

Jan KUHL

## Chemiczno-mineralna budowa nieorganicznej substancji mineralnej w węglu kamiennym

Część I: Badanie nieorganicznej substancji mineralnej w węglu koksującym

### WSTĘP

W poprzedniej swej pracy (J. Kuhl, 1959, 1960) autor zajmował się nieorganiczną substancją mineralną w węglu brunatnym z Konina. Przedmiotem rozważań w niniejszym artykule jest substancja mineralna występująca w węglach kamiennych. Wybór autora padł na ortokoksowe węgle (typ 35 według B. Rogi) z kopalni 1 Maj (dawniej Mszana) w Rybnickim Okręgu Węglowym.

Próbki węgla do badań pobrano z 2 pokładów — z pokładu 12 A (626?) i pokładu 14 (628?). Podstawą wyboru był odmienny, stwierdzony mikroskopowo skład mineralny popiołów węglowych z wymienionych pokładów. W popiele z węgla pokładu 12 A stwierdzono jako składniki główne minerały ilaste, w popiele zaś z węgla pokładu 14 dominowały węglany.

### CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA POKŁADÓW 12 A i 14

Pokład 12 A. Grubość tego pokładu wynosi 61÷118 cm, przeciętnie około 85 cm. Budowa pokładu nie jest pod względem petrograficznym jednolita. Można wydzielić w nim trzy warstwy. Górna warstwa zbudowana jest z węgla wityrtowo-klarytowego i duroklarytowego, środkowa z węgla wityrtowego, przyspagowa zaś z węgla klarytowo-wityrtowego i duroklarytowego.

Skład maceralkowy (mineralny) próbki bruzdowej z opisywanego pokładu jest następujący (w proc. obj.):<sup>1</sup>

Wityrynit	65
Egzynit	4,7
Inertynit	13
Składniki płonne	17,2
Razem	99,9

<sup>1</sup> Dane zaczerpnięto z dokumentacji w G.I.G. wykonanej przez K. Olszewską i C. Magnes w 1959 r.

Zawartość popiołu w pokładzie — 11,96%. Pod względem technologicznym opisywany węgiel należy do węgla ortokokscowych (typ 35).

Pokład 14. Grubość pokładu wynosi przeciętnie 60÷64 cm. Pod względem petrograficznym wyróżnia się w tym pokładzie trzy warstwy. Górną warstwę tworzy węgiel duroklarytowy z mikropasemkami wityrytu i durytu, środkową — węgiel klarytowo-wityrytowo-duroklarytowy, przyspagową zaś — węgiel wityrytowo-klarytowy.

Skład maceralowy próbki bruzdowej z pokładu 14 jest następujący (w proc.):

Wityrynit	70,4
Egzynit	10
Inertynit	15
Składniki płonne	14,3
<hr/>	
Razem	99,7

Zawartość popiołu 9,27%. Pod względem technologicznym ze względu na zawartość części lotnych (30,81%) badany węgiel należy do nietypowych węgla ortokokscowych (czyli nietypowy 35).

## METODY PRACY

a. Pobieranie próbek. Do badań pobrano z wyżej opisywanych pokładów próbki bruzdowe. Z pokładu 12 A wzięto 4 próbki, z pokładu 14 — 3 próbki. Odległość miejsc pobrania próbek uzależniona była od warunków górniczych, udostępnienie bowiem obydwu pokładów było niejednakowe, gdyż kopalnia znajduje się jeszcze w budowie. Przeważnie pobierano próbki w odległości 300 do 500 m.

Pobrane próbki bruzdowe z jednego pokładu łączono i uśredniano. Po uśrednieniu jedną część próbki przeznaczano do badań mikroskopowych (na tzw. szlify ziarnowe, do badań w świetle odbitym), drugą część natomiast do badań chemicznych.

b. Przygotowanie popiołów. Tak jak przy badaniach nieorganicznej substancji mineralnej w węglach brunatnych (J. Kuhl, 1959), podobnie i obecnie postanowiono rozpocząć te badania od popiołów.

W celu otrzymania popiołów spalano węgiel w temperaturze 350÷400°C, a więc o około 150°C niższej niż węgle brunatne. Spalanie trwa znacznie dłużej, ale za to minerały wchodzące w budowę popiołów zachowują się w znacznie lepszym stanie niż w popiołach otrzymanych przez spalanie węgla w wyższych temperaturach.

## BADANIA MIKROSKOPOWE POPIOŁÓW

Popiół z węgla pokładu 12 A. Badany pod mikroskopem popiół z węgla pokładu 12 A wykazuje przede wszystkim dużą zawartość minerałów ilastych. Minerale te podzielić można na trzy grupy.

Pierwszą grupę stanowią minerały o budowie pasemkowato-włóknistej (tabl. I, fig. 3) i współczynnikach załamania 1,54÷1,58. Grupa ta jest najliczniejsza. Uważam ją za grupę *montmorylonitu* lub *metamontmorylonitu*.

Drugą grupę tworzą minerały prawie izotropowe, o budowie spłśnio-nej, o współczynnikach załamania  $1,50 \div 1,55$  (tabl. I, fig. 4). Minerale te odpowiadają swą budową i współczynnikami załamania *haloizytowi* lub *metahaloizytowi* oraz *alofanitowi*.

Trzecią grupę (najmniej liczną) stanowią minerały o budowie bardzo drobnoułuseczkowatej, o średnim współczynniku załamania  $1,56$  i dwój-łomności zliżonej do dwójłomności ortoklaz. Minerale te uważa autor za *kaolinit*.

Różnorodny skład minerałów ilastych potwierdza termodiagram (fig. 1), na którym widać dwa efekty endotermiczne przy temperaturze około  $500^\circ\text{C}$  (dla haloizytu lub alofanitu) i około  $730^\circ\text{C}$  (dla montmorylonitu).

Kwarc występuje w badanych popiołach dosyć często. Przeważnie widzi się go w ziarnach wielkości  $0,02 \div 0,06$  mm o pokrojach sztyletowatych (tabl. I, fig. 5), często o krawędziach ponadgryzanych (tabl. I, fig. 6), przypominający kwarc pirogeniczny. Bardzo świeży jego wygląd, pokrój ziarn, prawie równe balsamowi kanadyjskiemu współczynniki załamania, niska, odpowiadająca chalcedonowi dwój-łomność przemawiają za tym, że jest to kwarc *autigeniczny* (wtórny), jakkolwiek nie można z przekonaniem twierdzić, że przynajmniej niektóre osobniki są kwarcem *pirogenicznym*. Pewne poparcie dla tego twierdzenia może

stanowić zauważona w popiele obecność bezbarwnych, o budowie kulistej, wielkości około  $0,05$  mm ciał, które między nikolami skrzyżowanymi wykazują charakterystyczne krzyże interferencyjne (tabl. I, fig. 7). Dwój-łomność tych ciał odpowiada prawie chalcedonowi, a ich współczynnik załamania jest prawie równy  $1,48$ . C. S. Ross i R. L. Smith (1955) uważają takie ciała za uwodnione szkliwo wulkaniczne.

Z innych minerałów zachowanych w stanie oznaczalnym należy wymienić biotyt (wprawdzie często schlorytyzowany, lecz zachowujący jeszcze na licznych egzemplarzach charakterystyczny pleochroizm), następnie ortoklaz, muskowit, anhydryt, kalcyt, halit.

Z minerałów rudnych stwierdzono: hematyt, magnetyt oraz częściowo rozłożony piryt.

Charakterystyczny dla badanego popiołu jest minerał, który w świetle przechodzącym ma barwę żółtawobrunatną, o wydłużonej słupkowej budowie, wielkości ziarn do  $0,1$  mm i średnim współczynniku załamania około  $1,62$ . Między nikolami skrzyżowanymi widzimy, że minerał ten zbudowany jest z szeregu owalnych lub kulistych indywiduów, wykazujących ruchome krzyże interferencyjne (tabl. I, fig. 8 i tabl. II, fig. 9, 10, 11). Charakter optyczny tego minerału jest ujemny.

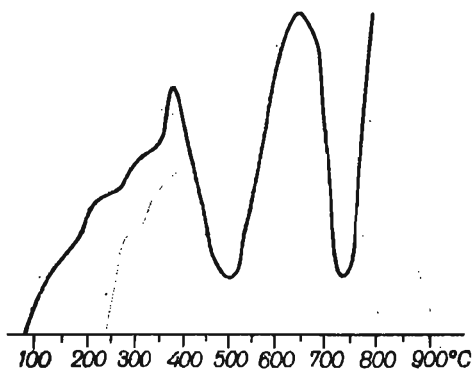


Fig. 1. Termodiagram mineralów ilastych z pokładu 12A

Thermodiagram of clayey minerals from seam 12A

Ze względu na budowę krystalograficzną przypominającą apatyt, współczynniki załamania i charakter optyczny autor uważa ten minerał za bliżej nieokreślony fosforan wapniowy i nazywa go w pracy „fosforytem”. Minerał ten jest rozpuszczalny w gorącym 20% HCl.

Popiół z węgla pokładu 14. Skład mineralny popiołu z węgla pokładu 14 jest zasadniczo odmienny od składu popiołu z pokładu 12A. Dominują w tym popiele przede wszystkim węglany. Identyfikacja tych minerałów nie jest łatwa. Niewątpliwie najczęstszy wśród tych minerałów jest kalcyt, występujący w charakterystycznych romboedrach (tabl. II, fig. 12), przy czym niektóre osobniki wykazują wielokrotne zbliźniczenie (tabl. II, fig. 13). Występują jednak wśród tych minerałów węglanowych także osobniki o budowie słupkowej, wykazujące raczej symetrię rombowa, jak to widać na figurze 14 (tabl. II). Osobniki te wykazują również wielokrotne smugi bliźniacze. Autor przyjmuje, że opisywane kryształy o budowie rombowej są *aragonitem*. Obecność w węglu roztworów magnezowych ułatwia krystalizację tego minerału.

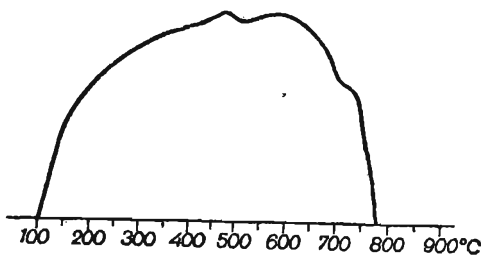


Fig. 2. Termodiagram mineralów ilastych z pokładu 14

Thermodiagram of clayey minerals from seam 14

(wykształcony podobnie jak w popiele z węgla pokładu 12A), gips i anhydryt.

Z minerałów rudnych stwierdzono hematyt, magnetyt i śladowo piryt.

Poza wymienionymi minerałami występują w popiołach minerały, których oznaczenie mikroskopowe jest niemożliwe. Minerały te, otrzymane z przeliczenia fazowych analiz chemicznych, podane są na tabeli 1.

## BADANIA CHEMICZNE

Analizy chemiczne popiołów wykonano klasycznymi metodami, stosowanymi w chemii glinokrzemianów. Cbok analiz ryczałtowych wykonano także analizy fazowe, w celu dokładniejszego poznania nie tylko składu chemicznego, lecz także i mineralnego badanych popiołów.

Podane niżej analizy nr I i nr II przedstawiają ryczałtowy skład chemiczny popiołów z węgla pokładu 12A i 14. Na tabeli 1 przedstawiono wyniki analiz fazowych.

Przedstawiony na tabeli 2 ilościowy skład mineralny popiołów węglanowych z pokładu 12A i 14 najlepiej ilustruje zachodzące w nich różnice.

Składniki	Analiza nr I (popiół z węgla pokładu 12 A)		Analiza nr II (popiół z węgla pokładu 14)	
	% wag.	Stosunki mole- kularne x 10 000	% wag.	Stosunki mole- kularne x 10 000
SiO <sub>2</sub>	45,50	7542	14,58	2427
TiO <sub>2</sub>	0,56	70	0,36	45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,80	2233	8,29	813
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,92	64	1,69	119
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,82	740	14,47	906
FeO	0,56	77	1,44	204
MnO	—	—	0,30	42
NiO	—	—	ślady	—
MgO	2,39	592	2,55	632
CaO	2,46	433	30,10	5367
Na	0,19	82	0,19	82
Na <sub>2</sub> O	3,06	490	0,62	100
K	0,22	56	0,15	38
K <sub>2</sub> O	2,55	270	0,25	26
S	0,35	109	0,14	43
SO <sub>3</sub>	1,74	217	6,08	759
CO <sub>2</sub>	0,27	61	17,99	4087
Cl	0,50	141	0,41	227
H <sub>2</sub> O	4,25	2361	0,42	118
Razem	100,14	15 538	100,03	16 035

W popiołach z pokładu 14 stwierdzono większą zawartość rozpuszczalnych w wodzie minerałów, przede wszystkim CaSO<sub>4</sub>, który najprawdopodobniej występuje w węglu w postaci gipsu. Obok rozpuszczalnego w wodzie CaSO<sub>4</sub> istnieją w tych popiołach duże ilości CaCO<sub>3</sub> i MgCO<sub>3</sub> oraz Ca(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, które powstały najprawdopodobniej z trudniej rozpuszczalnych huminianów wapniowych.

Natomiast w popiołach z pokładu 12A dominują minerały ilaste, stanowiące w nich prawie 2/3 wszystkich składników. Znaczna jest w nich też zawartość biotyту lub chlorytu.

Występujące ilościowe różnice między innymi podanymi w tabeli 2 minerałami są nieznaczne.

### BADANIE NIEORGANICZNEJ SUBSTANCJI MINERALNEJ

W celu zrekonstruowania nieorganicznej substancji mineralnej zawartej w badanych węglach autor stosował metodę opisaną w drugiej części pracy (J. Kuhl, 1960). Bezpośrednio w węglu, a raczej w pozostałości po spaleniu substancji palnej oznaczono SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S. Otrzymane wyniki przeliczono do 100, mnożąc je przez odpowiedni, właściwy dla danego pokładu mnożnik, aby otrzymać pełny obraz niepalnej substancji w węglu (popiołu). Mnożnik taki dla węgla z pokładu 12A, o po-

Tabela 1

## Analizy fazowe

Składniki	Popiół z pokładu 12 A						Popiół z pokładu 14					
	części rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O		części rozpuszczalne w 10% HCl		części rozpuszczalne w 20% HCl		części rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O		części rozpuszczalne w 10% HCl		części rozpuszczalne w 20% HCl	
	% wag.	stosunki molekularne x 10 000	% wag.	stosunki molekularne x 10 000	% wag.	stosunki molekularne x 10 000	% wag.	stosunki molekularne x 10 000	% wag.	stosunki molekularne x 10 000	% wag.	stosunki molekularne x 10 000
SiO <sub>2</sub>	0,10	16	0,27	44	0,37	61	0,22	36	0,25	41	0,32	52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,48	47	22,05	2162	22,30	2186	0,11	10	8,05	789	8,17	801
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0,46	32	0,72	50	—	—	1,39	97	1,47	103
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,27	16	11,38	712	11,80	738	0,24	15	14,78	925	15,68	981
MgO	0,32	79	1,52	377	1,64	406	0,36	89	1,38	342	1,61	399
CaO	0,38	67	1,55	276	1,75	310	3,62	645	26,00	4654	26,30	4689
Na	0,19	82	—	—	—	—	0,19	82	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	1,40	225	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	0,22	56	—	—	—	—	0,15	38	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	1,15	122	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	0,27	61	—	—	—	—	17,99	4087	17,99	4087
SO <sub>3</sub>	0,94	117	1,16	133	1,74	216	4,75	595	5,36	669	6,00	749
Cl	0,50	141	—	—	—	—	0,42	118	—	—	—	—
Razem	5,95	—	38,66	—	40,32	—	10,06	—	75,20	—	77,54	—

Na podstawie wyników badań mikroskopowych oraz chemicznych analiz fazowych autor obliczył skład mineralny badanych popiołów, przedstawiony na tabeli 2.

Tabela 2

Skład mineralny popiołów w % obj.

Pokład 12A			Pokład 14		
minerały rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	minerały rozpuszczalne w 10 i 20% HCl	minerały nierozpuszczalne w HCl	minerały rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	minerały rozpuszczalne w 10 i 20% HCl	minerały nierozpuszczalne w HCl
NaCl 1,1	CaSO <sub>4</sub> 1,4	Biotyt (chloryt) 7,7	NaCl 1,0	CaSO <sub>4</sub> 2,0	Biotyt (chloryt) 2,1
Na <sub>2</sub> O(h)* 1,4	CaCO <sub>3</sub> 0,8	Muskowit 0,5	Na <sub>2</sub> O(h) —	CaCO <sub>3</sub> 45,9	Muskowit —
KCl 0,7	MgSO <sub>4</sub> 1,4	Ortoklaz 1,0	KCl 0,5	MgCO <sub>3</sub> 4,9	Ortoklaz —
K <sub>2</sub> O(h) 0,8	Fosforyt? 1,3	Piryt 0,8	K <sub>2</sub> O(h) —	MgSO <sub>4</sub> —	Piryt 0,3
CaSO <sub>4</sub> 0,3	Minerały ilaste 69,1	Apatyt 0,3	CaSO <sub>4</sub> 6,1	Ca(OH) <sub>2</sub> 4,1 (portlandyt)	Apatyt 0,4
CaO(h) 0,3	Magnezyt 1,5	Kwarc 4,3	CaO(h) 0,9	Fosforyt? 2,5	Kwarc 4,1
FeSO <sub>4</sub> 0,2	Hematyt 3,9		FeSO <sub>4</sub> 0,2	Minerały ilaste 16,4	
MgSO <sub>4</sub> 1,0	Opal 0,2		MgSO <sub>4</sub> 1,1	Magnezyt 2,7	
Żel krzemionkowo-glinkowy 0,4			Żel krzemionkowo-glinkowy 0,3	Hematyt 4,3	
				Opal 0,2	
Razem 6,2	79,6	14,6	10,1	83,0	6,9

\* \* \* huminianowy

pielności 11,96%, wynosi 8,36, dla pokładu 14 zaś, o popielności 9,27%, wynosi 10,78.

Należało też zbadać, czy w koksujących węglach kamiennych istnieją, podobnie jak w węglach brunatnych, rozpuszczalne w H<sub>2</sub>O i HCl związki mineralne.

Na podstawie ilościowych oznaczeń występujących w badanych węglach składników rozpuszczalnych w H<sub>2</sub>O i HCl oraz zasadniczych składników, jak SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S, występujących w pozostałości po spaleniu węgla, autor przystąpił do rekonstrukcji nieorganicznej substancji mineralnej w celu przedstawienia jej w takiej postaci, w jakiej ona najprawdopodobniej występuje w węglu. Dla ścisłości należy nadmienić, że niektóre składniki, których nie oznaczono w węglu, jak np. TiO<sub>2</sub>, MnO, nierozpuszczalne w HCl CaO i MgO, przyjęto z analiz popiołów.

Tabela 3

Wyniki trawienia wodą 10% HCl badanych węgli oraz wyniki oznaczeń SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i S w pozostałości po spaleniu substancji palnej

Składniki	Pokład 12 A, mnożnik 8,36								Pokład 14, mnożnik 10,78							
	wyciąg wodny z węgla		wyciąg wodny po przeliczeniu na popiół		wyciąg w 10% HCl		wyciąg w 1% HCl po przeliczeniu na popiół		wyciąg wodny z węgla		wyciąg wodny po przeliczeniu na popiół		wyciąg w 10% HCl		wyciąg w 10% HCl po przeliczeniu na popiół	
	% wag.	stos. molek.	% wag.	stos. molek.	% wag.	stos. molek.	% wag.	stos. molek.	% wag.	stos. molek.	% wag.	stos. molek.	% wag.	stos. molek.	% wag.	stos. molek.
SiO <sub>2</sub>	0,01	1	0,08	13	0,02	3	0,17	28	0,05	8	0,53	88	0,02	3	0,22	36
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	5	0,50	48	1,20	117	10,03	983	0,08	7	0,86	84	0,80	78	8,62	845
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	0,08	5	0,66	46	—	—	—	—	0,07	4	0,75	53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	1	0,25	15	0,71	44	5,93	371	0,17	10	1,83	114	0,55	34	5,92	370
MgO	0,03	7	0,25	62	0,16	39	1,33	329	0,08	19	0,84	208	0,15	37	1,51	376
CaO	0,04	7	0,33	58	0,19	33	1,58	281	0,57	101	6,14	1094	2,15	383	23,17	4131
Na	0,16	69	1,33	578	—	—	—	—	0,10	43	1,07	469	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	0,08	12	0,66	106	—	—	—	—	0,12	19	1,29	208	—	—	—	—
K	0,13	33	1,08	276	—	—	—	—	0,06	15	0,64	163	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,07	7	0,58	61	—	—	—	—	0,05	5	0,53	56	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,18	40	1,50	343	—	—	—	—	2,12	499	22,85	52 2
SO <sub>3</sub>	0,08	7	0,66	82	—	—	—	—	0,08	9	0,86	107	0,22	27	2,37	296
Cl	0,34	95	2,84	801	—	—	—	—	0,20	56	2,15	606	—	—	—	—
Razem:	1,03	—	8,56	—	2,54	—	21,20	—	1,55	—	16,74	—	6,08	—	65,41	—

Oznaczono w pozostałości po spaleniu substancji palnej:

SiO <sub>2</sub>	5,48%	po przeliczeniu na popiół:	45,81%	SiO <sub>2</sub>	1,35%	po przeliczeniu na popiół	14,55%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,80%	" " " "	23,40%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,93%	" " " "	10,02%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49%	" " " "	12,45%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,49%	" " " "	16,06%
S	1,33%	" " " "	11,11%	S	1,10%	" " " "	11,85%



Tabela 4

## Zrekonstruowany skład chemiczny nieorganicznej substancji mineralnej

Składniki	Pokład 12 A		Pokład 14	
	% wag.	stosunki molekularne	% wag.	stosunki molekularne
SiO <sub>2</sub> (1)	0,08	13	0,53	88
SiO <sub>2</sub> (2)	0,17	28	0,22	36
SiO <sub>2</sub> (3)	45,56	7585	13,80	2297
TiO <sub>2</sub> (3)	0,56	71	0,36	45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	0,50	49	0,86	84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	10,03	983	7,47	732
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	10,78	1057	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (2)	0,66	46	0,75	52
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (3)	0,26	18	0,94	66
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	0,25	15	1,83	114
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	5,93	371	5,92	370
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	6,27	392	8,31	520
MnO	—	—	0,30	42
MgO (1)	0,25	62	0,84	208
MgO (2)	1,33	329	1,51	374
MgO (3)	0,81	200	0,20	49
CaO (1)	0,33	58	6,14	1094
CaO (2)	1,58	281	23,17	4131
CaO (3)	0,55	98	0,79	140
Na (1)	1,33	578	1,07	465
Na <sub>2</sub> O (1)	0,66	106	1,29	208
Na <sub>2</sub> O (3)	1,42	229	—	—
K (1)	1,08	276	0,64	163
K <sub>2</sub> O (1)	0,58	61	0,53	56
K <sub>2</sub> O (3)	0,60	63	—	—
CO <sub>2</sub>	1,50	340	22,85	5192
SO <sub>3</sub> (1)	0,66	82	0,86	107
SO <sub>3</sub> (2)	—	—	2,37	296
S (3)	10,85	3384	10,55	3290
Cl	2,84	801	2,15	691
H <sub>2</sub> O	4,25	2361	0,40	222
Razem	111,67	19 937	116,65	21 132

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) 5,93% = Fe 4,14% = stosunek molekularny 741      Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2) = Fe 4,13% = stosunek molekularny 731  
 FeO (3) 6,27% = Fe 4,38% =      „      „      784      Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3) = Fe 6,50% =      „      „      1163

Tabela 4 przedstawia procentowe zestawienie składników chemicznych wchodzących w skład nieorganicznej substancji mineralnej w badanych węglach. Składniki rozpuszczalne w wodzie oznaczono przez (1), w HCl przez (2), nierozpuszczalne w HCl przez (3). Z porównania zawartości zrekonstruowanej nieorganicznej substancji mineralnej z popiołem danego węgla wynika, że zawartość ta jest wyższa od ilości popiołu. W węglu z pokładu 12A jest ona wyższa o około 11%, w węglu z pokładu 14 zaś

Tabela 5

Skład mineralny nieorganicznej substancji mineralnej zestawiony na podstawie tabel 4 (w % obj.)

Pokład 12 A			Pokład 14		
rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	rozpuszczalne w 10% HCl	nierozpuszczalne w HCl	rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	rozpuszczalne w 10% HCl	nierozpuszczalne w HCl
NaCl 5,8	CaCO <sub>3</sub> 1,4	Apatyt 0,4	NaCl 4,4	CaCO <sub>3</sub> 34,8	Apatyt 1,0
KCl 2,5	MgCO <sub>3</sub> 2,0	Biotyt (chloryt) 4,3	KCl 1,8	MgCO <sub>3</sub> 3,9	Biotyt (chloryt) 0,6
Na <sub>2</sub> O(h)* 0,5	Fosforyt? 0,9	Ortoklaz 0,7	Na <sub>2</sub> O(h) 1,0	CaSO <sub>4</sub> 2,8	Rutyl 0,2
K <sub>2</sub> O(h) 0,3	Opal 0,1	Muskowit 0,9	K <sub>2</sub> O(h) 0,3	Fosforyt? 1,0	Piryt 13,5
CaO(h) 0,3	Minerały ilaste (haloizyt, alofanit) 23,9	Rutyl 0,4	CaO(h) 5,2	Opal 0,2	Kwarc 3,8
MgO(h) —	Melnikowit 9,3	Minerały ilaste (montmorylonit, kaolinit) 24,0	MgO(h) 1,0	Minerały ilaste (haloizyt, montmorylonit?) 11,2	Siarka 1,1
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0,9	Razem: 37,6	Piryt 9,8	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 1,0	Hydrotroilit? 5,2	Razem: 20,2
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 2,8		Kwarc 6,8	Żel glinkowo-krzemionkowy 0,8	CO <sub>2</sub> 5,2	
Żel glinkowo-krzemionkowy 0,3		Siarka (organiczna, elementarna?) 1,7	Razem: 15,5	Razem: 64,3	
Razem: 13,4		Razem: 49,0			

\* huminianowy

o około 16%. Wyniki te pod względem sumarycznym są zgodne z wynikami, jakie podali T. Mielecki i E. Licznarski (1949), którzy do obliczenia nieorganicznej substancji mineralnej w węglu stosowali metodę kalorymetryczną Brinsmida, wykazując, że węgle Zagłębia Górnosląskiego zawierają średnio o 15% więcej wspomnianej substancji od popiołu.

Metoda Brinsmida nie pozwala jednak poznać zmian zachodzących w poszczególnych składnikach chemicznych w nieorganicznej substancji mineralnej, wskutek których zmniejsza się ich zawartość w popiele.

Na podstawie zrekonstruowanego składu chemicznego obliczono skład mineralny nieorganicznej substancji mineralnej, opierając się w poważnej mierze na wynikach badań mikroskopowych popiołów (tab. 5). Z porównania składu mineralnego nieorganicznej substancji mineralnej ze składem mineralnym popiołów otrzymujemy pełny obraz przemian, jakim ulega ta substancja przy przejściu w popiół w czasie spalania substancji organicznej.

## WYNIKI BADAŃ

### POKLAD 12 A

1. Zawartość nieorganicznej substancji mineralnej w węglu z wymienionego pokładu jest o około 11% większa od zawartości popiołu.

2. Chlorki sodu i potasu zawarte są zarówno w węglu, jak i w popiele.

3. Rozpuszczalne w wodzie siarczany magnezu i żelaza występują zarówno w węglu, jak i w popiele.

4. Występujący w popiele rozpuszczalny w wodzie siarczan wapnia powstał wskutek działania wytwarzającego się przy utlenianiu piryków  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_3$ ) na związany w węglu w postaci huminianów  $\text{CaO}$  i uwolniony z substancji organicznej w czasie jej spalania.

5. Stwierdzone w popiele rozpuszczalne w  $\text{HCl}$  siarczany wapnia i magnezu powstały z występujących w węglu węglanów, przez działanie na nie  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_3$ ).

6. Minerale ilaste stanowią główny składnik zarówno popiołów, jak i nieorganicznej substancji mineralnej. W węglu minerale te są częściowo rozpuszczalne, a częściowo nierozpuszczalne w  $\text{HCl}$ . W popiele natomiast są one wszystkie rozpuszczalne w  $\text{HCl}$ , co świadczy, że prażenie wpływa na ich rozpuszczalność.

7. Występujące w popiele magnetyt i hematyt powstały w czasie spalania węgla z melnikowitu i pirytu zawartych w węglu.

8. Istniejące w węglu siarczki żelaza występują, jak wynika z ich rozpuszczalności w  $\text{HCl}$ , nie tylko w postaci pirytu i markasytu (nierozpuszczalnych w  $\text{HCl}$ ), lecz także w postaci melnikowitu (rozpuszczalnego w  $\text{HCl}$ ).

9. Zawartość żelaza w badanym węglu jest za mała, aby związać całą siarkę w postaci siarczków, pozostaje zatem siarka wolna jako siarka organiczna lub elementarna.

#### POKLAD 14

1. Zawartość nieorganicznej substancji mineralnej w tym pokładzie jest o około 16% większa od popiołu.

2. Głównymi składnikami popiołów i nieorganicznej substancji mineralnej są węglany wapnia i magnezu, przy czym stosunek  $\text{CaO}$  do  $\text{MgO}$  wynosi 11,8 : 1.

3. Podobnie jak w pokładzie 12 A, również i w pokładzie 14 chlorki sodu i potasu występują w węglu i popiele.

4. Rozpuszczalny w wodzie siarczan żelaza występuje zarówno w węglu, jak i w popiele. Brak jest w węglu rozpuszczalnego w wodzie siarczanu magnezu.

5. Stwierdzone w popiele rozpuszczalne w wodzie siarczany wapnia i magnezu powstały z zawartych w węglu huminianów pod wpływem działania  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_3$ ).

6. Występujący w popiołach rozpuszczalny w  $\text{HCl}$   $\text{CaSO}_4$  jest pierwotny, gdyż został stwierdzony również w węglu.

7. Zawartość S w węglach pokładu 14 jest za mała, aby żelazo rozpuszczalne w  $\text{HCl}$  związać na dwusiarczek. Gdyby bowiem żelazo to związać na dwusiarczek, to nie tylko nie wystarczyłoby siarki na związanie nierozpuszczalnego w  $\text{HCl}$  żelaza na piryt, lecz musiałyby się przyjąć, że w badanych węglach brak siarki organicznej, co byłoby już bardzo mało prawdopodobne. Z tego powodu autor zdecydował się związać siarkę w hydrotroilit  $\text{FeS} + \text{aq}$ .

8. Charakterystyczne dla węgla z pokładu 14 jest stwierdzenie w nim wolnego  $\text{CC}_2$ , który musi być absorbowany przez minerale węglowe o komórkowej budowie, jaką wykazują fuzyt względnie semifuzyt, a może też i przez minerale ilaste.

## PORÓWNANIE NIEORGANICZNEJ SUBSTANCJI MINERALNEJ WĘGLA BRUNATNEGO Z SUBSTANCJĄ Z KOKSUJĄCEGO WĘGLA KAMIENNEGO

Najbardziej charakterystycznym składnikiem nieorganicznej substancji mineralnej w węglu brunatnym jest woda.

Jak wykazano w II części pracy (J. Kuhl, 1960), zrekonstruowane i dodane do siebie inne poza wodą nieorganiczne składniki nie dają w węglu brunatnym w sumie pełnych 100% i aby otrzymać tę sumę trzeba dodać do nich od kilku do kilkunastu procent wody. W koksującym węglu kamiennym zawartość wody jest, jak wiadomo, o wiele mniejsza i waha się od ułamka procentu do paru procent. Z kolei po wodzie jako ważne składniki w węglu brunatnym należy wymienić huminiany wapnia, magnezu, sodu i potasu, które w węglach kamiennych występują ubocznie.

Z innych ważniejszych nieorganicznych minerałów występujących zarówno w węglach brunatnych, jak i kamiennych, należy wymienić następujące:

- 1) chlorki sodu i potasu,
- 2) rozpuszczalne w wodzie siarczany magnezu i żelaza,
- 3) gips lub anhydryt,
- 4) siarczki lub dwusiarczki żelaza (piryt, markasyt, melnikowit, hydrotroilit),
- 5) rozpuszczalne w wodzie żele krzemionkowo-glinkowe, krzemionka opalowa, autigeniczny kwarc,
- 6) minerały ilaste,
- 7) minerały detrytyczne (kwarc, skalenie, łyszczyki).

Minerałami charakterystycznymi dla badanych koksowych węgli kamiennych są węglany wapnia i magnezu, które występują w węglach brunatnych tylko w niewielkich ilościach.

Charakterystyczna dla węgla z pokładu 14 jest zawartość  $\text{CO}_2$ , wynosząca (jak podano w tabeli 5), po przeliczeniu do 100%, 5,2% obj. Bez przeliczenia wynosi ona w węglu około 0,5% obj.

### WNIOSKI NATURY GEOCHEMICZNEJ I GEOLOGICZNEJ

1. Minerały ilaste wchodzące w skład nieorganicznej substancji mineralnej, jak również chlorki Na i K, siarczany Ca, Mg, Fe oraz siarczki i dwusiarczki Fe nie ulegają przeobrażeniom chemicznym w czasie geochemicznych procesów uwęglania węgla, gdyż minerały te występują w jednakowej mierze zarówno w węglach brunatnych, jak i w koksowych węglach kamiennych.

2. Istotnym zmianom w czasie procesów uwęglania ulegają huminiany Ca i Mg, które przechodzą, w bardzo dużej mierze pod wpływem wydzielającego się przy rozkładzie błonnika  $\text{CO}_2$ , w węglany.

3. W węglach pokładu 14 (628?) stwierdzono występowanie Ca i Mg w stosunku 11,8 : 1.

Przyjmując tezę E. Wernera (1958), że w węglach brunatnych pochodzenia lądowego stosunek Ca i Mg jest większy od 10, dla węgla kamiennego należałoby przyjąć, że pokład ten jest pochodzenia lądowego, jakkolwiek warstwy porębskie, do których on należy, zalicza się do utworów morskich.

Główny Instytut Górnictwa  
Zakład Petrografii Stosowanej  
Nadesłano dnia 25 stycznia 1961 r.

## PIŚMIENNICTWO

- KUHL J. (1959) — Chemiczno-mineralna budowa nieorganicznej substancji mineralnej w węglu brunatnym z Konina. Część I: Badanie popiołów. Kwart. geol., 3, p. 751—766, nr 4. Warszawa.
- KUHL J. (1960) — Chemiczno-mineralna budowa nieorganicznej substancji mineralnej w węglu brunatnym z Konina. Część II: Badanie nieorganicznej substancji mineralnej. Kwart. geol., 4, p. 32—44, nr 1. Warszawa.
- C. L. ROSS i R. L. SMITH (1955) — Water and other Volatiles in volcanic glasses. Amer. Min., 40, p. 1071—1089, nr 11—12. Washington.
- T. MIELECKI i E. LICZNERSKI (1949) — O średniej zawartości substancji mineralnej w węglach Zagłębia Górnośląskiego oznaczonej metodą kalorymetryczną (Brinsmaida). Biul. Inst. Węgl., komunikat nr 56, p. 1—27. Katowice.
- W. WERNER (1958) — Der Nachweis mariner Beeinflussung von niederrheinischen Braunkohlen mit Hilfe Ca/Mg—Verhältnisses. Die Niederheinische Braunkohlenformation, ein Symposium, 1, nr 2, p. 95—99. Krefeld.

ЯН КУЛЬ

## ХИМИЧЕСКОЕ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В КАМЕННОМ УГЛЕ

### Резюме

Исследовано в химическом и минералогическом отношении неорганическое минеральное вещество в коксовых углях из пластов 12 А (626?) и 14 (628?) угольной копи „1 Май”. Исследования упомянутого вещества базируются на химическом и минеральном составе определенных путем сжигания угля в температуре 350—400°C. Остаток, полученный в такой температуре, очень хорошо исследуется под микроскопом. Произведены валовые и фазовые химические анализы остатков (анализ I, II и табл. 1). Химические анализы пересчитаны на мине-

ральные составные части констатированные под микроскопом (табл. 2). Неорганическое минеральное вещество из угля реконструировано путем анализа водных экстрактов и 10% HCl из угля и остатка после сжигания органических частей, а, затем пересчетом полученных результатов, применяя условный множитель в зависимости от содержания золы в угле из данного пласта. После подсчета результатов констатировано, что содержание неорганического минерального вещества в пласте 12 А на около 11% больше количества золы, а в пласте 14 на 16% больше. Реконструированный состав неорганического вещества представлен на таблице 5. Результаты произведенных исследований следующие:

1. Хлориды Na и K содержатся как в углях, так и в золе.
2. Сернистый магний и железо содержатся в углях и золе, с тем, что в угле это гидраты.
3. Находящийся в золе растворимый в воде  $\text{CaSO}_4$  возник из содержащегося в угле гуминокислого кальция под действием  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_3$ ) образующегося из сернистого железа во время сжигания угля.

4. Содержащийся в золе растворимый в HCl сернистый Ca и Mg возникли из находящихся в угле углекислых солей этих элементов под действием  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_3$ ).

5. Содержащееся в угле сернистое железо появляется в кристаллическом виде как пирит или марказит или в скрытокристаллическом виде как мельниковит. В пласте 14 констатирован также гидротроилит.

В геохимическом процессе, которому подвергались исследуемые угли от бурых до коксующихся, не изменились химически глинистые минералы, хлориды Na и K, сернокислые Ca, Mg, Fe, сульфиды и бисульфиды Fe. Появляющиеся же в бурых углях гуминокислый Ca и Mg перешли в коксующихся углях почти целиком в углекислые соли. Значительно уменьшилось содержание воды, находящейся, в противоположности к бурым углям, в углях коксующихся в минимальном количестве.

Jan KUHLE

#### CHEMICAL AND MINERAL STRUCTURE OF AN ANORGANIC MINERAL SUBSTANCE OCCURRING IN BITUMINOUS COAL

#### Summary

The author examined the chemical and mineral properties of an anorganic mineral substance occurring in the coking coals from seams 12A (626?) and 14 (628?) of the May 1st colliery. As basis for his examinations of the discussed substance the author chose the chemical and mineral composition of the ashes obtained by burning the coal at 350—400°C. The ash obtained at these temperatures is well suited for microscopic investigations; therefore, the author examined chemically the ashes of these coal samples both wholesale and by phases (Analyses I and II, and Table 1). These chemical analyses he then calculated in terms of mineral components, microscopically determined (Table 2). He reconstructed the anorganic mineral sub-

stance contained in the coal by analyzing aqueous and 10% HCl extracts from the coal and the residues left after burning the organic constituents; he then computed the results obtained to 100%, using a multiplication factor depending on the ash content of the coal from a given seam. Summing up these results the author determined the content of anorganic mineral substance in seam 12A to be higher by some 11% than the amount of ash; in seam 14 this figure is 16%. The reconstructed composition of the anorganic substance is presented in Table 5. The author summarizes the results of his examinations as follows:

- 1) Na and K chlorides are contained in both the coal and the ash.
- 2) Mg and Fe sulphates appear in both the coals and the ash; however, in the coal they are hydrated.
- 3)  $\text{CaSO}_4$  appearing in the ashes and soluble in water, was formed from calcium huminians contained in the coal by the action of  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_3$ ), developing from iron sulphides during combustion of the coal.
- 4) The Ca and Mg sulphates contained in the ashes and soluble in HCl, were formed by the action of  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_3$ ) from the carbonates of these elements occurring in the coal.
- 5) The iron sulphides contained in the coal appear either in fully crystalline shape as pyrite or marcasite, or cryptocrystalline as melnikovite. In seam 14, hydrotroilite has also been determined.

During the geochemical process which the examined coals have undergone from the brown coal to the coking coal phase, no chemical changes have affected the clay minerals, the Na and K chlorides, the Ca, Mg, Fe sulphates, nor the iron sulphides and bisulphides. On the other hand, the Ca and Mg huminians occurring in brown coal were in coking coals almost completely transformed into carbonates. Considerably reduced was also the water content which, in contradistinction to brown coal, occurs in coking coals only in very small amounts.

### TABLICA I

- Fig. 3. Montmorylonit; ciała o pasmkowato-włóknistej budowie; nikiel skrzyżowane, 120 ×  
Montmorillonite; particles of zonal-fibrous structure; crossed nicols, × 120
- Fig. 4. Haloizyt; widoczna spłśniona budowa; nikiel skrzyżowane, 300 ×  
Halloysite; noticeable is the felty structure; crossed nicols, × 300
- Fig. 5. Kwarec o budowie sztyletowatej; nikiel skrzyżowane, 120 ×  
Quartz of dagger-type structure; crossed nicols, × 120
- Fig. 6. Kwarec o skorodowanych krawędziach (może być uważany za pirogeniczny); nikiel skrzyżowane, 120 ×  
Quartz with corroded edges (may be considered pyrogenic); crossed nicols, × 120
- Fig. 7. Ciało o budowie kulistej z charakterystycznym krzyżem interferencyjnym; nikiel skrzyżowane, 120 ×  
Particle of globose structure, with characteristic interference cross; crossed nicols, × 120
- Fig. 8. Fosforit?; widoczne ciała o budowie słupkowatej, wydłużonej; nikiel równoległe, 120 ×  
Phosphorite?; visible are particles of prismatic elongated structure; parallel nicols, × 120





Fig. 3

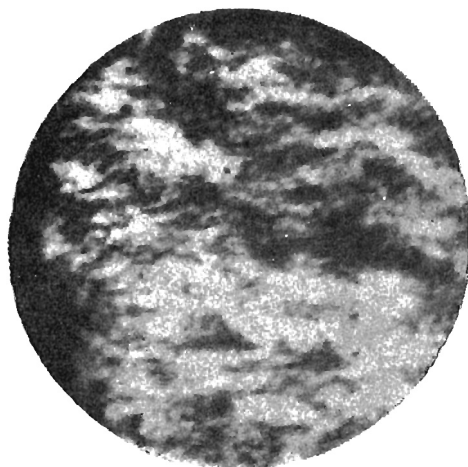


Fig. 4

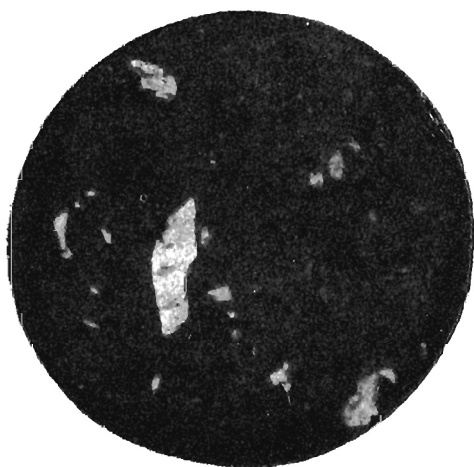


Fig. 5

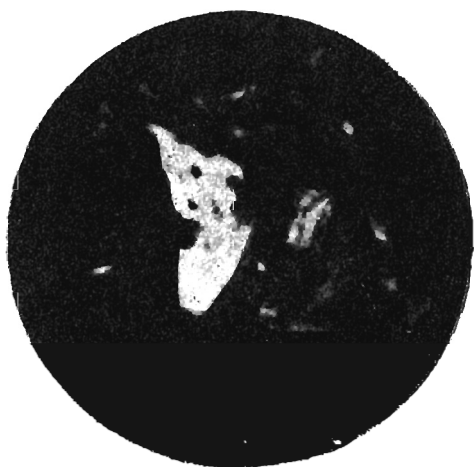


Fig. 6

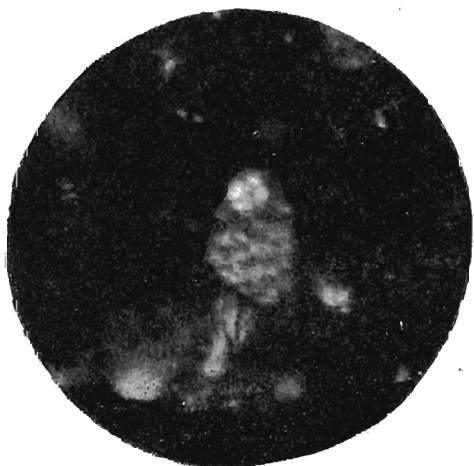


Fig. 7

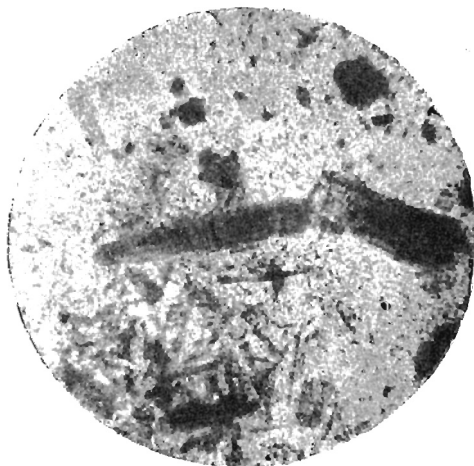


Fig. 8

TABLICA II

- Fig. 9. Fosforyt?; obraz ten sam przy niokolach skrzyżowanych; widoczna niejednorodna budowa kryształu, 120 ×  
Phosphorite?; identical picture as with crossed nicols; visible is heterogeneous structure of crystal, × 120
- Fig. 10. Fosforyt(?) na strzępku przeobrażonego biotyту; nikole równoległe, 120 ×  
Phosphorite (?) on chip of metamorphosed biotite; parallel nicols, × 120
- Fig. 11. Obraz ten sam przy niokolach skrzyżowanych, 120 ×  
Identical picture, but with crossed nicols, × 120
- Fig. 12. Romboedry kalcytu; nikole skrzyżowane, 120 ×  
Rhombohedrous of calcite; crossed nicols, × 120
- Fig. 13. Wielokrotne bliźniaki kalcytu; nikole skrzyżowane, 120 ×  
Multiple calcite twins; crossed nicols, × 120
- Fig. 14. Aragonit? Wielokrotnie zblźniaczony słuł rombowy o pseudoheksagonalnych zarysach; nikole skrzyżowane, 120 ×  
Aragonite?; Multiple-twinned rhomboidal prism with pseudo-hexagonal habitus; crossed nicols, × 120



Fig. 9

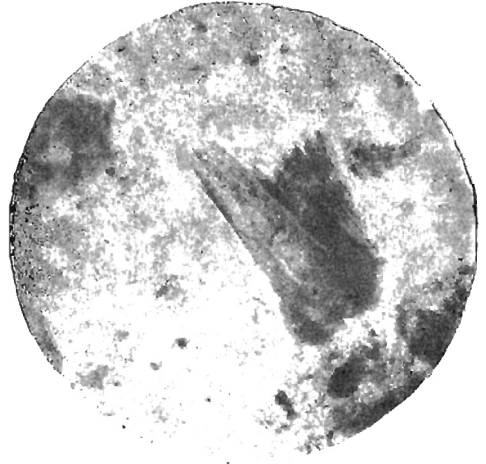


Fig. 10

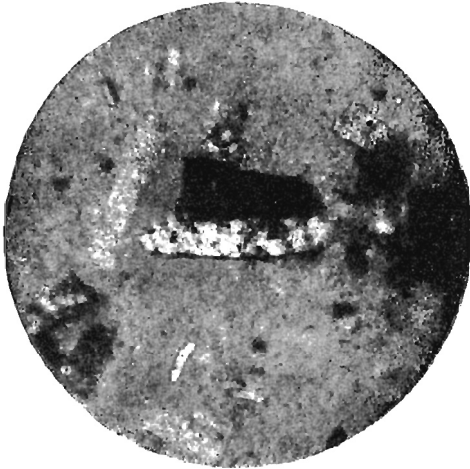


Fig. 11

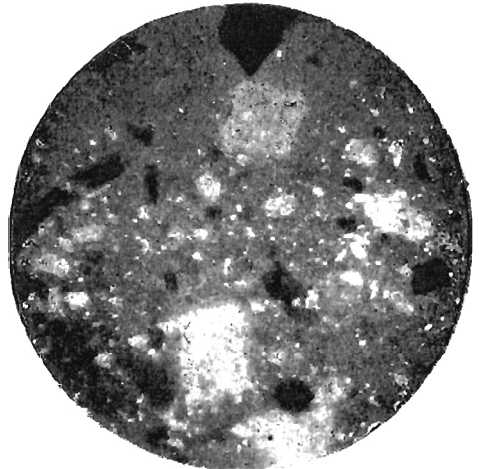


Fig. 12

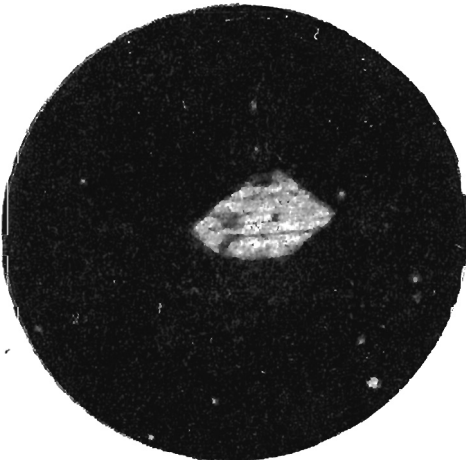


Fig. 13

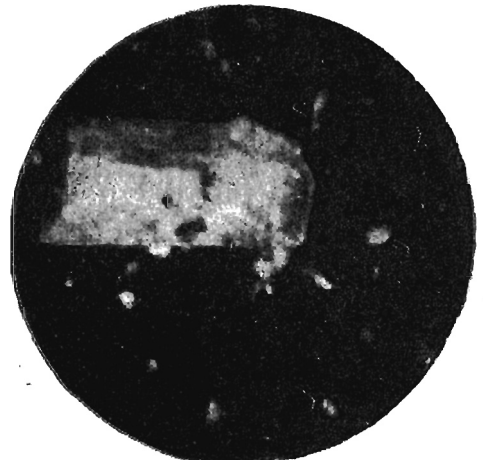


Fig. 14