

Izabella SZCZEPKOWSKA-MAMCZARCYK

Substancja organiczna w łupkach miedzionośnych cechsztynu strefy przedsudeckiej

W 1963 r. z inicjatywy i pod kierunkiem prof. dra inż. H. Gruszczyka podjęto po raz pierwszy w Polsce badania substancji organicznej w złożach rud miedzi strefy przedsudeckiej i jej związku z mineralizacją miedziową. Wyboru tematu dokonano ze względu na znaczenie substancji organicznej oraz jej roli w mineralizacji miedziowej dla prawidłowego pod względem technologicznym wykorzystania rud, ich wzbogacania, a także właściwej oceny stosunków genetycznych, co z kolei wpływa na dalsze poszukiwanie i rozpoznanie złóż. Zamierzono ustalić czy substancja organiczna ma charakter allochtoniczno-humusowy, czy jest substancją powstałą w wyniku bitumizacji, czy wreszcie reprezentuje inne rodzaje bituminów. Podjęte badania miały zatem na celu rozwiązanie określonych problemów naukowych, a także konkretnych zagadnień praktycznych, interesujących gospodarkę narodową. Realizację badań rozpoczęto w określonym etapie udostępnienia złóż rud miedzi strefy przedsudeckiej. Na podstawie wierceń poznano tylko ogólnie geologiczne środowisko występowania złóż (stratygrafię, litologię, tektonikę), ich formę i budowę, wykształcenie stref złożowych, rodzaj i jakość okruszczowania, niektóre prawidłowości rozmieszczenia kruszców w pionie i w poziomie, wykształcenie fizyczne rud itp. Wiele zagadnień pozostało nie rozwiązanych. Istniały również trudności w uzyskaniu do badań większej ilości materiału reprezentatywnego dla całości złóż.

Specyficzny i wyjątkowy charakter badanej substancji wykluczał możliwość użycia klasycznych metod petrograficznych dla rozwiązania zagadnienia, zmuszając do zastosowania specjalnej metody. Przytoczone okoliczności zadecydowały o kierunkach i zakresie podjętych prac badawczych.

CHARAKTERYSTYKA BADANEGO MATERIAŁU

Próbki do badań na zawartość substancji organicznej pochodziły z rdzeni wiertniczych (z wytypowanych odcinków stref złożowych) oraz ze zgłębnionych szybów, dostępnych w chwili rozpoczęcia badań. Wy-

tyczną dla wyboru próbek były wysokie zawartości miedzi i węgla organicznego w łupkach miedzionośnych, określone w analizach chemicznych. Podstawę zaś dla tego rodzaju doboru stanowiła potwierdzona korelacja między zawartością miedzi i węgla organicznego w cechsztyńskich łupkach miedzionośnych (Cz. Harańczyk, 1961, 1966). Przyjmując powyższe kryteria przebadano na zawartość substancji organicznej 22 próbki, w tym 16 próbek łupków miedzionośnych, 3 próbki rudy węglanowej, 1 próbkę rudy piaskowcowej, 1 próbkę rudy uśrednionej oraz 1 próbkę koncentratu rudy z laboratoryjnych badań przeróbczych.

Na tego rodzaju dobór badanego materiału wpłynęło również wstępne oznaczenie jakościowe bituminów, wykonane przy użyciu palnika gazowego. Przeznaczone do analiz na zawartość substancji organicznej próbki zostały scharakteryzowane makroskopowo jako łupki margliste lub ilasto-dolomityczne, czarne lub ciemnoszare, okruszczone chalkozynem, rzadziej chalkopirytem i bornitem. Pod względem składu chemicznego próbki te zawierały typową dla poszczególnych rodzajów rudy zawartość składników głównych Al_2O_3 , SiO_2 , CaO i MgO . Graniczne zawartości miedzi, węgla organicznego oraz niektórych metali towarzyszących przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Graniczne zawartości miedzi, węgla organicznego oraz niektórych metali towarzyszących w próbkach rud miedzi strefy przedsudeckiej

Składnik	Zawartość w %
Cu	0,71 ÷ 36,75
C org.	0,51 ÷ 10,95
Fe	0,55 ÷ 3,58
Pb	0,02 ÷ 2,25
As	0,03 ÷ 0,10
Cr	0,005 ÷ 0,05
Co	0,001 ÷ 0,07
Ni	0,004 ÷ 0,05
V	0,000 ÷ 0,05
Mo	0,001 ÷ 0,03
Sn	0,001 ÷ 0,003
Ga	0,0003 ÷ 0,005
Ag	0,004 ÷ 0,039

Górne zawartości poszczególnych pierwiastków stwierdzono w próbkach rudy łupkowej, które z reguły są zasobniejsze w węgiel i metale niż pozostałe odmiany rud.

METODY BADAŃ

Mała przydatność klasycznych metod petrograficznych, a szczególnie mikroskopowych w świetle przechodzącym i odbitym, spowodowała konieczność zastosowania specjalnej metody badań do oznaczeń bituminów, zwłaszcza tzw. pirobituminów. Z dostępnych metod stosowano: destylację termiczną, analizę elementarną, ekstrakcję chloroformową, chromatograficzny rozdział ekstraktów chloroformowych, oznaczenie współczynników

refrakcji ekstraktów, analizę spektrograficzną i inne. Za podstawową metodę badawczą uznano oznaczenie wydajności oleju łupkowego według Fischera — Schrädера oraz ekstraktu chloroformowego w aparacie Soxhleta.

OZNACZENIE WYDAJNOŚCI OLEJU ŁUPKOWEGO METODĄ
FISCHERA—SCHRÄDERA

Oznaczenie wydajności oleju łupkowego metodą Fischera-Schrädера polega na termicznym rozkładzie badanego materiału w temperaturze 520°C, w którego wyniku powstaje, między innymi, olej łupkowy będący miarą bitumiczności badanego materiału. Oznaczenie wydajności oleju łupkowego próbek rud miedzi podczas destylacji metodą Fischera-Schrädера wykonano według B. Rogi i L. Wnękowskiej (B. Roga, L. Wnękowska, 1952). Do analizy stosowano 20-togramowe próbki rud miedzi o wielkości ziarna poniżej 1,5 mm. Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 2. Zawartość oleju łupkowego w badanych próbkach okazała się niska, mieściła się w granicach 0-3,43%. Próbki rudy łupkowej charakteryzowały się na

Tabela 2

Oznaczenie wydajności oleju łupkowego metodą Fischera — Schrädера w próbkach rud miedzi strefy
przedsudeckiej

Nr próbki	Rodzaj rudy	W % wagowych w przeliczeniu na suchą substancję					Wilgoć %	Popiół %
		Olej łupkowy	Półkoks	Woda rozkładowa	Gaz + straty	Suma		
1	Łupkowa	0,76	98,04	0,64	0,56	100,00	0,87	71,28
2	Łupkowa	3,43	91,27	1,67	3,63	100,00	0,84	79,78
3	Łupkowa	2,17	97,01	0,72	0,10	100,00	1,00	94,80
4	Łupkowa	1,12	98,14	0,08	0,66	100,00	1,67	77,09
5	Łupkowa	1,40	98,12	0,36	0,12	100,00	1,14	73,53
6	Łupkowa	1,81	96,44	0,54	1,21	100,00	0,71	75,00
7	Łupkowa	0,00	91,20	0,73	8,07	100,00	1,53	67,51
8	Węglanowa	0,00	98,69	0,79	0,52	100,00	3,74	65,69
9	Łupkowa	0,00	96,56	2,68	0,76	100,00	0,84	79,15
10	Łupkowa	2,42	95,17	0,09	2,32	100,00	0,91	80,22
11	Łupkowa	2,43	93,57	0,61	3,39	100,00	1,14	78,35
12	Łupkowa	1,71	95,07	1,15	2,07	100,00	0,85	80,73
13	Węglanowa	0,50	97,95	0,98	0,57	100,00	0,63	68,55
14	Łupkowa	2,08	94,51	1,23	2,18	100,00	1,28	88,51
15	Uśredniona	0,40	98,54	0,15	0,91	100,00	0,80	86,41
16	Piaskowcowa	0,30	99,06	0,19	0,45	100,00	0,56	95,21
17	Łupkowa	0,46	98,06	0,42	1,06	100,00	1,34	76,28
18	Węglanowa	0,00	98,70	0,90	0,40	100,00	0,86	72,09
19	Koncentrat	0,45	96,26	1,27	2,02	100,00	0,99	88,23
20	Łupkowa	0,41	95,43	3,55	0,61	100,00	1,50	75,85
21	Łupkowa	0,25	94,73	2,12	2,90	100,00	1,41	77,34
22	Łupkowa	0,61	95,94	3,14	0,31	100,00	1,40	77,80

ogół wyższymi zawartościami tego składnika; obliczona średnia dla 16 przebadanych próbek wynosi 1,31%. Dla trzech przebadanych próbek rudy węglanowej średnia zawartość oleju łupkowego wynosi 0,17%, a w próbce rudy piaskowcowej stwierdzono 0,30% tego składnika.

Te wstępne wyniki mogą już orientować o pochodzeniu substancji bitumicznej w rudach miedzi i w pewnym sensie o jej naturze. Z punktu widzenia wydajności oleju łupkowego rudy miedzi nie wykazują przydatności praktycznej dla otrzymywania w temperaturze około 500°C olejów zbliżonych własnościami do ropy naftowej. Według powojennych danych amerykańskiego Bureau of Mines odzysk oleju łupkowego z łupków bitumicznych jest opłacalny w stosunkach amerykańskich w przypadku 4% wydajności produktów ciekłych (J. Badak, J. Grudzień, 1961). Stwierdzona zawartość pirobituminów może więc mieć pewne znaczenie w ogólnym bilansie energetycznym w hutniczym procesie odzysku miedzi.

WZNIACZENIA ZAWARTOŚCI WĘGLA, WODORU, AZOTU I SIARKI W ANALIZIE ELEMENTARNEJ

Zastosowano następujący sposób analizy elementarnej. Zawartość węgla i wodoru określono metodą Sheffielda zgodnie z PN/59(C-04339). Zawartość azotu oznaczono metodą Kjedahla według B. Rogi i L. Wnękowskiej (B. Roga, L. Wnękowska, 1952), a siarkę organiczną w bituminie wyekstrahowanym chloroformem przez spalenie metodą Grothe-Krekelera według L. Zerbe (L. Zerbe, 1952). Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Wyższe zawartości węgla organicznego zawierają próbki rudy łupkowej; obliczona średnia dla 16 przebadanych próbek wynosi 5,75% C org. W poszczególnych przypadkach w próbkach rudy łupkowej stwierdzono znacznie wyższe zawartości C org. (np. w próbce nr 2 — 11,88% C org.). Próbki rudy węglanowej zawierają niższe zawartości C org., najwyższą zawartość tego pierwiastka — 1,54% — wykazała próbka nr 13. W próbce rudy piaskowcowej oznaczono 0,17% C org. Dane te są zgodne z wynikami podawanymi w opracowanych dokumentacjach złóż rud miedzi.

Zawartość wodoru w analizowanych próbkach mieści się w granicach 0,011÷2,02%. Wyższe zawartości tego pierwiastka stwierdzono w próbkach rudy łupkowej (średnia dla 16 przebadanych próbek wynosi 0,78%), niższe w próbkach rudy węglanowej, a najniższe w próbkach rudy piaskowcowej (0,01 H₂). Widoczne jest podwyższenie zawartości wodoru w próbkach rud o wyższej zawartości węgla organicznego.

Zawartość siarki organicznej w badanych próbkach w przeliczeniu na zawartość chloroformowego ekstraktu wynosiła 1,25÷39,0%. W przeliczeniu na suchą substancję próbki zawartość tego pierwiastka wahała się w granicach 0,00÷0,1%, wyższe koncentracje odpowiadają na ogół próbkom rudy łupkowej.

Zawartość azotu w badanych próbkach wynosiła od 0,02 do 0,61%. Nie stwierdzono podwyższonej koncentracji tego składnika w materiale rudnym o wyższych zawartościach węgla organicznego.

Obliczony stosunek C/H, charakterystyczny dla składu chemicznego oleju łupkowego, kształtuje się w poszczególnych próbkach w zakresie od 1,3 do 15,0. Dla olejów łupkowych uzyskanych z łupków bitumicznych

Tabela 3

Wyniki analizy elementarnej próbek rud miedzi strefy przedsudeckiej

Nr próbki	Rodzaj rudy	W % wagowych w przeliczeniu na suchą substancję				C/H
		Węgiel organiczny	Wodór	Siarka organiczna	Azot	
1	Łupkowa	4,73	0,44	0,00	0,35	11,0
2	Łupkowa	11,88	2,02	0,07	0,03	5,8
3	Łupkowa	6,53	0,51	0,09	0,61	12,8
4	Łupkowa	3,38	0,36	0,05	0,31	9,4
5	Łupkowa	3,77	0,38	0,06	0,29	9,9
6	Łupkowa	4,79	0,61	0,07	0,11	7,8
7	Łupkowa	0,00	0,18	0,00	0,17	—
8	Węglanowa	0,00	0,19	0,00	0,19	—
9	Łupkowa	5,05	0,53	0,03	0,07	9,5
10	Łupkowa	10,95	0,70	0,10	0,13	15,0
11	Łupkowa	21,70*	1,80	0,04	0,04	—
12	Łupkowa	7,40	1,48	0,03	0,03	5,0
13	Węglanowa	1,54	0,43	0,01	0,15	3,6
14	Łupkowa	10,15	1,68	0,02	0,33	6,0
15	Uśredniona	1,10	0,62	0,01	0,12	1,7
16	Piaskowcowa	0,17	0,01	0,00	0,02	15,0
17	Łupkowa	2,56	0,92	0,00	0,05	2,7
18	Węglanowa	0,17	0,12	0,00	0,06	1,3
19	Koncentrat	5,42	0,49	0,01	0,32	11,1
20	Łupkowa	4,90	0,43	0,02	nie oznacz.	10,9
21	Łupkowa	5,20	0,27	0,04	nie oznacz.	10,8
22	Łupkowa	5,05	0,37	0,04	nie oznacz.	8,1

* % C org + % C zawartego w węglanach.

przywęglowych wartość C/H mieści się w granicach 8,0–11,0. Fakt ten wskazuje na bardziej spropelowy charakter substancji bitumicznej obecnej w rudach miedzi.

OZNACZENIE ZAWARTOŚCI BITUMINÓW METODĄ EKSTRAKCJI CHLOROFORMOWEJ W APARACIE SOXHLETA

Dla pełnego scharakteryzowania bitumiczności badanych próbek rud miedzi oprócz oznaczenia zawartości pirobituminów metodą Fischera-Schrädера wykonano ekstrakcję bituminów chloroformem w aparacie Soxhleta, sposobem stosowanym w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Krakowie (J. Grudzień, 1967). Uzyskano tą drogą ekstrakt w ilości od 0,01 do 1,77%. Wyniki przedstawiono w tabeli 4, w której dla porównania podano również procentowe zawartości oleju łupkowego otrzymane metodą destylacji Fischera-Schrädера. Analiza wyników w tab. 4 pozwala na stwierdzenie, że oznaczona zawartość bituminów w ekstraktach

Tabela 4

Procentowe zawartości ekstraktu chloroformowego w próbkach rud miedzi strefy przedsudeckiej

Nr próbki	Rodzaj rudy	Wydajność w % w przeliczeniu na suchą substancję	
		Ekstrakt chloroformowy (bitum A)	Olej łupkowy wg Fischera — Schrädera
1	Łupkowa	0,32	0,76
2	Łupkowa	0,67	3,43
3	Łupkowa	0,36	2,17
4	Łupkowa	0,32	1,12
5	Łupkowa	0,07	1,40
6	Łupkowa	1,77	1,81
7	Łupkowa	0,16	0,00
8	Węglanowa	0,05	0,00
9	Łupkowa	0,64	0,00
10	Łupkowa	0,60	2,42
11	Łupkowa	0,59	2,43
12	Łupkowa	0,44	1,71
13	Węglanowa	0,35	0,50
14	Łupkowa	0,54	2,08
15	Uśredniona	0,17	0,40
16	Piaskowcowa	0,11	0,36
17	Łupkowa	0,22	0,46
18	Węglanowa	0,01	0,00
19	Koncentrat	0,27	0,45
20	Łupkowa	0,63	0,41
21	Łupkowa	0,42	0,25
22	Łupkowa	0,39	0,61

chloroformowych dla badanych próbek z reguły jest niższa od 1%. Średnia zawartość tego składnika dla 16 próbek łupków miedzionośnych wynosi 0,45%. Procentowe zawartości oleju łupkowego uzyskane metodą Fischera-Schrädera są na ogół wyższe od otrzymanych zawartości bitumu A. Przeważnie w próbkach rudy łupkowej mieszczą się w granicach 0÷3,43%. Obliczona średnia dla 16 próbek łupków miedzionośnych jest wyższa od otrzymanej dla zawartości bitumu A (0,46%) i wynosi 1,31%. Nie stwierdzono zależności między ilością uzyskanego ekstraktu chloroformowego i oleju łupkowego. Fakt ten wskazuje na obecność w badanym materiale obu rodzajów bituminów: węglowodorów rozpuszczalnych w chloroformie i pirobituminów. Znamienna jest również niska zawartość lub brak obu rodzajów bituminów w próbkach rudy węglanowej i piaskowcowej.

**CHROMATOGRAFICZNY ROZDZIAŁ EKSTRAKTÓW CHLOROFORMOWYCH
ORAZ OZNACZENIE ICH WSPÓLCZYNNIKÓW REFRAKCYJI**

Rozdział chromatograficzny ekstraktu chloroformowego próbek rud miedzi przeprowadzono na bibule sposobem opracowanym przez B. Gondenk (B. Gondenk, 1961).

Tabela 5
Wyniki oznaczania współczynników refrakcji n_D^{20} eluatów dioxanowych

Nr próbki	Ilość substancji bitumicznej w g/cm ² chromatogramu	% wag. substancji bitumicznej w dioxanie	Kolejny fragment refraktogramu																		
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10								
20	0,00013	0,107	1,4118	1,4191	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	1,4120	
			1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4213	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212	1,4212
21	0,00021	0,033	1,4207	1,4208	1,4212	1,4212	1,4216	1,4217	1,4219	1,4219	1,4220	1,4221	1,4221	1,4221	1,4221	1,4221	1,4221	1,4221	1,4221	1,4221	1,4221
			1,4225	1,4226	1,4224	1,4228	1,4226	1,4226	1,4226	1,4223	1,4223	1,4223	1,4223	1,4223	1,4223	1,4223	1,4223	1,4223	1,4223	1,4223	1,4223
22	0,0003	0,047	1,4225	1,4222	1,4223	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225
			1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225	1,4225

Wyluowane dioxanem z chromatogramu roztwory związków chemicznych badano na obecność określonych grup węglowodorów przez oznaczenie ich współczynników refrakcji w refraktometrze Abbego. W ten sposób przebadano chromatogramy uzyskane z ekstraktów chloroformowych próbek łupków miedzionośnych nr 20, 21, 22. Otrzymane wyniki podano w tabeli 5. Z analizy danych wynika, że dla różnych ekstraktów, w zależności od budowy chemicznej zawartych w nich związków, ilości substancji wchłoniętej przez bibułę były niejednakowe. Spowodowało to wystąpienie różnych stężeń substancji przypadającej na 1 cm² chromatogramu, a tym samym różnych procentowych zawartości eluowanych związków w 0,1 ml dioxanu. Mimo tych różnic zmiany współczynnika załamania są dostrzegalne, jednak niewystarczające dla ścisłego określenia grupy występujących węglowodorów. Wiadomo, że najniższy współczynnik załamania n_D^{20} posiadają węglowodory nasycone — parafiny, wyższy — elefiny, następnie cykloparafiny i najwyższy — węglowodory aromatyczne. Jednocześnie współczynnik załamania wzrasta ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego węglowodorów. Wzrost lub zmniejszenie wartości współczynnika załamania światła uzyskanych elementów w stosunku do czystego rozpuszczalnika może świadczyć o obecności określonej grupy węglowodorów (J. Grudzień, 1967). Współczynnik załamania światła dioxanu używanego w pracy do eluowania wynosi $n_D^{20} = 1,4224$. W rozważanym przypadku w badanych ekstraktach nastąpiło obniżenie n_D^{20} dioxanu w próbkach nr 20 i 21. W próbce nr 22 wystąpiło nieznaczne podwyższenie n_D^{20} dioxanu, zwłaszcza w środkowej części chromatogramu. Otrzymane wyniki są niewystarczające dla określenia

grup występujących w eluatach węglowodorów, pozwalają jedynie na ogólne stwierdzenie, że w analizowanym przypadku występują głównie substancje obniżające współczynnik załamania n_D^{20} dioxanu.

**ODGAZOWANIE PRÓBEK ŁUPKÓW MIEDZIONOŚNYCH Z WYROBISK
GÓRNICZYCH ORAZ ANALIZA OTRZYMANYCH PRODUKTÓW**

Dla oceny chemicznych własności olejów łupkowych otrzymanych w warunkach laboratoryjnych z próbek rud miedzi metodą Fischera-Schrödera uzyskane ilości produktu były niewystarczające. Dla określenia składu oleju wykonano analizę produktu otrzymanego przez odgazowanie 4,5 kg próbek łupków miedzionośnych (nr 20, 21, 22) w skali 1/4 technicznej. Otrzymano następujące produkty odgazowania: olej łupkowy, gaz wytłewny, wodę rozkładową i półkoks. Charakterystykę otrzymanych olejów łupkowych przeprowadzono według metody opracowanej przez dawną Pracownię Łupków Bitumicznych Głównego Instytutu Górnictwa. Gaz wytłewny zanalizowano metodą absorpcji poszczególnych składników w biurze Buntego.

W tabeli 6 podano zestawienie wyników analizy oleju łupkowego, które dostarczają danych o rodzaju produktów otrzymanych przez termiczny rozkład próbek łupków miedzionośnych. Produktami tymi są: nafta,

Tabela 6

Wyniki analizy oleju łupkowego

Produkty	Wydajność w % w przeliczeniu na suchą substancję	
		Suma
Oleje obojętne: benzyna do 200°C nafta 200—300°C olej wrzący powyżej 300°C parafina	12,71 36,73 31,06 1,00	81,50
Składniki kwaśne: związki kwaśne do 260°C związki kwaśne pow. 260°C	1,34 1,56	2,90
Składniki zasadowe	0,82	0,82
Żywice: kwaśne do 260°C kwaśne pow. 260°C	0,30 6,67	6,97
Asfalt	6,38	6,38
Straty	1,43	1,43
Razem	100,00	100,00

olej wrzący powyżej 300° C, parafina, żywica, składniki kwaśne i zasadowe. Charakterystyczny jest fakt, że w temperaturze 550° C udało się otrzymać z próbek rudy łupkowej przez odgazowanie produkty o zbliżonych własnościach do ropy naftowej. Szczególnie interesujący wydaje się oznaczony wskaźnik lepkości olejów wrzących powyżej 300° C, a wynoszący +15,3. W zależności od swej budowy węglowodory mają różne wskaźniki lepkości. Wskaźniki dodatnie niektórych olejów łupkowych wrzących powyżej 300° C odpowiadają olejom pochodzącym z polskich rop naftowych o bazie naftenowej (J. Badak, J. Grudzień, 1961). Wskaźnik lepkości +15,3 dla oleju wrzącego powyżej 300° C świadczy, że badane próbki łupków miedzionośnych zawierają substancje organiczne typu sapropelowo-humusowego z przewagą substancji sapropelowej. Wskaźniki lepkości olejów wrzących powyżej 300° C pochodzących z substancji humusowej mają wartości ujemne (J. Badak, J. Grudzień, 1961).

W tabeli 7 zestawiono dla porównania skład oleju łupkowego z utworów serii menilitowej obszaru Bezmiechowa — Monasterzec (J. Badak,

Tabela 7

Wyniki analizy olejów łupkowych otrzymanych z różnych materiałów

Produkty	Wydajność w% w przeliczeniu na suchą substancję			
	Lubin	Bezmiechowa	Monasterzec*	Utwory sapropelowe
Oleje obojętne:				
benzyna do 200°C	12,71	12,05	10,60	4,65
nafta 200—300°C	36,73	21,30	16,43	16,72
olej wrzący pow. 300°C	31,06	40,02	39,87	30,95
parafin ^a	1,00	1,38	1,87	7,35
	81,50	74,75	68,77	59,67
Składniki kwaśne:				
związki kwaśne do 260°C	1,34	0,15	0,93	3,66
związki kwaśne pow. 260°C	1,56	3,32	1,57	3,59
	2,90	3,47	2,50	7,25
Składniki zasadowe	0,82	0,16	0,44	0,82
Żywice:				
kwaśne do 260°C	0,30	1,33	0,83	1,47
kwaśne pow. 260°C	6,67	16,56	20,30	13,96
	6,97	17,89	21,13	15,43
Asfalt	6,38	3,73	7,16	16,90
Suma asfaltu i żywic:	13,35	31,62	28,29	32,33

* J. Badak, J. Grudzień, 1961.

J. Grudzień, 1961) oraz prasmoły z utworów sapropelowych. Porównanie to doprowadza do stwierdzenia, że olej pochodzący z próbek łupków miedzionośnych z rejonu Lubina charakteryzuje się większą zawartością olejów obojętnych, a mniejszą zawartością sumy asfaltu i żywicy od analogicznych pozycji dotyczących olejów otrzymanych z łupków bitumicznych i sapropelowych. Analiza gazu wylewnego wykazała, że składa się on głównie z wodoru i metanu. Obliczona jego wartość opałowa jest bliska wartości opałowej gazu miejskiego (3121 Kcal/m^3). Może być ona realnie uwzględniona w bilansie energetycznym w hutniczym procesie przerobu rud miedzi badanego rejonu.

**SPEKTROGRAFIKNE OZNACZENIE NIEORGANICZNYCH
MIKROELEMENTÓW W CHROMATOGRAMACH**

Porównanie wyników analiz chemicznych badanych próbek z wynikami badań na zawartość składników organicznych doprowadziło do stwierdzenia, że zawartości niektórych pierwiastków śladowych wzrastają ze wzrostem zawartości C org., a zwłaszcza bitumu A (rozpuszczalnego w chloroformie). Pierwiastki te, występujące głównie w rudzie łupkowej, zostały, być może, zaadsorbowane przez materiał bitumiczny lub wchodzą

Tabela 8

Procentowe zawartości pierwiastków metalicznych w chromatogramach

Pierwiastek	Zawartość w %
Ca	0,01 \div 0,8
Mg	0,008 \div 0,1
Si	0,008 \div 0,05
Cu	0,008 \div 0,03
Zn	0,008 \div 0,01
Al	0,0008 \div 0,03
Fe	0,0008 \div 0,005
Ag	0,0008 \div 0,005
Ni	0,0008 \div 0,005
V	0,0005 \div 0,0003
Co	0,0008 \div 0,0005

w skład połączeń organometalicznych (J. Szczepkowska-Mamczarczyk, 1968). Zdaniem niektórych badaczy (Cz. Harańczyk, 1966) wanad, molibden, ren i częściowo nikiel koncentrują się w warunkach redukcyjnych w substancjach organicznych. Dla wyjaśnienia tej tezy przeprowadzono rozdział ekstraktu chloroformowego (bitumu A) metodą chromatograficzną na bibule sposobem B. Gondek (B. Gondek, 1961). Otrzymane paski bibuły, pocięte na odcinki 1 cm, umieszczono w kraterze elektrod węglowych i poddano analizie spektrograficznej. Wybrano linie analityczne według A. K. Rusanowa (A. K. Rusanow, 1954); analizowano w zakresie $2775 \div 3625 \text{ \AA}$. W ekstrakcie chloroformowym bitumu A stwierdzono obecność następujących pierwiastków: Cu, Ag, Zn, Co, Ni, Fe, Al, Ca, Mg, Si, V. Dla określenia rzędu zawartości występujących pierwiastków przyjęto skalę SPD, zaproponowaną przez M. Klera (M. Kler, 1960), a zastosowaną

przeze mnie (J. Szczepkowska, 1964) w spektralnej analizie oznaczania zawartości miedzi w łupkach miedzionośnych, pozwalającą na liczbowe scharakteryzowanie wartości zaczerpień, odpowiadających zawartościom poszczególnych pierwiastków. Przy pomocy tej skali można określić koncentracje pierwiastków w sposób ilościowy z błędem względnym $\pm 50 \div \pm 80\%$ (L. Stopka, 1964). W ten sposób wykonano analizę chromatogramów otrzymanych przez ekstrakcję chloroformową próbek rudy łupkowej nr 20, 21, 22. Ilość substancji bitumicznej rozłożonej na paskach bibuły wynosiła od 0,0033 do 0,0081 g. Stwierdzono obecność szeregu pierwiastków w granicach 0,0008–0,8%. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 8. Fakt ten potwierdza przyjęte założenie, że pierwiastki metaliczne koncentrują się w rudzie łupkowej w substancjach organicznych.

WYNIKI BADAŃ

W tabeli 9 zestawiono wyniki oznaczeń procentowej zawartości węgla organicznego, bituminów i wodoru. Ocena przedstawionych wyników badań upoważnia do stwierdzenia, że w próbkach łupków miedzionoś-

Tabela 9

Procentowe zawartości składników organicznych w próbkach rud miedzi strefy przedsudeckiej

Nr próbki	Rodzaj rudy	Zawartość w % wagowych			
		C org*	H ₂	Olej łupkowy	Bitum A
1	Łupkowa	4,8	0,5	0,8	0,3
2	Łupkowa	9,8	2,0	3,4	0,7
3	Łupkowa	6,3	0,5	2,2	0,4
4	Łupkowa	4,3	0,4	1,1	0,3
5	Łupkowa	3,7	0,4	1,4	0,1
6	Łupkowa	4,7	0,6	1,8	1,8
7	Łupkowa	4,7	0,2	0,0	0,2
8	Węglanowa	0,3	0,2	0,0	0,0
9	Łupkowa	4,0	0,5	0,0	0,6
10	Łupkowa	8,9	0,7	2,4	0,6
11	Łupkowa	nie oznacz.	1,8	2,4	0,6
12	Łupkowa	6,0	1,5	1,7	0,4
13	Węglanowa	1,0	0,4	0,5	0,3
14	Łupkowa	10,5	1,7	2,1	0,5
15	Uśredniona	1,3	0,6	0,4	0,2
16	Piaskowcowa	0,3	0,01	0,3	0,1
17	Łupkowa	2,8	0,9	0,5	0,2
18	Węglanowa	0,4	0,1	0,0	0,01
19	Koncentrat	5,7	0,5	0,5	0,3
20	Łupkowa	4,9	0,4	0,4	0,6
21	Łupkowa	5,2	0,3	0,3	0,4
22	Łupkowa	5,0	0,4	0,6	0,4

* Procentowe zawartości węgla organicznego stanowią średnią wyników uzyskanych w analizie elementarnej i chemicznej.

nych o podwyższonej zawartości miedzi i węgla organicznego oznaczono wyższe zawartości oleju łupkowego lub bitumu A, albo obu tych składników i wodoru. W materiale rudnym, węglanowym i piaskowcowym, charakteryzującym się niższą zawartością miedzi i węgla organicznego, występują niskie zawartości bituminów i wodoru albo ich brak. Współwystępowanie wymienionych składników w poszczególnych rodzajach rud (węglanowej, łupkowej, piaskowcowej) przedstawiono na fig. 1.

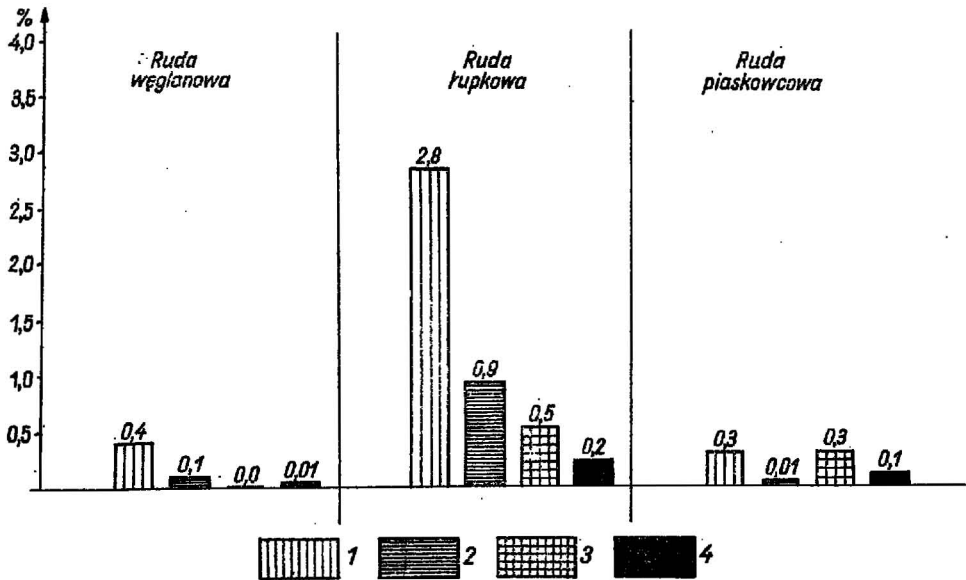


Fig. 1. Współwystępowanie składników organicznych w próbkach rud miedzi strefy przedsudeckiej
Concomitance of organic components in copper ore samples from the Fore-Sudetic zone

1 — C org; 2 — H₂; 3 — olej łupkowy; 4 — bituminy A
1 — org. C; 2 — H₂; 3 — shale oil; 4 — A bitumens

Na fig. 2 podano przebieg tych zależności dla próbek rudy łupkowej z wyrobiska górniczego, oznaczonych nr nr 20, 21, 22. Z przeprowadzonych badań wynikają następujące wnioski:

1. Próbkę rudy łupkowej charakteryzują się podwyższeniem procentowej zawartości Cu, C org., Fe, Cr, Ni, V, Mo, Sn, Ga i Ag w stosunku do stwierdzonych zawartości tych pierwiastków w próbkach rud — węglanowej i piaskowcowej. Górne zawartości poszczególnych pierwiastków podane w tab. 1 odpowiadają próbkom rudy łupkowej. Wyniki te potwierdzają obserwacje badaczy, mówiące o tym, że główna ilość węgla organicznego i pierwiastków metalicznych związana jest z utworami łupkowymi.

2. Substancja organiczna zawarta w łupkach miedzionośnych z badanego rejonu zawiera pirobituminy w ilości 0,0÷3,4% (tab. 2) oraz bituminy rozpuszczalne w chloroformie w ilościach 0,07÷1,8% (tab. 4). Średnia zawartość oleju łupkowego w próbkach rudy łupkowej wynosi 1,31%.

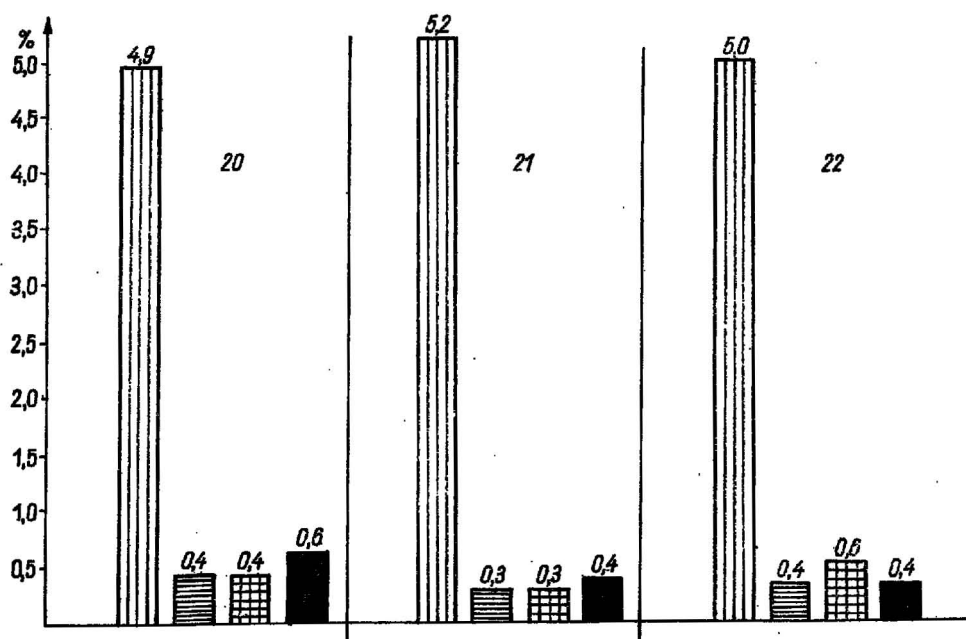


Fig. 2. Współwystępowanie składników organicznych w próbkach łupku miedzionośnego strefy przedsudeckiej

Concomitance of organic components in copper shale samples from the Fore-Sudetic zone

Objaśnienia jak na fig. 1
Explanations as in Fig. 1

Zawartość bituminów rozpuszczalnych w chloroformie z reguły jest niższa od 1%. Średnia zawartość tego składnika dla próbek łupków miedzionośnych wynosi 0,45%.

3. W badanej substancji organicznej stwierdzono w analizie elementarnej obecność węgla, wodoru, siarki i azotu. Zawartości tych składników w poszczególnych próbkach wahały się w granicach: C org. — 0,00 ÷ 11,88%, H₂ — 0,18 ÷ 2,02%, S org. 0,001 ÷ 0,10%, N₂ — 0,017 ÷ 0,61%.

Wyliczony stosunek C/H odpowiada w większości przypadków wartościom obliczonym dla olejów łupkowych uzyskanych z łupków bitumicznych przywęglowych (tab. 3).

4. Chromatograficzny rozdział ekstraktów chloroformowych i oznaczenie współczynników refrakcji węglowodorów wyeluowanych dioxanem wskazują na obecność w badanych próbkach substancji organicznej obniżającej współczynnik załamania n_D^{20} dioxanu (tab. 5).

5. W procesie pirolizy następuje rozkład węglowodorów z wydzieleniem produktów analogicznych do otrzymanych w tych warunkach podczas destylacji ropy naftowej (tab. 6): benzyny, nafty, olejów wrzących powyżej 300° C, parafiny, asfaltu, żywicy, składników kwaśnych i zasadowych. Uzyskana wydajność tych składników jest zbliżona do wydajności produktów pirolizy łupków bitumicznych oraz utworów sapropelowych (tab. 7).

6. Spektrograficzne stwierdzenie obecności w ekstrakcie chloroformowym szeregu pierwiastków, tj.: Cu, Ag, Zn, Co, Ni, Fe, Al, Ca, Mg, Si, V w ilości 0,0008–0,8‰ dla poszczególnych elementów (tab. 8) nasuwa przypuszczenie, że metale te mogą tworzyć połączenia z substancją organiczną, na co wskazują podwyższone zawartości pierwiastków towarzyszących wyższym koncentracjom węgla organicznego.

7. Oznaczony dodatni (+15,3) wskaźnik lepkości olejów wrzących powyżej 300° C informuje o mieszanym składzie spropelowo-humusowym substancji organicznej.

8. Potwierdzono wzrost zawartości bituminów i wodoru ze wzrostem koncentracji węgla organicznego i miedzi w badanych próbkach (tab. 9, fig. 1, 2).

Bardziej szczegółowe uzasadnienie tych wniosków wymaga dalszych badań materiału rudnego z wyrobisk górniczych dla przeprowadzenia interpretacji w ujęciu statystycznym w oparciu o seryjne wykonanie oznaczeń interesującej substancji organicznej.

Katedra Ziół Rud
Akademii Górniczo-Hutniczej
Kraków, Al. Mickiewicza 30
Nadesłano dnia 28 marca 1970 r.

PIŚMIENNICTWO

- BADAK J., GRUDZIEN J. (1961) — Wyniki badań łupków bitumicznych w utworach serii memilitowej obszaru Bezmiechowa — Monasterzec. *Biul. Inst. Geol.*, 154, p. 125–196. Warszawa.
- GONDEK B. (1961) — Określenie jakościowe śladowych bituminów w próbkach z wierceń głębokich za pomocą rozdzielania chromatograficznego. *Prz. geol.*, 9, p. 194–195, nr 4. Warszawa.
- GRUDZIEN J. (1967) — Sposób rozdzielania bardzo małych ilości ekstraktów z łupków bitumicznych, ropnych, wysięków ropnych itp. metodą chromatografii bibułowej. *Koks, Smoła, Gaz*, nr 6. Katowice.
- HARAŃCZYK CZ. (1961) — Correlation between organic Carbon, copper and silver content in Zechstein copper-bearing shales from the Lubin — Sieroszowice region (Lower Silesia). *Bull. Acad. Pol. Sci., sér. géol., géogr.*, 9, p. 183–189, nr 4. Warszawa.
- HARAŃCZYK CZ. (1966) — Wysycenie siarki siarczkowej (S²⁻) miedzią w kruszcach osadowych. *Rudy i Metale nieżel.*, nr 4, Katowice.
- ROGA B., WNEKOWSKA L. (1952) — Analiza paliw stałych. Kraków.
- RUSANOW A. K. (1954) — Analiza widmowa rud i minerałów.
- STCIPKA L. (1964) — Półilościowe metody w analizie chemicznej i sposób zapisywania ich wyników przy pomocy skali „-log C”. *Tech. Poszuk.*, 3, p. 44–46, nr 9. Warszawa.
- SZCZEPKOWSKA I. (1964) — Uproszczona ilościowa spektrograficzna metoda oznaczania miedzi w łupkach miedzionośnych. *Techn. Poszuk.*, 3, p. 41–42, nr 27. Warszawa.

- SZCZEPKOWSKA-MAMCZARCZYK J. (1968) — Możliwości oznaczania pierwiastków rzadkich w chromatografii bituminów. *Tech. Poszuk.*, 7, p. 54, nr 27. Warszawa.
- ZERBE L. (1952) — *Mineralöle und verwandte Produkte*. Springer.
- КЛЕП М. М. (1960) — Полуквантитативный спектральный анализ минерального сырья. Ленинград.

Изабелла ЩЕПКОВСКА-МАМЧАРЧИК

**ОРГАНИЧЕСКАЯ СУБСТАНЦИЯ МЕДЕННЫХ СЛАНЦЕВ
ЦЕХШТЕЙНА ПРЕДСУДЕТСКОЙ ЗОНЫ**

Резюме

Автором были произведены исследования органической субстанции меденных сланцев цехштейна Предсудетской моноклинали.

В статье описываются результаты комплексных исследований органической субстанции. Отмечена зависимость между количеством этой субстанции и содержанием меди, а также концентрацией других сопутствующих металлов. Кроме того сделаны выводы относительно роли органического фактора в процессе оруденения.

В результате проведенных исследований выяснено, что органическая субстанция, залегающая в меденных сланцах, имеет сапропелево-гумусовый состав (характер).

Izabella SZCZEPKOWSKA-MAMCZARCZYK

**ORGANIC SUBSTANCE IN THE ZECHSTEIN COPPER SHALES
OF THE FORE-SUDETTIC ZONE**

Summary

The author discusses a study conducted on organic substance found to occur in the Zechstein copper shales of the Fore-Sudetic zone, Lower Silesia.

The present work gives the results obtained during the complex study which has allowed the author to ascertain a relation between the amount of the organic substance and the percentage of copper, and the concentration of other accompanying metals. Moreover, there are discussed conclusions drawn as to the role of organic factor in mineralizing process, as well.

It has been explained, as a result of the research here considered, that the organic substance from the copper shales is of sapropel-humus nature.