s. 272–350.
- Jurczak-Drabek, A. 1996. Atlas petrograficzny złóż węgla kamiennego Górnos Śląskiego Zagłębia Węglowego, 1:300 000. Warszawa: Państwowy Instytut Geologiczny.
- Jureczka, J. i Kotas, A. 1995. Coal deposits. In: Zdanowski, A., Żakowa, H. red., Upper Silesian Coal Basin: The Carboniferous system in Poland, 148. *The works of Polish Geol. Institute*, Warszawa, s. 164–173.
- Jureczka i in. 2005 – Jureczka, J., Dopita, M., Galka, M., Krieger, W., Kwarciniński, J. i Martinec, P. 2005. Geological Atlas of Coal Deposits of the Polish and Czech Parts of the Upper Silesian Coal Basin. *Publ. Polish Geol. Institute*, Warsaw, s. 1–31.
- Ketris, M.P. i Yudivich, Ya.E. 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* 78, s. 135–148.
- Kolker i in. 1989 – Kolker, A., Sutton, S.R. i Jones, K.W. 1989. Trace – elements microanalysis of coals from four North American Basins using synchrotron X – ray fluorescence. *International Journal of Coal Geology* 8, s. 117–124.
- Kong i in. 2014 – Kong, L., Bai, Z., Guo, Z. i Li, W. 2014. Improvement of ash flow properties of low-rank coal for entrained flow gasifier. *Fuel* 120, s. 122–129.
- Kruszewska, K. 1982. Wstępna ocena przydatności węgla kamiennych GZW w kokso- i karbochemii w świetle badań petrograficznych. *Kwartalnik Geologiczny* 26, s. 71–90.
- Kuhl, J., 1980. Substancja mineralna w węglu. *Przegląd Górniczy* 36, nr 2, s. 61–66.
- Kuhl, J. i Dąbek, H. 1961. O chlorze i fosforze w węglach kamiennych Górnego Śląska. *Przegląd Górniczy* 17, s. 443–448.
- Li i in. 2010 – Li, Z., Ward, C.R. i Gurba, L.W. 2010. Occurrence of non-mineral inorganic elements in macerals of low-rank coals. *International Journal of Coal Geology* 81, s. 242–250.
- Lindahl, P.C. i Finkelman, R.B. 1986. Factors influencing major, minor and trace element variations in U.S. coals. [W:] K.S.Vorres red. Mineral matter and ash in coal. *Americal Chemical Society Symposium, Series* 301, s. 61–69.
- Lopo de Sousa e Vasconcelos 1999. The petrographic composition of world coals. Statistical results obtained from a literature survey with reference to coal type (macerals composition). *International Journal of Coal Geology* 40, s. 27–58.
- Lyons i in. 1989 – Lyons, P.C., Palmer, C.A., Bostick, N.H., Fletcher, J.D., Dulong, F.T., Brown, F.W., Brown, Z.A., Krasnow, M.R. i Romankiw, L.A. 1989. Chemistry and origin of minor and trace elements in vitrinite concentrates from a rank series from the eastern United States, England, and Australia. *International Journal of Coal Geology* 13, s. 481–527.
- MacIntyre i in. 1985 – MacIntyre, N.S., Martin, R.R., Chauvin, W.J., Winder, C.G., Brown, J.R. i MacPhee, J.A. 1985. Studies of elemental distributions within discrete coal macerals: Use of secondary ion mass spectrometry and X-ray photoelectron spectroscopy. *Fuel* 64, s. 1705–1712.
- Micek i in. 2013 – Micek, E., Patyna, I. i Skawińska, A. 2013. Wpływ zawartości siarki i chloru w węglu na zjawisko korozji w procesach spalania. *Przegląd Górniczy* 69, nr 3, s. 93–99.
- Michalik, A. i Bronny, M. 2001. Parametry jakościowe koksu spełniające wymagania procesu wielkopiecowego, a właściwości dostępnej bazy węglowej. *Karbo* 46, nr 2, s. 53–56.
- Minkin i in. 1982 – Minkin, J.A., Chao, E.C.T., Thompson, C.L., Nobiling, R. i Blank, H. 1982. Proton microprobe determination of elemental concentrations in coal macerals. *Scanning Elektron Microscope* 1, s. 175–184.
- Moore, F. i Esmaili, A. 2012. Mineralogy and geochemistry of the coals from the Karmozd and Kiasar coal mines, Mazandaran province, Iran. *International Journal of Coal Geology* 96–97, s. 9–21.

- Morga, M. 2005. Występowanie fosforu w węglu kamiennym i jego znaczenie w produkcji koksu. *Przegląd Górniczy* 61, s. 31–32.
- Mukherjee i in. 1988 – Mukherjee, K.N., Dutta, N.R., Chandra, E., Pandalai, H.S. i Singh, M.P. 1988. A statistical approach to the study of the distribution of trace elements and their organic/inorganic affinity in Lower Gondwana Coals of India. *International Journal of Coal Geology* 10, s. 99–108.
- Pareek, H.S. i Bardhan, B. 1985. Trace elements and their variation along seam profiles of certain coal seams of Middle and Upper Barakar Formations (lower Permian) in East Bokaro Coalfield, District Hazaribagh, Bihar, India. *International Journal of Coal Geology* 5, s. 281–314.
- Parzenty, H. 1995. Wpływ nieorganicznej substancji mineralnej na zawartość niektórych pierwiastków śladowych w węglu Górnosląskiego Zagłębia Węglowego. *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach* 1460, s. 1–91.
- Parzenty, H. R. i Lewińska-Preis, L. 2006. The role of sulphide and carbonate minerals in the concentration of chalcophile elements in the bituminous coal seams of a paralic series (Upper Carboniferous) in the Upper Silesian Coal Basin (USCB), Poland. *Chemie der Erde (Geochemistry)* 66, s. 227–247.
- Pendias, H. 1964. Badania geochemiczne węgla z warstw wałbrzyskich i białokamięńskich Zagłębia Wałbrzyskiego. *Kwartalnik Geologiczny* 8, s. 769–788.
- PN-G-04501:1998. Węgiel kamienny i antracyt. Pobieranie próbek pokładowych bruzdowych.
- PN-G-04502:2014-11. Węgiel kamienny i brunatny. Pobieranie i przygotowanie próbek do badań laboratoryjnych. Metody podstawowe.
- PN-77/G-04528/00. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Przygotowanie próbki popiołu i roztworów do badań.
- PN-G-04518:1981. Węgiel kamienny. Oznaczanie zdolności spiekania metodą Rogi.
- PN-82/G-97002. Węgiel kamienny. Typy.
- PN-ISO 7404-2:2005. Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu. Część 2: Metoda przygotowania próbek węgla.
- PN-ISO 7404-3:2001. Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu. Część 3: Metoda oznaczania składu grup maceratów.
- PN-ISO 7404-5:2002. Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu. Część 5: Metoda mikroskopowa oznaczania refleksyjności wityrynytu.
- PN-ISO 1171:2002. Paliwa stałe. Oznaczanie popiołu.
- PN-G-04516:1998. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości części lotnych metodą wagową.
- PN-G-04513:1981. Paliwa stałe. Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.
- PN-G-04571:1998. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości węgla, wodoru i azotu. automatycznymi analizatorami. Metoda makro.
- PN-G-04584:2001. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki całkowitej i popiołowej automatycznymi analizatorami.
- PN-G-04582:1997. Węgiel kamienny i brunatny - Oznaczanie zawartości siarki siarczanowej (VI) i pirytowej.
- PN-G-04518:1981. Węgiel kamienny. Oznaczanie zdolności spiekania metodą Rogi.
- PN-ISO 501:2007. Węgiel kamienny. Oznaczanie wskaźnika wolnego wydymania.
- Pollock i in. 2000 – Polloch, S.M., Goodarzi, F. i Riediger, C.L. 2000. Mineralogical and elemental variation of coal from Alberta, Canada: an example from the No. 2 seam, Genesee Mine. *International Journal of Coal Geology* 43, s. 259–286.
- Porada i in. 2014 – Porada, S., Grzywacz, P., Czerski, G., Kogut, K. i Makowska, D. 2014. Ocena przydatności polskich węgla do procesu zgazowania. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 17, s. 89–102.
- Prachiti i in 2011 – Prachiti, P.K., Manikyamba, C., Singh, P.K., Balaram, V., Lakshminarayana, G., Raju, K., Singh, M.P., Kalpana, M.S. i Arora, M. 2011. Geochemical systematics and precious metal content of the sedimentary horizons of Lower Gondwanas from the Sattupalli coal field, Godavari Valley, India. *International Journal of Coal Geology* 88, s. 83–100.
- Probiez, K. 1989. Wpływ metamorfizmu termalnego na stopień uwęglenia i skład petrograficzny pokładów węgla w obszarze Jastrzębia (GZW). *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej s. Górnictwo* 176, s. 1–125.

- Proberz i in. 2012 – Proberz, K., Marcisz, M. i Sobolewski A. 2012. Rozpoznanie warunków geologicznych występowania węgla koksowego w rejonie Jastrzębia dla potrzeb projektu „Inteligentna Koksownia”. *Biuletyn PIG* 452, s. 245–256.
- Ptak, B. i Rózkowska, A. 1995. Geochemical atlas of coal deposits Upper Silesian Coal Basin. *Publ. Polish Geol. Inst.*, Warszawa, s. 1–53.
- Róg, L. 2003. Wpływ budowy petrograficznej i chemicznej węgla kamiennego na temperaturę topliwości popiołu. *Prace naukowe GIG, Górnictwo i Środowisko* 1, s. 73–96.
- Róg, L. i Parzenty H. 1999. Wpływ składu petrograficznego frakcji gęstościowych węgla na jego własności koksownicze. *Przegląd Górniczy* 55, nr 5, s. 10–17.
- Rózkowska, A. i Parzenty, H. 1990. Zawartość fosforu w węglach kamiennych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Kwartalnik Geologiczny* 34, s. 611–622.
- Rózkowski, A. 2004. The origin of water in the Upper Carboniferous Formations in the light isotope studies and paleohydrogeological analysis of the Upper Silesian Depression. In: Rózkowski, A. red. Hydrogeochemical environment of Carboniferous coal-bearing formations of the Upper Silesian Coal Basin. *The works of University of Silesia*, s. 93–97.
- Rózkowski i in. 1979 – Rózkowski, A., Rudzińska, T. i Bukowy, S. 1979. Thermal brines a potential source of the ore mineralization of the Silesia – Cracow Area [W:] Malinowski J. red., Research of the genesis of Zinc – Lead Deposits of Upper Silesia, Poland. Warszawa: Wydawnictwo Geologiczne, s. 59–85.
- Shao i in. 2003 – Shao, L., Jones, T., Gayer, R., Dai, S., Li, S., Jiang, Y i Zhang, P. 2003. Petrology and geochemistry of the high-sulphur coals from the Upper Permian carbonate coal measures in the Heshan Coalfield, southern China. *International Journal of Coal Geology* 55, s. 1–26.
- Sia, S-G. i Abdullah, W.H. 2011. Concentration and association of minor and trace elements in Mukah coal from Sarawak, Malaysia, with emphasis on the potentially hazardous trace elements. *International Journal of Coal Geology* 88, s. 179–193.
- Spears, D.A. i Zheng, Y. 1999. Geochemistry and origin of elements in some UK. *International Journal of Coal Geology* 38, s. 161–179.
- Strugała, A. i Bytnar, K. 2004. Związki alkaliczne w koksie – źródła i formy ich występowania. *Karbo* 49, Wyd. Specjalne, s. 84–90.
- Strugała i in. 2014 – Strugała, A., Makowska, D., Bytnar, K. i Rozwadowska, T. 2014. Analiza zawartości wybranych pierwiastków krytycznych w odpadach z procesu wzbogacania węgla kamiennego. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal*, 17, s. 77–89.
- Swaine, D.J., 1990. *Trace elements in coal*. Butterworths, London. s. 1–278.
- Świetlik, U. 2000. Chlor w węglu – występowanie i zachowanie w procesach technicznych. *Karbo* 45, s. 358–363.
- Teichmüller, M. i Teichmüller, R. 1979. Diagenesis of coal (Coalification) [W:] Larsen G., Chilingar G.V. red., Diagenesis in sediments and sedimentary rocks. Developments in Sedimentary 25A. Elsevier, Amsterdam.
- Vassilev i in. 1996 – Vassilev, S.V., Kitano, K. i Vassileva, C.G. 1996. Some relationships between coal rank and chemical and mineral composition. *Fuel* 75, s. 1537–1542.
- Ward i in. 1999 – Ward, C.R., Spears, D.A., Booth, C.A., Staton, I i Gurba, L.W. 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia. *International Journal of Coal Geology* 40, s. 281–308.
- Wagner, N.J. i Tlotleng, M.T. 2012. Distribution of selected trace elements in density fractionated Waterberg coals from South Africa. *International Journal of Coal Geology* 94, s. 225–237.
- Wdowin, M. i Franus, W. 2014. Analiza popiołów lotnych pod kątem uzyskania z nich pierwiastków ziem rzadkich. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* 17, s. 369–380.
- Yudovich i in. 1985 - Yudovich, Ya.E., Ketris, M.P. i Merc, A.W., 1985. Elementy – primesi v iskopaemykh ugljach (Trace elements in coals). Izdatelstvo „Nauka”, Leningrad, s. 1–239.
- Yudovich, Ya.E. i Ketris, M.P., 2005. Toksичnye elementy-primesi v iskopaemykh ugljach (Toxic trace elements in coals). Russian Academie of Sciences, Ural Division Komi Scientific Centre, Institut of Geology, Ekaterinburg, s. 1–655.
- Zhang I in. 2002 – Zhang, J., Ren, D., Zheng, C., Zeng, R., Chou, C-L. i Liu, I., 2002. Trace element abundances in major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China. *International Journal of Coal Geology* 53, s. 55–64.

- Zhou i in. 2010 – Zhou, J., Zhuang, X., Alastuey, A., Querol, X. i Li, J. 2010. Geochemistry and mineralogy of coal in the recently explored Zhundong large coal field in the Junggar basin, Xinjiang province, China. *International Journal of Coal Geology* 82, s. 51–67.
- Zhuang i in. 2012 – Zhuang, X., Su, S., Xiao, M., Li, J., Alastuey, A. i Querol, X. 2012. Mineralogy and geochemistry of the Late Permian coals in the Huayingshan coal-bearing area, Sichuan Province, China. *International Journal of Coal Geology* 94, s. 271–282.
- Zubovic, P. i in. 1964 – Stadnichenko, T. i Sheffey, N.B. 1964. Distribution of minor elements in coal beds of the Eastern Interior Region. *Geological Survey Bulletin* 1117-B, s. 1–41.

**OCENA WARTOŚCI NIEKTÓRYCH PETROGRAFICZNYCH, FIZYCZNO-CHEMICZNYCH  
I GEOCHEMICZNYCH WSKAŹNIKÓW JAKOŚCI WĘGLA Z SERII PARALICZNEJ GÓRNOŚLĄSKIEGO  
ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO ORAZ PRÓBA ZNALEZIENIA WSPÓLZALEŻNOŚCI POMIĘDZY NIMI**

Słowa kluczowe

pierwiastki w węglu, jakość węgla, korelacje, Górnośląskie Zagłębie Węglowe

Streszczenie

Badaniom poddano 56 pokładowych próbek węgla (z obszarów czynnych i likwidowanych kopalń), reprezentujących serię paraliczną GZW. Ustalono, że badany węgiel cechuje mała zawartość substancji mineralnej (zwłaszcza w warstwach gruszowskich) oraz mała zawartość Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Rb, Sb, Sn, Sr, V i Zn w węglu. Tylko zawartość Mn i Pb w węglu jest większa od ich zawartości w węglu ze złóż świata. Występuje zmienność wartości petrograficznych, fizyczno-chemicznych i geochemicznych wskaźników jakości węgla, między północną i południowo-zachodnią częścią GZW oraz w profilu serii paralicznej.

Dzięki znalezionym korelacjom pomiędzy wskaźnikami jakości węgla, stwierdzono istotne różnice w zakresie roli substancji mineralnej i organicznej w koncentrowaniu niektórych pierwiastków śladowych w badanym węglu. Ponadto ustalono, że zwiększaniu się stopnia uwęglenia (wyrażonego przez wzrost wartości  $R_0$  lub  $Q_s^{daf}$  lub  $i C^{daf}$ ), towarzyszy zmniejszanie się zawartości tlenków głównych pierwiastków w popiele węgla oraz siarki i niektórych pierwiastków śladowych w węglu. Zależność tę odnotowano zarówno w zakresie lateralnej jak i litostratygraficznej zmienności uwęglenia. Potwierdzono istnienie ogólnie znanych wzajemnych zależności pomiędzy wskaźnikami stopnia uwęglenia ( $R_0$ ,  $C^{daf}$ ,  $Q_s^{daf}$ ,  $V^{daf}$ ) w północnym i południowo-zachodnim rejonie badań oraz w warstwach porębskich i jakłowieckich.

Ustalono, że wzrostowi wartości indeksu Rogi (RI) towarzyszy wzrost zawartości  $P_2O_5$  w popiele węgla z południowo-zachodniego rejonu badań. Jest to prawdopodobnie wynikiem zbieżności zasięgu regionalnej dodatniej anomalii stopnia uwęglenia i dużej zawartości  $P_2O_5$  w pokładach węgla w SW części GZW. Natomiast zaobserwowane zwiększanie się wartości RI wraz ze zmniejszaniem się zawartości minerałów siarczanowych, Cr i Ni w węglu oraz  $Na_2O$  w popiele węgla, wynika z dużej roli procesu uwęglania, w dystrybucji głównych i śladowych pierwiastków i substancji mineralnej w węglu.



EVALUATION THE VALUE OF SOME PETROGRAPHIC, PHYSICO-CHEMICAL  
AND GEOCHEMICAL INDICATORS OF QUALITY OF COAL IN PARALIC SERIES  
OF THE UPPER SILESIAN COAL BASIN AND ATTEMPT TO FIND A CORRELATION BETWEEN THEM

Keywords

elements in coal, quality of coal, corelations, Upper Silesian Coal Basin

Abstract

A total of 56 coal seam samples (from active and closed coal mines) representing USCB Paralic Series, were tested. It was determined that the tested coal has low content of mineral matter (especially in Hrušov Beds) as well as of Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Rb, Sb, Sn, Sr, V and Zn. Only Mn and Pb content in coal is higher than in coal from other deposits around the world. There are differences in the values of physical and chemical, petrographic and geochemical indices of coal quality, between the northern and the south-western part of the USCB and in the profile of the Paralic Series.

Thanks to the revealed correlations between the indices of coal quality, significant differences in the role mineral and organic substance play in concentrating some of the trace elements in the tested coal, were determined. Moreover, it was observed that an increase in the rank of coal (expressed with an increase in the value of  $R_0$  or/and  $Q_s^{daf}$  or/and  $C^{daf}$ ), accompanies a decrease in the content of oxides of main elements in coal ash as well as sulfur and other trace elements in coal. The dependence was observed both in lateral and stratigraphic differences in the rank of coal. Mutual dependences between the indices of the rank of coal ( $R_0$ ,  $C^{daf}$ ,  $Q_s^{daf}$ ,  $V^{daf}$ ) in the northern and south-western area of the research and in Poruba Beds and Jaklovec Beds, were confirmed.

It was determined that an increase in the value of Roga Index (RI) is accompanied by an increase in  $P_2O_5$  content in ash of coal from the south-western part of the research area. It is probably a result of concurrence of a regional positive anomaly in the rank of coal and high  $P_2O_5$  content in coal seams in the south-western part of the USCB. The observed increase in the value of RI, accompanying a decrease in the content of sulfate minerals, Cr and Ni in coal and  $Na_2O$  in coal ash; results from the role the carbonisation process plays in distributing main and trace elements in the mineral matter of coal.

