

Henryk PENDIAS

Badania geochemiczne węgla z pokładów warstw wałbrzyskich i białokamieńskich Zagłębia Wałbrzyskiego

WSTĘP

Węgiel kamienny stanowi głównie mieszaninę różnorodnych związków organicznych oraz zawiera w zmiennych ilościach nieorganiczną substancję mineralną. Część substancji nieorganicznej związana jest bezpośrednio z masą węglową, a część występuje w formie „wolnej“. Przez pojęcie wolnej substancji mineralnej rozumie się najczęściej występujące w pokładach węgla przerosty piaszczyste i ilaste, jak również i wytrącone z roztworów w czasie sedymentacji różne drobne połączenia o charakterze koloidalnym lub krystalicznym. Związana substancja mineralna pochodzi natomiast z popiołu roślin węglotwórczych. Nie wyklucza się jednak, iż niektóre składniki popiołu roślin w wyniku procesów torfienia i gnicia mogły utworzyć siarczki wchodzące w skład wolnej substancji.

Brak dostatecznych kryteriów przy rozstrzyganiu pochodzenia poszczególnych składników mineralnych, jak i trudności przy ilościowym oddzielaniu w niezmięnionej postaci składników związanej i wolnej substancji mineralnej są powodem, iż badania sprowadza się do oznaczania całkowitej zawartości substancji mineralnej w popiołach węgla. Popiół pochodzący ze związanej substancji mineralnej określa się jako „popiół wewnętrzny“, a popiół z wolnej substancji mineralnej — jako „popiół zewnętrzny“. (B. Roga, L. Wnękowska, A. Ichnatowicz, 1955; A. Idzikowski, 1962 i inni).

Głównymi składnikami popiołów węgla kamiennych są połączenia: Si, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Na, K, Ti, przy czym najczęściej są to tlenki, krzemiany, glinokrzemiany, siarczki, siarczany, węglany, a także fosforany i chlorki.

Poza głównymi składnikami w popiołach węgla występuje szereg pierwiastków na ogół w znacznie mniejszych ilościach, dla których przyjmuje się nazwę pierwiastków śladowych lub mikroelementów.

W ostatnich 20-tu latach, w wyniku szerokiego zainteresowania problematyką występowania pierwiastków śladowych w popiołach węgla z różnych zagłębi świata, przy równoczesnym rozwoju metod analitycznych,

geochemiczna literatura naukowa wzbogaciła się do chwili obecnej o kilkaset pozycji.

Mimo dość dużych zagłębi węglowych w Polsce, prace traktujące o występowaniu mikroelementów w popiołach węgla są nielicznie reprezentowane, a publikowane wyniki badań (J. Kuhl, J. Ziółkowski, 1954; J. Kuhl, 1957a, b; J. Widawska, J. Winnicki, 1958; A. Idzikowski, 1962), wyłączając tematykę związaną z okruszczowaniem uranowym (B. Nielubowicz, T. Wróblewski, 1963), dotyczą jedynie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

W ramach prac Dolnośląskiej Stacji Terenowej I.G. we Wrocławiu przystąpiono do systematycznych badań zawartości pierwiastków śladowych w warstwach węglonośnych Zagłębia Wałbrzyskiego.

Praca niniejsza obejmuje pierwszy etap badań uwzględniający warstwy wałbrzyskie (spągowe) i białokamięskie. W latach 1963—1964 planuje się opracowanie warstw żaclerskich.

Celem podjętej pracy, poza określeniem koncentracji niektórych pierwiastków śladowych, jest również rozpatrzenie możliwości wykorzystania danych analitycznych do paralelizacji pokładów węglonośnych.

POKŁADY WĘGLA ZAGŁĘBIA WAŁBRZYSKIEGO NA TLE BUDOWY GEOLOGICZNEJ

Zagłębie Wałbrzyskie leży w obrębie północnej części niecki śródsudeckiej, największej jednostki geologicznej Sudetów Środkowych.

Niecka śródsudecka rozpościera się na południowy zachód od kry gnej-sowej Sowich Gór, stanowiąc głębokie i rozległe obniżenie tektoniczne, wydłużone w kierunku NW — SE, o długości około 70 km i szerokości dochodzącej do 30 km. Formowanie się niecki śródsudeckiej zostało zapoczątkowane podczas orogenezy warwscyjskiej, a ostateczne jej ukształtowanie nastąpiło w czasie ruchów młodosaksońskich (H. Teisseyre, K. Smulikowski, J. Oberc, 1957). Nieckę wypełniają bardzo dużej miąższości osady, pochodzące z różnowiekowych serii skalnych, przeważnie detrytycznych. Sedymentacja datuje się od dolnego karbonu i z licznymi przerwami trwała aż do górnej kredy włącznie.

Dolny karbon w facji kulmowej stanowi najstarszą serię niecki śródsudeckiej, a w rejonie Wałbrzycha otacza zagłębie od północy.

Wyżej leżą utwory karbonu górnego, w którym wyróżnia się cztery ogniwa, a mianowicie: warstwy wałbrzyskie czyli spągowe (namur A), warstwy białokamięskie (namur B, C i część dolna westfalu A), warstwy żaclerskie czyli stropowe (górną część westfalu A i westfal B) oraz warstwy stefañskie jako górne ogniwo górnego karbonu w rejonie Wałbrzycha (Z. Suchodolski, 1957).

Karbon górny charakteryzuje się występowaniem pokładów węglowych o zmiennej miąższości. Są one przedmiotem eksploatacji zarówno w omawianym Zagłębiu Wałbrzyskim, jak i Noworudzkiem, leżącym na przeciwległym krańcu północno-wschodniego skrzydła niecki śródsudeckiej.

Warstwy wałbrzyskie zbudowane są z gruboławicowych piaskowców nierównoziarnistych, zlepieńców, łupków piaszczystych i ilastych oraz

z występujących wśród nich licznych, lecz na ogół cienkich pokładów węgla kamiennego. Przeciętną miąższość warstw wałbrzyskich ocenia się na przeszło 200 m. Pełny rozwój warstw wałbrzyskich obserwuje się na północ od Wałbrzycha, skąd w obu kierunkach wzdłuż brzegu zagłębia zmniejsza się miąższość, a zarazem maleje ilość pokładów węgla. Pokłady węgla warstw wałbrzyskich (od najstarszych do najmłodszych) określa się numeracją 80÷51. Spośród występujących 22 pokładów węgla o przeciętnych grubościach 0,2÷1,0 m do eksploatacji nadaje się tylko 12. Pokłady są nieregularnie wykształcone, dość stromo zapadają i często się wyklinowują.

W rejonie Wałbrzycha na warstwach spągowych (wałbrzyskich) leżą warstwy białokamięńskie o przeciętnej miąższości nie przekraczającej 300 m. Składają się one przede wszystkim z gruboziarnistych zlepieńców. W mniejszym stopniu w ich budowie uczestniczą zlepienie średnio- i drobnoziarniste oraz piaskowce. Łupki i pokłady węgla występują w części stropowej warstw białokamięńskich. Wyróżnia się cienkie soczewkowate pokłady węgla (50 i 49) nie mające praktycznie większego znaczenia przemysłowego ze względu na liczne przerosty łupku ilastego.

Górna część warstw białokamięńskich przechodzi w stropie w grubą serię osadów określanych nazwą warstw zaclerskich, które, jak już podano poprzednio, odpowiadają piętru westfalskiemu. W warstwach zaclerskich (stropowych) wydziela się dwie części — dolną i górną. Miąższość pierwszej określa się na 150÷170 m, a miąższość górnej na około 600 m. Dolna część warstw zaclerskich zbudowana jest z łupków ilastych i piaszczystych. W dolnej części pojawiają się również piaskowce z ławicami drobnoziarnistych zlepieńców. Górna część warstw zaclerskich składa się głównie z piaskowców z wkładkami drobnoziarnistych zlepieńców, z cienkich i nieciągłych warstewek łupków oraz ze słabo rozwiniętych pokładów węgla. W stropie warstw zaclerskich zalegają piaskowce arkozowe, lokalnie zabarwione na brunatno, przechodzące bez wyraźnej granicy w utwory warstw ottweilerskich (piętro stefañskie). Dla pokładów węgla występujących w warstwach zaclerskich przyjmuje się numerację 48÷1. Warstwy zaclerskie stanowią ważną serię produktywną dolnośląskich zagłębi węglowych.

Cechą charakterystyczną dla budowy geologicznej rejonu Wałbrzycha jest występowanie wśród osadów górnokarbońskich porfirów i ich tufów oraz sporadycznie melafirów. Wymienione skały zalicza się na ogół do środkowej części czerwonego spągowca. Według W. E. Petraschecka (1943) i badań A. Grocholskiego (1962) niektóre wylewy miały miejsce już w górnym karbonie. W północnej i południowej części Zagłębia skały wulkaniczne tworzą wypiętrzenia intruzywne odsłaniające się na powierzchni, a w części środkowej — dajki, sile i żyły. Największy masyw porfiry góry Chełmiec rozdziela Zagłębie na dwie asymetryczne niecki: w części wschodniej na większą nieckę Sobięcina, a w części zachodniej na nieckę Gorce.

Pierwotne granice i kontakty skał wulkanicznych z osadami górnego karbonu zostały w pewnym stopniu zmienione wskutek zjawisk tektonicznych.

METODYKA BADAŃ

Badaniom geochemicznym poddano 111 próbek, z czego 88 z warstw wałbrzyskich i białokamięskich kopalni Thorez, 14 z kopalni Victoria i 9 próbek z odsłoneń i wkopów usytuowanych w okolicy Białego Kamienia i Lubominka. Ilość próbek z poszczególnych pokładów jest bardzo różna. Wynika to z trudności pobrania, ponieważ niektóre pokłady węgla są już prawie wyeksploatowane lub niedostępne wskutek zabudowy górniczej, a także nieraz bardzo cienkie i wyklinowujące się często w zasięgu wyrobisk górniczych.

Próbki węgla pobrano sposobem bruzdowym, prostopadle do rozciągłości pokładu. Z rozdrobnionej i podzielonej średniej próbki wyodrębniono do analizy ponad 100-gramowe porcje, które następnie rozcierano i przesiewano przez siatkę nylonową o ϕ oczek około 0,06 mm. W celu zabezpieczenia przed ewentualnym ulotnieniem niektórych pierwiastków śladowych przy wyprażaniu węgla, spopielenie przeprowadzono stopniowo, podnosząc temperaturę do 450°C. Czas potrzebny do całkowitego spopielenia próbki w tych warunkach wynosił najczęściej przeszło 12 godzin.

Popioły węgla poddano ilościowym oznaczeniom spektralnym na następujące pierwiastki śladowe: Cu, Ag, Sn, Co, Ni, Cr, Mo, V, Pb, Zn, Ge, Ga, In. Poza tym wykonano 26 analiz pełnoskładnikowych pierwiastków głównych w popiołach węgla, przy czym jedna analiza przypada prawie na każdy pokład, z którego dysponowano próbkami.

Pełnoskładnikowe analizy wykonano klasycznymi metodami wagowymi i kolorymetrycznymi, z wyjątkiem oznaczeń Al_2O_3 , MgO, K_2O i Na_2O . Al_2O_3 i MgO oznaczono przy pomocy 8-hydroksychinoliny, a alkalia metodą fotometrii płomieniowej. W niektórych próbkach CaO i MgO oznaczono również miareczkowo.

Pierwiastki śladowe oznaczono na drodze emisyjnej analizy spektralnej. Kontrolne oznaczenia niektórych pierwiastków wykonano metodami kolorymetrycznymi, korzystając z przepisów zawartych w podręcznikach E. B. Sandella (1949) i A. K. Babko, A. T. Filipienko (1955). Ilościowe oznaczenia spektralne pierwiastków śladowych przeprowadzono w sposób, który został szczegółowo opisany w innej pracy autora (H. Pendias, 1962). Za podstawę do sporządzenia spektralnych wzorców posłużyły analizy chemiczne głównych składników zawartych w popiołach badanych węgla. W próbkach oznaczano oddzielnie grupę pierwiastków łatwiej lotnych (Pb, Zn, Ga, In) i trudniej lotnych (V, Cu, Ag, Sn, Co, Ni, Cr, Mo i Ge). Do pomiarów fotometrycznych wybrano podane niżej linie analityczne:

Cu	—	3273,962	V	—	3183,982
Ag	—	3280,683	Mo	—	3170,347
Sn	—	3175,019	Ge	—	2651,178
Co	—	3405,120	Pb	—	2833,069
Ni	—	3050,819	Zn	—	3345,572
Cr	—	3014,760	Ga	—	2943,637
		4254,348	In	—	3256,090

Osiągnięte czułości w ppm dla oznaczeń poszczególnych pierwiastków przedstawiają się następująco: Cu—5, Ag—1, Sn—5, Co—5, Ni—5, Cr—5, V—5, Mo—1, Ge—5, Zn—>100, Pb—5, Ga—5, In—1.

Błąd oznaczeń szacowany na podstawie powtarzalności zdjęć i różnicy pomiędzy wynikami analizy spektralnej, a kontrolnymi wykonanymi kolorymetrycznie, przy małych zawartościach nie przekraczał 40%, a przy większych 25%.

CHARAKTERYSTYKA CHEMICZNA POPIOŁÓW WĘGLI

W tabelach 1, 2, 3 przedstawiono wyniki analiz głównych składników popiołów węgla i łupków humusowych, pochodzących z pokładów węglonośnych warstw spągowych (wałbrzyskich) i białokamieńskich Zagłębia Wałbrzyskiego. Wyniki te zostały wykorzystane w analizie spektralnej przy sporządzaniu wzorców.

Analizowane próbki zawierają 5,37÷51,22% popiołu. Wysokie zawartości popiołu w niektórych próbkach odzwierciedlają zanieczyszczenia względnie przewarstwienia pokładów węglowych skałami płonnymi, a przede wszystkim łupkami ilastymi. Duża zmienność w składzie chemicznym oznaczanych popiołów jest spowodowana zarówno rodzajem materiału „rozcieńczającego“ substancją węglistą, jak i stosunkiem popiołu zewnętrznego do popiołu wewnętrznego.

W oznaczonych popiołach SiO_2 osiąga najwyższe ilości (powyżej 50% SiO_2) w próbkach pochodzących z warstw białokamieńskich i z górnych warstw wałbrzyskich okolicy Lubominka (próbka 2-OW). 55,22% SiO_2 w próbce 5-OW jest odbiciem wysokiej zawartości popiołu zewnętrznego.

Ilości Al_2O_3 są zawarte w przedziale 19,95÷31,81%. Na ogół nie obserwuje się bezpośredniej zależności zawartości Al_2O_3 od SiO_2 , a jedynie w przypadku najmniejszej zawartości SiO_2 występuje najmniej Al_2O_3 (próbka 82-T). Al_2O_3 nie jest także wskaźnikiem różnicującym pokłady warstw wałbrzyskich od białokamieńskich.

Zawartości Fe_2O_3 wahają się w granicach 5,60÷21,11%. Z wyjątkiem niektórych dolnych pokładów warstw wałbrzyskich (pokłady 79, 78 i 77) wyższe zawartości Fe_2O_3 przywiązane są do niskopopiołowych węgla.

MnO występuje najczęściej w ilościach poniżej 0,10%. Wyrazne podkoncentrowanie 0,56% MnO przypada na próbkę (57-T) o najwyższej zawartości Fe_2O_3 .

W badanych popiołach węgla ilości CaO i MgO kształtują się bardzo zmiennie. Najwyższe zawartości CaO spotyka się w popiołach o najniższej zawartości SiO_2 i odwrotnie.

Wyniki zawartości K_2O i stosunki $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ stanowią wskaźniki różnicujące pokłady warstw wałbrzyskich od białokamieńskich. Wyliczony na podstawie średnich zawartości stosunek $\text{Na}_2\text{O}:\text{K}_2\text{O}$ wynosi dla pokładów warstw wałbrzyskich 0,40, a dla białokamieńskich 0,14. Popioły węgla z warstw wałbrzyskich zawierają średnio 0,94% Na_2O i 2,25% K_2O , natomiast popioły węgla z warstw białokamieńskich — 0,69% Na_2O i 4,99% K_2O . Jak widać z danych zawartości Na_2O i K_2O , wyraźna różnica zaznacza się przede wszystkim w ilości K_2O .

Tabela 1

Chemiczne analizy popiołów węgla (w % wagowych) z warstw wałbrzyskich i białokamieńskich kopalni Thorez

Symbol próbki	Po- kład	Zawar- tość popiołu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Suma
1—T	79	37,29	44,32	22,24	14,85	0,06	6,14	1,60	1,10	2,77	1,75	0,06	4,84	99,73
8—T	78	18,38	47,93	30,83	11,60	0,03	0,52	1,40	1,26	3,53	2,15	0,07	0,62	99,94
10—T	77	16,04	45,24	27,92	17,00	0,03	1,10	1,20	0,57	2,83	1,99	0,09	2,02	99,99
11—T	75	17,03	48,11	31,81	5,48	0,04	3,25	2,40	0,50	3,23	2,40	0,01	2,52	99,75
16—T	73	6,26	34,33	23,70	17,45	0,12	8,84	4,50	0,62	1,25	1,60	0,05	7,43	99,89
33—T	72	8,94	36,50	26,54	12,71	0,11	7,21	4,24	1,20	2,49	2,22	0,01	7,17	100,40
50—T	69	6,17	32,18	25,06	15,25	0,18	11,06	2,42	0,62	1,65	1,60	0,04	9,74	99,80
57—T	67	5,48	42,86	28,49	21,11	0,56	0,65	1,91	0,60	1,32	1,75	0,13	1,31	100,69
58—T	65	6,85	31,96	24,03	13,10	0,15	12,80	3,71	0,67	1,28	1,42	0,03	10,61	99,76
69—T	64/65	8,64	38,26	25,63	11,02	0,06	10,18	3,01	0,81	2,30	1,83	0,06	7,01	100,17
73—T	64	18,90	44,80	26,25	9,23	0,10	5,14	3,63	0,70	2,84	2,22	0,07	4,95	99,94
75—T	62	9,07	38,50	28,99	12,43	0,06	5,66	2,40	0,75	2,35	2,40	0,16	6,16	99,86
78—T	61	6,95	36,06	21,37	10,44	0,07	10,46	5,50	1,17	2,23	1,35	0,09	11,76	100,50
82—T	60	9,82	26,72	19,95	12,90	0,05	21,69	0,93	1,00	1,00	0,83	0,20	14,45	99,72
84—T	59	5,37	38,85	30,11	12,43	0,04	7,34	0,29	0,50	0,65	1,35	0,06	8,08	99,70
85—T	55	11,56	45,52	30,28	6,10	0,08	5,60	1,98	0,70	2,25	2,40	0,05	4,88	99,84
86—T	52	18,52	40,88	25,57	11,07	0,10	7,48	2,72	1,24	1,98	1,67	0,24	7,55	100,50
87—T	49	31,06	43,96	21,98	11,90	0,06	7,16	1,04	0,54	4,55	1,91	0,05	6,60	99,75

Tabela 2

Chemiczne analizy popiołów węgla (w % wagowych) z warstw wałbrzyskich i białokamięńskich kopalni Victoria

Symbol próbki	Po- kład	Zawar- tość popiołu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Suma
3—V	72	9,76	47,38	31,52	7,20	0,05	3,57	1,84	1,43	2,02	0,93	0,03	3,79	99,80
7—V	62	7,68	32,53	27,48	14,10	0,06	10,60	2,61	2,00	1,31	1,47	0,07	8,15	100,38
11—V	60	8,48	32,98	20,63	15,50	0,10	9,51	3,21	1,55	3,05	1,75	0,06	11,56	99,90
12—V	50	13,30	52,02	30,44	5,60	0,01	0,82	1,01	1,07	5,45	2,22	0,04	1,10	99,78
14—V	49	37,47	54,05	27,25	7,97	0,09	1,30	1,15	0,71	4,96	1,28	0,03	1,00	99,79

Tabela 3

Chemiczne analizy popiołów łupków humusowych (w % wagowych) z warstw wałbrzyskich i białokamięńskich okolicy Białego Kamienia i Lubominka

Symbol próbki	Warstwy	Zawar- tość popiołu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Suma
5—OW	wałbrzyskie dolne	51,22	55,22	28,54	7,82	0,05	0,57	0,97	0,77	3,30	2,40	0,13	0,53	100,30
2—OW	wałbrzyskie górne	29,83	51,60	30,91	8,10	0,05	0,58	0,94	0,95	3,90	1,99	0,12	0,55	99,69
7—OW	białokam.- wałbrzyskie	37,63	52,16	29,66	6,44	0,06	1,23	1,08	0,43	5,00	2,56	0,04	1,16	99,82

W oparciu o wartość stosunku $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ wyrażającą się liczbą 0,09 i o zawartość K_2O wynoszącą 5,00%, można zaliczyć próbkę 7-OW do pokładu warstw białokamięńskich.

Z pozostałych trzech składników: TiO_2 , P_2O_5 i SO_3 , na krótkie omówienie zasługuje jedynie ostatni. Ilości SO_3 w popiołach przedstawiają zawartości całkowitej siarki występującej w węglach, tzn. pochodzącej z siarki organicznej, siarczanów i siarczków. Zawartości SO_3 w analizowanych popiołach wahają się w szerokich granicach o 0,53%÷14,45%. Ponieważ siarczany tworzą w węglach najczęściej połączenia z Ca, stąd duże ilości SO_3 w popiołach przy małej zawartości CaO wskazują na wzbogacenie próby pierwotnej (niewyprażonej) w siarczki i siarkę organiczną (elementarną).

PIERWIASTKI ŚLADOWE W POPIOŁACH WĘGLI WARSTW WAŁBRZYSKICH I BIAŁOKAMIĘŃSKICH

Wyniki analiz pierwiastków śladowych w popiołach węgla przedstawiono na diagramach (fig. 1 i 2) i uszeregowano dla poszczególnych pokładów według wzrastającej zawartości popiołu.

Jak wynika z zebranego materiału analitycznego, zawartości mikroelementów w badanych popiołach węgla kształtują się bardzo zmiennie. Zróżnicowanie zaznacza się w zależności od zawartości popiołu w próbkach pochodzących z tego samego pokładu oraz w poszczególnych pokładach reprezentujących różne warstwy i rejony zagłębia. Spośród trzynastu oznaczanych pierwiastków najwyższe zawartości przypadają na Pb i Zn, a najniższe na In. Poza sporadycznymi przypadkami nie stwierdza się podwyższonych i charakterystycznych koncentracji Ge. Zawartości Cu, Ni, Cr i V dochodzą do rzędu kilkuset ppm. Co, Mo i Ga występują najczęściej w ilościach kilkudziesięciu ppm, przy czym dwa ostatnie w ilościach mniejszych od Co. Zawartości Ag i Sn cechują na ogół wielkości rzędu jednostek ppm, chociaż spotyka się również i wyższe koncentracje.

Z wyników zawartości mikroelementów w pokładach węgla warstw wałbrzyskich i białokamięńskich na uwagę zasługują przede wszystkim te pokłady, z których dysponowano większą ilością próbek. Niemniej pojedyncze próbki z niektórych pokładów uzupełniają charakterystykę geochemiczną węgla w profilu badanych warstw.

Chociaż równolegle ze zmniejszaniem zawartości popiołu w węglu wzrasta na ogół zawartość mikroelementów, to jednak w wielu pokładach można obserwować pewne charakterystyczne koncentracje.

Zawartości pierwiastków śladowych w popiołach węgla warstw wałbrzyskich kopalni Thorez pozwalają na wydzielenie grup lub pojedynczych pokładów.

Pierwszą grupę w obrębie warstw wałbrzyskich stanowią trzy dolne pokłady (79, 78 i 77). Charakteryzują się one podwyższonymi koncentracjami Pb, Zn, Cu, Ni, a także Cr i Ag. W węglach wysokopopiołowych wymienionej grupy w stosunku do niskopopiołowych spada zawartość Pb, Zn, Cu, a wzrasta zawartość Cr. Oprócz tego w popiołach węgla pokładu 78 obserwuje się względnie wysokie zawartości In — średnio 9 ppm. Zawartości In nie można jednak odnosić do pokładów 79 i 77,

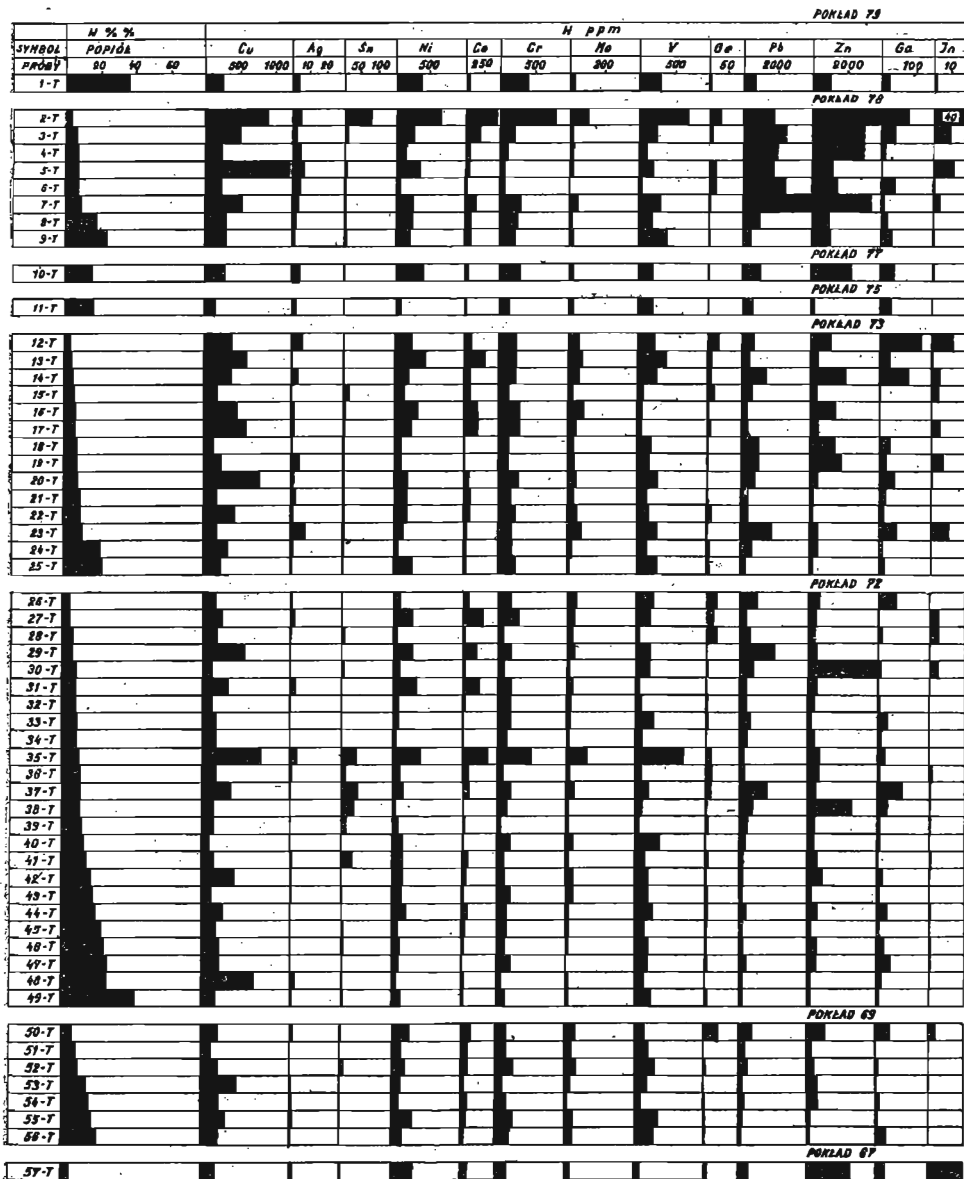


Fig. 1. Pierwiastki śladowe w popiołach węgla warstw wałbrzyskich kopalni Thorez
Trace elements in the ashes of coals from the Wałbrzych beds of the mine "Thorez"

ponieważ pierwiastek ten jest przywiązany do niskopopiołowych węgla, a w przypadku wspomnianych pokładów dysponowano jedynie pojedynczymi, wysokopopiołowymi próbkami.

KOPALNIA THOREZ - WARSTWY WAŁBRZYSKIE											POKLAD 65								
SYMBOL PRÓBK	N %			Cu		Ag	Sn		Ni	Co	Mn		V	Se	Pb	Zn	Ge	Jn	
	30	40	60	500	1000	10	20	50	100	500	250	500	100	500	50	2000	2000	100	10
58-T																			
59-T																			
60-T																			
61-T																			
62-T																			
POKLAD 64/65																			
63-T																			
64-T																			
65-T																			
66-T																			
67-T																			
68-T																			
69-T																			
POKLAD 64																			
70-T																			
71-T																			
72-T																			
73-T																			
74-T																			
POKLAD 63																			
75-T																			
76-T																			
POKLAD 61																			
77-T																			
78-T																			
79-T																			
80-T																			
81-T																			
POKLAD 60																			
82-T																			
83-T																			
POKLAD 59																			
84-T																			
POKLAD 55																			
85-T																			
POKLAD 52																			
86-T																			
KOPALNIA THOREZ - WARSTWY BIAŁOKAMIENSKIE											POKLAD 49								
87-T																			
88-T																			
KOPALNIA VICTORIA - WARSTWY WAŁBRZYSKIE											POKLAD 75								
1-V																			
POKLAD 72																			
2-V																			
3-V																			
4-V																			
5-V																			
6-V																			
POKLAD 62																			
7-V																			
8-V																			
POKLAD 61/62																			
9-V																			
POKLAD 60																			
10-V																			
11-V																			
KOPALNIA VICTORIA - WARSTWY BIAŁOKAMIENSKIE											POKLAD 50								
12-V																			
POKLAD 49																			
13-V																			
14-V																			
ODSŁONIECIA I WKOPY W OKOLICY BIAŁEGO KAMIENIA I LUBOMINKA - WARSTWY WAŁBRZYSKIE																			
1-OW																			
2-OW																			
3-OW																			
4-OW																			
5-OW																			
6-OW																			
											WARSTWY WAŁBRZYSKO - BIAŁOKAMIENSKIE								
7-OW																			
											WARSTWY - BIAŁOKAMIENSKIE								
8-OW																			
9-OW																			

Fig. 2. Pierwiastki śladowe w popiołach węgla Zagłębia Wałbrzyskiego
Trace elements in the ashes of coals from the Wałbrzych Basin

Poza wynikami zawartości pierwiastków na uwagę zasługują także wartości ich stosunków. Mimo że wartości tych ostatnich zależne są często od jakości i ilości popiołu zewnętrznego, to jednak mogą być pomocne jako wskaźniki przy paralelizacji pokładów węglowych. Bardzo zbliżone wartości stosunków uwidaczniają się w pokładach 79 i 77.

Następny badany pokład 75 z kopalni Thorez wyraźnie odbija od sąsiednich zarówno pod względem zawartości pierwiastków śladowych, jak i wartości stosunków. Z wyjątkiem Mo i Ga w próbce z tego pokładu zaznacza się spadek zawartości pozostałych mikroelementów. Pokład 75 z kopalni Victoria wykazuje natomiast znacznie wyższe koncentracje pierwiastków śladowych. Wynika więc trudność paralelizacji wymienionych pokładów na podstawie danych geochemicznych.

Kolejny pokład 73 z kopalni Thorez charakteryzuje się niską zawartością popiołu (średnia z 14 próbek wynosi 9,41% popiołu) oraz wyraźnym podkoncentrowaniem Cu (384 ppm), a także podwyższonymi ilościami Ni, Co, Cr, Mo, Pb i Zn.

Zbliżone zawartości popiołu i większości mikroelementów oraz podobne wartości stosunków obserwuje się w pokładach 72 i 69 z kopalni Thorez i w pokładzie 72 z kopalni Victoria.

Pokład 67 z kopalni Thorez mimo niskiej zawartości popiołu nie wykazuje poza Zn, Ni i In podwyższonych zawartości innych mikroelementów.

Pokłady 65, 64/65, 64 i 62 z kopalni Thorez stanowią grupę o zbliżonych i wysokich zawartościach pierwiastków śladowych z tym jednak, że najwyższe ilości przypadają na pokład 64/65, w którym zawartość popiołu spada do 6,50%. Jak wynika z danych analitycznych, pokład 62 z rejonu kopalni Victoria znacznie odbiega od wyżej wymienionej grupy pokładów z kopalni Thorez.

Nie można również paralelizować pokładu 60 z kopalni Thorez z pokładem 60 kopalni Victoria, ponieważ nawet przy podobnych zawartościach popiołu stwierdza się zarówno duże różnice w koncentracji Cu, Ni, Co, Mo i Ge, jak i w wartościach stosunków.

Z górnego poziomu warstw wałbrzyskich poddano analizie spektralnej pojedyncze próbki pochodzące z pokładów 59, 55 i 52. Obecność pierwiastków śladowych w tych pokładach maleje w kierunku warstw stropowych, przy równoczesnym wzroście zawartości popiołu. Badane popioły węgla charakteryzują się prawie identycznymi wartościami stosunku Ni : Cu.

Analizowane próbki z warstw wałbrzyskich, pochodzące z odsłoneń i wkopów okolicy Białego Kamienia i Lubominka, są reprezentowane przez łupki humusowe, tzn. zawierające powyżej 30% popiołu. W próbkach tych stwierdza się przy niższych zawartościach popiołu względnie wysokie koncentracje Sn, Ag i Ge. Pozostałe zawartości mikroelementów są zbliżone do wartości charakteryzujących środkowe lub górne pokłady warstw wałbrzyskich kopalni Thorez. Z wyjątkiem różnic w wartościach Ni : Cu i Cu : Pb nie obserwuje się dużych wahań w obrębie innych rozpatrywanych stosunków.

Pokłady węgla z warstw białokamieńskich Zagłębia Wałbrzyskiego odznaczają się na ogół wysokimi zawartościami popiołu. W badanych po-

piołach obserwuje się małe różnice w koncentracji Cu oraz niskie zawartości Ni (w granicach 30÷90 ppm) i Co (w granicach 10÷70 ppm). Ilości pozostałych pierwiastków kształtują się natomiast bardzo zmiennie i niezależnie od zawartości popiołu.

CHARAKTERYSTYKA WYSTĘPOWANIA I ZAGADNIENIE KUMULACJI Cu, Ag, Sn, Ni, Co, Cr, Mo, V, Ge, Pb, Zn, Ga i In W WĘGLACH

Istnieje wiele teorii tłumaczących procesy akumulacji pierwiastków śladowych w węglach (V. M. Goldschmidt, 1935; S. M. Katzenkow, 1952). Zasadnicze jednak zmiany w składzie jakościowym i ilościowym zarówno organicznych, jak i nieorganicznych składników węgla wiążą się przede wszystkim z cyklem procesów bio- i geochemicznych.

Mimo że znane są ogólne przesłanki wyjaśniające akumulację mikroelementów w węglach, to jednak interpretacja ich zawartości jest utrudniona wskutek zmiennej stosunku ilości popiołu zewnętrznego do popiołu wewnętrznego. Niemniej rozpatrując całkowitą zawartość popiołu w węglu i uwzględniając niektóre geochemiczne własności oznaczanych pierwiastków, a także porównując otrzymane wyniki z badaniami innych autorów, można uzyskać pewne wiadomości o genezie mikroelementów, ich powiązaniach i prawidłowościach występowania.

W celu lepszego zobrazowania stopnia kumulacji pierwiastków śladowych w popiołach węgla rozpatrywano wartości współczynników koncentracji. Za podstawę do wyliczenia współczynników koncentracji przyjęto przeciętne zawartości w skałach osadowych według A. P. Winogradowa (1962).

Charakterystyka występowania poszczególnych pierwiastków śladowych w popiołach badanych węgla przedstawia się następująco:

Miedź występuje najczęściej w ilościach rzędu kilkuset ppm. Z wyjątkiem pokładu 52 z kopalni Thorez, w którym współczynnik 0,9 określa rozproszenie Cu, w pozostałych współczynniki średnich koncentracji wykazują kilkukrotne wzbogacenie. Maksymalną zawartość Cu (1200 ppm) stwierdzono w pokładzie 78 kopalni Thorez (próbka 5-T), odpowiadającą 21-krotnemu wzbogaceniu w stosunku do przeciętnej zawartości w skałach osadowych.

Miedź spełnia ważną funkcję fizjologiczną w czasie wegetacji roślin (K. Smulikowski, 1952; A. Maksimow, 1954). Wyniki badań wielu autorów potwierdzają przywiązanie miedzi do popiołu wewnętrznego (M. U. Otte, 1953; F. Leutwein, L. J. Rösler, 1956; A. Idzikowski, 1962). Jak wykazały badania węgla Zagłębia Wałbrzyskiego, najwyższe zawartości tego pierwiastka pojawiają się w niskopopiołowych węglach. Niemniej spotyka się także podwyższone koncentracje w węglach wysokopopiołowych, z czego wynika, że miedź jest związana również z popiołem zewnętrznym. Względnie wysokie koncentracje miedzi w popiołach omawianych węgla można przypisać wtórnemu wzbogaceniu. Wskutek denudacji pierwotnych złóż permo-karbońskiej serii osadowej okolic Wałbrzycha, oraz może również miedzionośnych porfirów karbońskich i permskich w warunkach hipergenicznych, miedź uległa uruchomieniu

niu i migrując prawdopodobnie została częściowo zasorbowana przez pokłady węgla i skały im towarzyszące.

Srebro występuje przeważnie w ilościach rzędu jednostek ppm. W odniesieniu do przeciętnej zawartości w skałach osadowych współczynniki koncentracji dla średnich zawartości z poszczególnych pokładów znacznie przekraczają wartość 10-ciu, a przy maksymalnej zawartości współczynnik wzbogacenia wynosi 250 (próbka 78-T). Wyższe zawartości srebra przywiązane są głównie do niskopopiołowych węgli i dlatego pierwiastek ten można łączyć z popiołem wewnętrznym. Nie jest znana funkcja fizjologiczna srebra przy wegetacji roślin. W warunkach redukcyjnych natomiast, w procesie rozkładu i gnicia roślin, srebro może wytrącić się z krążących roztworów w postaci akantytu.

Cyn a. W badanych popiołach węgla współczynniki koncentracji cyny dla średnich z poszczególnych pokładów są na ogół mniejsze od jedności. Najczęściej spotyka się zawartości około 5 ppm. W nielicznych przypadkach koncentracje dochodzą do kilkudziesięciu ppm. Nie obserwuje się konsekwentnej zależności od zawartości popiołu i charakterystycznego współwystępowania z innymi oznaczanymi mikroelementami. Jako uprzywilejowane pod względem zawartości cyny, można wymienić jedynie próbki pochodzące z pokładu 72 kopalni Thorez i Victoria oraz niektóre próbki z warstw wałbrzyskich rejonu Lubominka i Białego Kamienia.

Nikiel i kobalt. W analizowanych popiołach węgla koncentracje niklu i kobaltu są bardzo nierównomierne. Wartości stosunku $Co : Ni$ obejmują szeroki przedział $0,06 \div 1,43$ z tym jednak, że najczęściej oscylują w pobliżu 0,5. Na ogół przy wyższych zawartościach niklu wzrasta wyraźnie ilość kobaltu i ich wzajemny stosunek przesuwa się na korzyść tego ostatniego. W wielu przypadkach wyższe zawartości niklu i kobaltu przywiązane są do popiołów charakteryzujących się podwyższonymi koncentracjami Cu, Cr, V, a także nieraz Mo i Pb. Maksymalny współczynnik wzbogacenia dla Ni wynosi 9,6, a dla Co — 22,5. Współczynniki koncentracji Co są przeważnie dwukrotnie wyższe od współczynników koncentracji Ni — w odniesieniu do przeciętnych zawartości tych pierwiastków w skałach osadowych.

F. Leutwein, H. J. Rösler (1956) i V. Bouška, V. Havlena (1959) zaliczają nikiel i kobalt do składników popiołu zewnętrznego.

W poszczególnych pokładach warstw wałbrzyskich i białokamięńskich Zagłębia Wałbrzyskiego stwierdza się podwyższone zawartości niklu i kobaltu raczej w niskopopiołowych węglach. Należy więc sądzić, iż omawiane pierwiastki w badanych węglach wchodzi głównie w skład popiołu wewnętrznego. Pierwiastki te prawdopodobnie nagromadzały się pod wpływem czynników biogeochemicznych oraz w wyniku chemisorpcyjnych i redukcyjnych własności węgla (A. Idzikowski, 1962).

Chrom i wanad w badanych popiołach węgla, z wyjątkiem kilkunastu próbek, występują w mniej więcej podobnych ilościach i stąd wartości stosunku $V : Cr$ najczęściej kształtują się w przedziale $0,7 \div 1,5$. Mimo że najwyższe koncentracje tych pierwiastków przypadają na niskopopiołowe węgle, to jednak w większości przypadków nie obserwuje się wyraźnej zależności ich występowania od zawartości popiołu. Maksymalne zawartości Cr i V dochodzą do 800 ppm. Współczynniki koncen-

tracji średnich zawartości z poszczególnych pokładów są zawarte dla Cr w granicach $0,8 \div 4,4$, a dla V $0,2 \div 2,9$. Natomiast maksymalne współczynniki wzbogacenia wynoszą dla Cr — 8, a dla V — 6,1.

Chrom tworzy na ogół związki trudno rozpuszczalne i dlatego jego nagromadzenie w pokładach węgla łączy się przede wszystkim z popiołem zewnętrznym. Wanad natomiast, ze względu na jego znane koncentracje biochemiczne, zalicza się do składników popiołu wewnętrznego.

Molibden występuje przeważnie w ilościach kilkudziesięciu ppm, a maksymalna zawartość wynosi 310 ppm (próbka 63-T). Najniższe zawartości obserwuje się w górnych pokładach warstw wałbrzyskich i w pokładach warstw białokamięskich. Pierwiastek ten podobnie jak Ag, Pb i Zn charakteryzuje się bardzo wysokimi współczynnikami wzbogacenia. Współczynniki koncentracji Mo dla średnich zawartości w poszczególnych pokładach kształtują się w granicach $2 \div 47$, a przy maksymalnej zawartości (310 ppm) dochodzi do 155-krotnego wzbogacenia. Niewątpliwie tak wysokie koncentracje molibdenu, jak i często pojawiające się większe jego ilości w niskopopiołowych węglach należy przypisać procesom biogeochemicznej kumulacji i chemisorpcyjnym własnościom substancji węglistej. Chociaż nie wyklucza się udziału tego pierwiastka w popiele zewnętrznym, to jednak jego zasadnicze ilości wiążą się głównie z popiołem wewnętrznym.

German. Z danych przedstawionych w licznej literaturze wynika, iż w popiołach węgla spotyka się nieraz bardzo wysokie zawartości germanu, dochodzące nawet do kilku procent (T. Stadnichenko i inni, 1953). Węgłe o podwyższonych koncentracjach germanu nabierają znaczenia gospodarczego jako źródło cennego surowca, którego zapotrzebowanie stale wzrasta.

Badane węgle Zagłębia Wałbrzyskiego charakteryzują się stosunkowo niskimi zawartościami germanu. Ilość germanu w oznaczonych popiołach osiąga maksymalnie tylko 100 ppm (próbka 1-OW). Przeciętne zawartości dla poszczególnych pokładów kształtują się najczęściej w granicach od kilku do kilkunastu ppm. Na ogół obserwuje się wyższe ilości w węglach niskopopiołowych, co zgodne jest z ogólnie przyjętym przywiązaniem germanu do popiołu wewnętrznego. W wielu wypadkach wyższe koncentracje tego pierwiastka przypadają na węgle, w których stwierdza się wzbogacenie w Pb, a czasem i w Zn. Podobne fakty współwystępowania wymienionych pierwiastków zostały zaobserwowane przez J. H. Havley'a (1955) i A. Idzikowskiego (1962).

Ołów i cynk. W popiołach badanych węgla zaznacza się wyraźne wzbogacenie w ołów i cynk. Pb jak Zn występują w ilościach od < 200 do 4000 ppm. Najwyższe zawartości tych pierwiastków spotyka się głównie w niskopopiołowych węglach. Znaczne ich zawartości pojawiają się także w wysokopopiołowych węglach. Można więc wnioskować, iż wspomniane mikroelementy są zarówno składnikami popiołu wewnętrznego, jak i zewnętrznego. Współczynniki koncentracji średnich zawartości z poszczególnych pokładów są zawarte dla Pb w granicach $7,5 \div 100$, a dla Zn $2 \div 50$. Natomiast maksymalne współczynniki wzbogacenia wynoszą dla Pb — 200, a dla Zn — 50. Najniższe zawartości tych pierwiastków

stwierdza się w górnych pokładach warstw wałbrzyskich i w pokładach warstw białokamięńskich.

Mimo że Pb, a szczególnie Zn mogą być przyswajalne przez rośliny nieraz w znacznych ilościach, to jednak tak wysokich zawartości, jakie stwierdzono w popiołach węgla Zagłębia Wałbrzyskiego, nie można wiązać wyłącznie z akumulacją przez florę karbońską. Należy więc wnioskować, iż nagromadzenia Pb i Zn w węglach powstały w wyniku procesów syngenetycznych z biogenetyczną i diagenetyczną fazą formowania pokładów, jak i wskutek późniejszych procesów epigenetycznego okruszczenia formacji węglowych i skał sąsiadujących. Tym samym złożonym procesom można również przypisać wysokie koncentracje Ag, Mo i Cu.

Ga i In d. Ga występuje w ilościach od kilku do kilkunastu ppm, czyli w granicach zawartości spotykanych w skałach osadowych. Pierwiastek ten, jako stale stowarzyszony z glinem, zalicza się przede wszystkim do popiołu zewnętrznego.

In d. występuje najczęściej w ilości 1 ppm lub poniżej. Podwyższone koncentracje stwierdzono w niskopopiołowych węglach, i to głównie w dolnych i środkowych pokładach warstw wałbrzyskich. Maksymalne nagromadzenie przypada na próbkę 2-T, przy zawartości 4% popiołu. Pierwiastek ten jest przywiązany do popiołu wewnętrznego.

WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, iż oznaczenia K_2O i wartości stosunku $Na_2O : K_2O$ różnicują pokłady warstw wałbrzyskich od białokamięńskich. Wartość stosunku dla pokładów warstw wałbrzyskich wynosi $\sim 0,40$, a dla białokamięńskich $\sim 0,14$.

W badanych popiołach węgla zawartości pierwiastków śladowych kształtują się bardzo zmiennie. Zróżnicowanie zaznacza się w zależności od zawartości popiołu w próbkach pochodzących z tego samego pokładu, oraz w poszczególnych pokładach reprezentujących różne warstwy i rejony zagłębia. Spośród trzynastu oznaczonych pierwiastków Pb i Zn wykazują najwyższe zawartości, a In najniższe. Poza sporadycznymi przypadkami nie stwierdzono podwyższonych i interesujących koncentracji Ge. W stosunku do przeciętnych zawartości w skałach osadowych średnie wartości współczynników koncentracji oznaczanych pierwiastków przedstawiają się następująco: Pb — 35,0; Ag — 26,6; Mo — 16,6; Zn — 11,2; Cu — 5,0; Ge — 4,3; Co — 3,8; Cr — 2,2; Ni — 2,0; V — 1,5; Ga — 1,1; Sn — 0,9.

Niewysokie podkoncentrowania niektórych pierwiastków śladowych w węglach przypisuje się na ogół akumulacji przez florę karbońską. Stwierdzone jednak znaczne wzbogacenie w Pb, Ag, Mo, Zn, a także i Cu, niezależnie od pośrednich procesów biogeochemicznych i od chemisorbcyjnych własności węgla, ogólnie należy wiązać zarówno z procesami syngenetycznymi, jak i z epigenetycznym okruszczeniem formacji węglowych i skał sąsiadujących.

Jak wykazały badania, charakterystyczne koncentracje zespołu pierwiastków śladowych oraz wzajemne stosunki niektórych z nich, przy równoczesnym uwzględnieniu zmiennych zawartości popiołu, mogą sta-

nowić punkt wyjściowy dla geochemicznej paralelizacji pokładów lub wydzieleni grup pokładów. W celu ściślejszego ustalenia geochemicznych wskaźników dla korelacji pokładów węgla prowadzone są na terenie Zagłębia Wałbrzyskiego dalsze prace opierające się na większej ilości spostrzeżeń.

Zakład Geochemii I.G.
Nadesłano dnia 12 grudnia 1963 r.

PIŚMIENNICTWO

- BABKO A. K., PILIPIENKO A. T. (1955) — Analiza kolorymetryczna. Państw. Wyd. Tech. Warszawa.
- BOUŠKA V., HAVLENA V. (1959) — Sloje dolu Jan Šverma (Lampertice u Žacléře) a geochemický výzkum jejich stopových prvků. Rozpr. Českoslov. Akad. Věd., Rada mat. přírod. věd., 69, nr 3, p. 1—64. Praha.
- GOLDSCHMIDT V. M. (1930) — Über das Vorkomen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlen-Produkten. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen.
- GOLDSCHMIDT V. M. (1935) — Rare elements in coal ashes. Industrial and Engin. Chemistry, 27, p. 1100—1102.
- GROCHOLSKI A. (1962) — Wulkanity niekiedy wałbrzyskiej w świetle badań strukturalnych. Arch. Inst. Geol. (maszynopis pracy doktorskiej). Warszawa.
- HAVLEY J. E. (1955) — Germanium content of some Nova Scotian Coals. Econ. Geol., 50, p. 517—532. London.
- IDZIKOWSKI A. (1962) — O występowaniu niektórych mikroelementów w węglach kamiennych warstw rudzkich i siodłowych na Górnym Śląsku. Arch. miner., 23, nr 2 (1959), p. 271—351. Warszawa.
- KАТЧЕНКОВ С. М. (1952) — О некоторых общих закономерностях накоплений минеральных элементов в нефти и каменном угле. Докл. Акад. Наук. СССР, 86, № 4, стр. 805—808. Москва.
- KUHL J., ZIÓŁKOWSKI J. (1954) — Pierwiastki rzadkie w górnośląskim węglu. Prz. gór., 10, nr 1. Katowice.
- KUHL J. (1957a) — Materiały pokonferencyjne na temat: Geologia w służbie górnictwa węglowego. Pierwiastki śladowe. Stow. Nauk. Techn. Inż. i Tech. Górn. (maszynopis). Katowice.
- KUHL J. (1957b) — Surowce mineralne towarzyszące złożom węgla i ich wykorzystanie. Prz. geol., 5, p. 248—255, nr 6. Warszawa.
- LEUTWEIN F., RÖSLER H. J. (1956) — Geochemische Untersuchungen an paläozoischen und mesozoischen Kohlen Mittel- und Ostdeutschlands. Freiberg. Forschung., 19. Berlin.
- MAKSYMOW A. (1954) — Mikroelementy i ich znaczenie w życiu organizmów. P.W.R.i.L. Warszawa.
- NIELUBOWICZ B., WRÓBLEWSKI T. (1963) — Przyczynek do poznania okruszczenia uranowego w węglach warstw radwanickich na Dolnym Śląsku. Kwart. geol., 7, p. 114—130, nr 1. Warszawa.
- OTTE M. V. (1953) — Spurenelemente in einigen deutschen Steinkohlen. Chemie d. Erde, 16, p. 239—294. Jena.

- PENDIAS H (w druku) — Profile geochemiczne w okolicy Radzimowic na Dolnym Śląsku.
- PETRASCHECK W. E. (1943) — Zur Alterbestimmung des varistischen Vulkanismus in Schlesien. Z. deutsch. Geol. Ges., 90. Berlin.
- ROGA B., WNEKOWSKA L., IHNATOWICZ A. (1955) — Chemia węgla. Państw. Wyd. Techn. Warszawa.
- SANDELL E. B. (1949) — Colorimetric determination of traces of metals. New York.
- SMULIKOWSKI K. (1952) — Geochemia. Pr. specj. Państw. Inst. Geol., 1. Warszawa.
- STADNICHENKO T., MURATA K. J., ZOBOVIC P., HAUFSCHEMIDT E. L. (1953) — Concentration of germanium in the ash of American coals, a progress. U. S. Geol. Survey Circ., nr 272.
- SUCHODOLSKI Z. (1957) — Warunki geologiczne występowania dwutlenku węgla w Wałbrzyskim Rejonie Węglowym. Główn. Inst. Gór., Komunikat 181. Katowice.
- TEISSEYRE H., SMULIKOWSKI K., OBERC J. (1957) — Regionalna geologia Polski, 3, z. 1. — Sudety. Pol. Tow. Geol. Kraków.
- WIDAWSKA J., WINNICKI J. (1958) — German w pokładach węgla Zagłębia Górnośląskiego. Główn. Inst. Gór., Komunikat nr 3. Katowice.
- ВИНОГРАДОВ А. Л. (1962) — Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры. Геохимия № 7, с. 555—571. Москва.

Хенрик ПЕНДИАС

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕЙ ИЗ ВАЛБЖИХСКИХ И БИАЛОКАМЕНСКИХ СЛОЕВ ВАЛБЖИХСКОГО БАСЕЙНА

Резюме

Геохимическое исследование углей из валбжихских и биалокаменных слоев Валбжихского бассейна основаны на результатах полных химических анализов золы углей и содержания рассеянных элементов (Cu, Ag, Sn, Ni, Co, Cr, Mo, V, Pb, Zn, Ge, Ga, In).

В исследованной золе углей константирована очень большая изменчивость как в распространении основных компонентов, так и рассеянных элементов. По результатам определения содержания K_2O и значению соотношения $Na_2O : K_2O$ были получены показатели, отличающие угольные пласты валбжихских слоев от угольных пластов биалокаменных слоев. На основании характерных концентраций некоторых рассеянных элементов были коррелированы угольные пласты или выделены группы пластов.

Кроме V, Ga и Sn коэффициенты концентраций остальных рассеянных элементов в исследованных золах углей характеризовались чаще всего повышенным значением в несколько раз по сравнению со средним содержанием их в осадочных породах. По значению коэффициентов концентраций элементы были приведены в следующий порядок:

Pb) Ag) Mo) Zn) Cu) Ge) Co) Cr) Ni) V) Ga) Sn.

Henryk PENDIAS

**GEOCHEMICAL INVESTIGATIONS OF COALS FROM SEAMS OF
THE WAŁBRZYCH AND BIAŁY KAMIEŃ BEDS IN THE WAŁBRZYCH BASIN**

S u m m a r y

The geochemical investigations of coals from the Wałbrzych and the Biały Kamień beds of the Wałbrzych basin were based on the results of complete chemical analyses of coal ashes and on the contents of trace elements such as Cu, Ag, Sn, Ni, Co, Cr, Mo, V, Pb, Zn, Ge, Ga and In.

In the coal ashes investigated, a great changes were stated both in occurrences of main components and of trace elements. From the results of K_2O determinations and from the value of $Na_2O:K_2O$ ratio, the coefficients have been obtained, differencing the Wałbrzych seams from the Biały Kamień ones. On the basis of the characteristic concentrations of some trace elements the coal seams were parallelized, or groups of coal seams were distinguished.

With the exception of V, Ga and Sn, the concentration coefficients of remaining trace elements have shown a multiple increase of these latter in the coal ashes studied, in relation to their average contents in the sedimentary rocks. According to the values of concentration coefficients, the elements have been arranged in a following succession:

$Pb > Ag > Mo > Zn > Cu > Ge > Co > Cr > Ni > V > Ga > Sn$.