

Jan KUHL

## Chemiczno-mineralna budowa nieorganicznej substancji mineralnej w węglu brunatnym z Konina

### Część II. Badanie nieorganicznej substancji mineralnej

Opisane w pierwszej części pracy<sup>1</sup> badania mikroskopowe i chemiczne popiołów węgla brunatnych wykazały obecność w nich minerałów o różnych własnościach chemicznych. Stwierdzenie tych minerałów w popiele nie jest jednak równoznaczne z oznaczeniem ilości nieorganicznej substancji mineralnej w danym węglu, gdyż w czasie nawet bardzo ostrożnego jego spalania w niskich temperaturach mogą zajść procesy, które zmieniają w sposób decydujący tę substancję, tak że przejdzie ona do popiołu w stanie zupełnie odmiennym.

Niemniej jednak należy stwierdzić, że zastosowanie fazowej analizy chemicznej i analizy mikroskopowej do badania popiołów daje możliwość głębszego rozeznania nieorganicznej substancji mineralnej w węglu niż sama, choćby bardzo dokładnie wykonana, chemiczna analiza ryczałtowa.

Występowanie bowiem w popiołach części rozpuszczalnych w wodzie, co potwierdziła analiza fazowa, nasunęło przypuszczenie, że takie części powinny istnieć również w samym węglu. Takimi rozpuszczalnymi związkami mineralnymi w popiele są chlorki i siarczany sodu, siarczany potasu, żelaza, magnezu i wapnia. Wykazanie, że związki te, a zwłaszcza siarczany, istnieją już w węglu, daje podstawę do twierdzenia, że występujące w popiele siarczany dzielą się na pierwotne i wtórne.

Pod wpływem trawienia popiołu kwasem solnym przechodziły do roztworu, obok siarczanów wapnia i magnezu, także tlenki tych pierwiastków. Tlenki te mogły być w węglu albo w postaci huminianów, albo węglanów. Wyłoniła się więc konieczność bezpośredniego oznaczenia tych pierwiastków w węglu i ustalenia, w jakiej postaci są one w nim zawarte.

Z analiz chemicznych (ryczałtowych i fazowych) wynikało, że występująca w popiołach siarka jest pirytowa i siarczanowa, przy czym nasuwał się wniosek, że przynajmniej część siarczanów powstała w popiołach wsku-

<sup>1</sup> Patrz J. Kuhl — Chemiczno-mineralna budowa nieorganicznej substancji mineralnej w węglu brunatnym z Konina. Część I: Badanie nieorganicznej substancji mineralnej. Kwart. geol., 3, nr 4, p. 752—766. Warszawa.

tek utlenienia się pirytów zawartych w węglu. Nie wiadomo jednak z tych analiz, ile było tych pirytów w węglu.

Z drugiej strony wiadomo, że pirytu może być tyle, na ile zezwala obok siarki także zawartość żelaza w węglu. W celu więc dokładnego określenia zawartości pirytu w węglu należało oznaczyć nie tylko zawartość w nim siarki, ale również żelaza.

Badania mikroskopowe i chemiczne popiołów wykazały, że występuje w nich dużo wolnej krzemionki w postaci kwarcu. Należało wykazać czy ta wolna krzemionka zawarta jest w tej samej ilości także w węglu, czy też przechodzi do popiołu w stanie wzbogaconym wskutek procesów zachodzących w czasie spalania węgla. Postanowiono zatem rozpoznać w badanych węglach nieorganiczną substancję stosując metody używane przy badaniu popiołów, tj. trawienie węgla wodą i 10% HCl, a ponadto oznaczając w nich bezpośrednio  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i S.

Trawienia węgla 20% HCl zaniechano z tego powodu, że w tak stężonym kwasie solnym rozpuszcza się także duża ilość substancji organicznej, która, jak wiadomo, poważnie utrudnia oznaczenie składników nieorganicznych.

## METODY BADANIA NIEORGANICZNEJ SUBSTANCJI MINERALNEJ W WĘGLU

### SPORZĄDZENIE WYCIĄGU WODNEGO

Drobnoziarnisty węgiel, wysuszony do stałej wagi w temperaturze  $40^\circ\text{C}$ , wprowadzano w ilości 2 g do porcelanowej parownicy, zadawano  $150\text{ cm}^3$  dwukrotnie przedestylowanej wody i utrzymywano w stanie wrzenia przy ciągłym mieszaniu na siatce azbestowej nad palnikiem gazowym w ciągu 24 godzin. Po oziębieniu odsączano nierozpuszczalną pozostałość przez bardzo twardy sączek, a następnie wprowadzono przesącz do kolby miarowej na  $500\text{ cm}^3$  i dolewano do niej wody do  $500\text{ cm}^3$ . Z tego  $250\text{ cm}^3$  roztworu przeznaczono do oznaczenia  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$ , pozostałe zaś  $250\text{ cm}^3$  — do oznaczenia alkaliów. W celu oznaczenia Cl i  $\text{SO}_3$  odważono osobne próbki węgla o ciężarze 1 g, trawiąc je wodą w ten sposób jak opisano.

### TRAWIENIE WĘGLA W 10% HCl

Do trawienia w 10% HCl przygotowywano węgiel w ten sam sposób jak do trawienia wodą, z tym że do trawienia odważono próbki jednogramowe.

Trawienia dokonywano w ciągu 6 godzin w temperaturze wrzenia.  $\text{CO}_2$  oznaczono w osobnej próbce o ciężarze 1 g.  $\text{SiO}_2$  oznaczono w węglu w ten sposób, że próbkę węgla o ciężarze 2 g spalano, a pozostałość, czyli popiół, stapiano z sodą. Przy dalszych czynnościach w oznaczeniu tego składnika w stopie kierowano się ogólnie przyjętymi metodami.

Nie stosowano metody oznaczenia  $\text{SiO}_2$  wprost przez odparowanie w HF, uważając ją za mało dokładną.

W przesączu po  $\text{SiO}_2$  oznaczano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  jako żelazo całkowite w węglu.

Siarce, jako siarkę całkowitą w węglu, oznaczano metodą Eschki.

Otrzymane przez trawienie węgla wodą lub kwasem solnym ilości poszczególnych związków chemicznych przeliczano w stosunku do 100%, czyli na popiół, stosując właściwy dla każdej badanej próbki węgla mnoż-

nik. Tak np. mnożnik dla pierwszej próbki węgla o zawartości 14,66% popiołu, wynosi 6,82. Ilości  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i S, również oznaczone w węglach według opisanych metod, przeliczano w stosunku do 100%, przy właściwym dla danej próbki węgla mnożniku.

## WYNIKI BADAŃ NIEORGANICZNEJ SUBSTANCJI MINERALNEJ W WĘGLU

Na tabelach 1, 2, 3 przedstawiono wyniki trawienia węgla wodą i 10% HCl oraz wyniki oznaczeń  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{S}^2$ .

Z tabel tych widzimy, że zawartości w węglu składników rozpuszczalnych w  $\text{H}_2\text{O}$  i 10% HCl są znaczne. Po przeliczeniu na popiół zawartości te zbliżają się do zawartości oznaczonych w popiołach. Najbardziej charakterystycznie zachowują się pod działaniem 10% HCl zawarte w węglu CaO i MgO. Z porównania wyników oznaczeń tych tlenków (tab. 1, 2, 3) z wynikami podanymi w analizach ryczałtowych popiołów łatwo można wywnioskować, że tlenki te związane są w węglu głównie w postaci huminianów, a w nieznacznych ilościach także w postaci węglanów i przechodzą całkowicie do roztworu pod działaniem 10% HCl.

Nie ulega rozpuszczaniu w 10% HCl tylko nieznaczna ilość CaO, która najprawdopodobniej związana jest w postaci fosforanów lub bliżej nie rozpoznanych krzemianów.

Pewne ilości MgO związane w postaci krzemianów (chlorytu) również nie przechodzą do roztworu.

Dalsze bardzo interesujące wyniki otrzymane z analiz podanych na tabelach 1, 2, 3 przedstawiono dalej.

1. Badane węgle zawierają, obok chlorków sodu, także czasami chlorki potasu (ławica środkowa, próbka IV). Obok chlorków stwierdzono w tych węglach również siarczany wymienionych pierwiastków, przede wszystkim siarczan potasu oraz siarczany żelaza, magnezu i wapnia. Wobec powyższych dowodów wymienione siarczany uznać należy za siarczany pierwotne.
2. Z przeliczenia podanych w analizach ilości Na, K i Cl na popiół wynika, że ich zawartość w węglu jest znacznie większa niż w popiele otrzymanym po spalaniu węgla w temperaturze 500–550°C. Świadczy to o tym, że w czasie spalania węgla następują poważne straty tych pierwiastków przez ich ulatnianie się.
3. Zawartość węglanów wapnia i magnezu w badanych węglach jest stosunkowo niewielka, na co wskazuje zawartość występującego w nich  $\text{CO}_2$ . Jest ona jednak większa niż w popiołach, gdyż w czasie spalania węgla węglany te uległy termicznej dysocjacji.
4. Duża ilość żelaza rozpuszczonego w 10% HCl świadczy o obecności w węglu skrytokrystalicznego  $\text{FeS}_2$ , czyli melnikowitu, zawierającego bardzo zmienne ilości wody; ulega on łatwiej rozpuszczeniu w HCl niż piryt.

Ogólnie biorąc, przeprowadzone badania chemiczne wykazały, że w badanych węglach istnieją, podobnie jak w popiołach, składniki rozpuszczalne w  $\text{H}_2\text{O}$ , 10% HCl oraz nierozpuszczalne w tym kwasie, a przechodzące do roztworu dopiero po stopieniu ze sodą. Przedstawione wyniki badań

<sup>2</sup> Porównaj część I pracy, fig. 1 (Kwart. geol., 3, nr 4, p. 752–766. Warszawa).

Tabela 1

Wyniki trawienia węgla H<sub>2</sub>O i 10% HCl z próbek z ławicy dolnej

Składniki	Próbka I								Próbka II							
	Zawartość popiołu w węglu 14,66%, mnożnik 6,82								Zawartość popiołu w węglu 17,70%, mnożnik 5,65							
	wyciąg wodny		wyciąg wodny w przeliczeniu na popiół		wyciąg w 10% HCl		wyciąg w 10% HCl w prze- liczeniu na popiół		wyciąg wodny		wyciąg wodny w prze- liczeniu na popiół		wyciąg w 10% HCl		wyciąg w 10% HCl w prze- liczeniu na popiół	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO <sub>2</sub>	0,02	3	0,13	21	0,07	11	0,47	78	0,03	4	0,17	28	0,07	11	0,39	64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	1	0,07	6	0,02	2	0,14	13	0,01	1	0,05	4	0,21	20	1,18	115
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,06	3	0,41	25	0,60	37	4,09	256	0,07	4	0,39	24	0,66	47	3,72	233
MgO	0,07	16	0,48	119	0,32	79	2,18	540	0,19	47	1,07	265	0,38	94	2,14	530
CaO	0,25	44	1,70	303	4,10	731	27,96	4985	0,33	58	1,86	331	3,48	620	19,66	3505
Na	0,06	26	0,40	174	—	—	—	—	0,10	43	0,56	243	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	15	0,34	86	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,4	4	0,27	28	—	—	—	—	0,06	6	0,34	36	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,30	63	2,04	463	—	—	—	—	0,31	70	1,75	397
SO <sub>3</sub>	0,45	56	3,06	382	0,80	99	5,45	680	0,60	74	3,39	422	1,17	145	6,61	825
Cl	0,10	28	0,68	191	—	—	—	—	0,20	56	1,13	319	—	—	—	—
Razem	1,06	—	7,20	—	6,21	—	42,33	—	1,65	—	9,30	—	6,28	—	35,45	—

Oznaczono w pozostałości po spaleniu substancji palnej:

Próbka I				Próbka II			
SiO <sub>2</sub>	3,94%	po przeliczeniu na popiół	26,80%	SiO <sub>2</sub>	7,80%	po przeliczeniu na popiół	44,07%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,36%	po przeliczeniu na popiół	9,27%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,10%	po przeliczeniu na popiół	6,21%
S	1,50%	po przeliczeniu na popiół	10,23%	S	1,28%	po przeliczeniu na popiół	7,23%

Wyniki trawienia węgla H<sub>2</sub>O i 10% HCl z próbek z ławicy środkowej

Składniki	Próbka III								Próbka IV							
	Zawartość popiołu w węglu 11,55%, mnożnik 8,58								Zawartość popiołu w węglu 16,12%, mnożnik 6,20							
	wyciąg wodny		wyciąg wodny w przeliczeniu na popiół		wyciąg w 10% HCl		wyciąg w 10% HCl w przeli- czeniu na popiół		wyciąg wodny		wyciąg wodny w przeliczeniu na popiół		wyciąg w 10% HCl		wyciąg w 10% HCl w przeli- czeniu na popiół	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO <sub>2</sub>	0,02	3	0,17	28	0,03	4	0,26	43	0,03	4	0,19	31	0,05	8	0,31	51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	1	0,17	16	0,03	2	0,26	25	0,01	1	0,06	5	0,33	32	2,04	200
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	4	0,60	37	0,62	38	5,41	338	0,06	3	0,37	23	0,39	24	2,41	150
MgO	0,10	24	0,86	213	0,30	74	2,67	662	0,18	44	1,11	275	0,28	69	1,73	429
CaO	0,28	49	2,40	427	3,33	594	28,57	5094	0,33	58	2,04	364	4,10	731	25,42	4532
Na	0,06	26	0,51	221	—	—	—	—	0,13	56	0,80	347	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—	0,06	15	0,37	94	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,08	8	0,69	73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,15	34	1,28	290	—	—	—	—	0,19	43	1,17	265
SO <sub>3</sub>	0,43	54	3,69	460	0,76	94	6,52	814	0,56	69	3,47	433	0,98	122	6,07	758
Cl	0,09	25	0,77	218	—	—	—	—	0,25	70	1,55	437	—	—	—	—
Razem	1,15	—	9,86	—	5,22	—	44,97	—	1,61	—	9,96	—	6,32	—	39,15	—

Oznaczono w pozostałości po spaleniu substancji palnej:

Próbka III			
SiO <sub>2</sub>	3,08%	po przeliczeniu na popiół	26,42%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,02%	po przeliczeniu na popiół	8,75%
S	1,16%	po przeliczeniu na popiół	9,95%

Próbka IV			
SiO <sub>2</sub>	6,40%	po przeliczeniu na popiół	39,68%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,96%	po przeliczeniu na popiół	5,95%
S	1,28%	po przeliczeniu na popiół	7,81%

Tabela 3

Wyniki trawienia węgla H<sub>2</sub>O i 10% HCl z próbek z ławicy górnej

Składniki	Próbka V								Próbka VI							
	Zawartość popiołu w węglu 12,37%, mnożnik 8,08								Zawartość popiołu w węglu 12,50%, mnożnik 8							
	wyciąg wodny		wyciąg wodny w przeliczeniu na popiół		wyciąg w 100% HCl		wyciąg w 100% HCl w przeli- czeniu na popiół		wyciąg wodny		wyciąg wodny w przeliczeniu na popiół		wyciąg w 100% HCl		wyciąg w 100% HCl w przeli- czeniu na popiół	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO <sub>2</sub>	0,01	1	0,08	13	0,03	4	0,24	39	0,02	3	0,16	26	0,14	23	1,12	186
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ślady	—	—	—	0,05	4	0,40	39	0,01	1	0,08	7	0,10	9	0,80	78
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,07	4	0,56	35	0,87	54	7,02	439	0,06	3	0,48	30	0,70	43	5,60	350
MgO	0,10	24	0,80	195	0,30	74	2,42	600	0,14	36	1,12	277	0,47	116	3,76	932
CaO	0,25	44	2,02	360	3,02	538	24,40	4333	0,31	55	2,48	442	3,42	609	27,36	4877
Na	0,07	30	0,56	243	—	—	—	—	0,05	21	0,40	173	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	—	—	0,12	19	0,96	154	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,24	25	1,93	204	—	—	—	—	0,09	9	0,72	76	—	—	—	—
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	0,17	38	1,37	311	—	—	—	—	0,16	36	1,28	290
SO <sub>3</sub>	0,58	72	4,68	584	0,85	106	6,86	857	0,51	63	4,08	590	0,99	123	7,92	989
Cl	0,11	31	0,88	248	—	—	—	—	0,08	23	0,64	180	—	—	—	—
Razem	1,43	—	11,51	—	5,29	—	42,71	—	1,39	—	11,12	—	5,98	—	47,84	—

Oznaczono w pozostałości po spalaniu substancji palnej:

## Próbka V

SiO <sub>2</sub>	1,83%	po przeliczeniu na popiół	14,78%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,97%	po przeliczeniu na popiół	15,91%
S	1,45%	po przeliczeniu na popiół	11,71%

## Próbka VI

SiO <sub>2</sub>	3,20%	po przeliczeniu na popiół	25,60%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,27%	po przeliczeniu na popiół	10,16%
S	1,38%	po przeliczeniu na popiół	11,04%

nieorganicznej substancji mineralnej w węglu pogłębiają wprawdzie jej rozpoznanie, ale nie są jeszcze wyczerpujące, dlatego konieczne było wykonanie innych prac, które opisano dalej.

## REKONSTRUKCJA NIEORGANICZNEJ SUBSTANCJI MINERALNEJ W WĘGLU

Na podstawie przeprowadzonych badań chemicznych nad popiołami oraz węglami zdecydowano się na zestawienie związków chemicznych, które według wszelkiego prawdopodobieństwa wchodzi w budowę nieorganicznej substancji mineralnej w badanych węglach.

$\text{SiO}_2$  przyjęto wedle jego oznaczenia w węglu po przemnożeniu przez odpowiedni mnożnik.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  przyjęto również według ilości oznaczonej w węglu, po przemnożeniu przez mnożnik. Ilości te rozbito na część rozpuszczalną w  $\text{H}_2\text{O}$ , oznaczając ją w zestawieniu przez (1), na rozpuszczalną w 10%  $\text{HCl}$  (2) i nierozpuszczalną w tym kwasie (3), (tab. 4).

Siarke oznaczoną jako całkowitą w węglu rozdzielono również na siarkę występującą w postaci siarczanów rozpuszczalnych w wodzie (1), wyrażoną jako  $\text{SO}_3$ , siarkę związaną w formie siarczków rozpuszczalnych w 10%  $\text{HCl}$  (2) oraz związaną w postaci siarczków nierozpuszczalnych w 10%  $\text{HCl}$  (3).

$\text{CaO}$  i  $\text{MgO}$  podano w ilościach rozpuszczalnych w  $\text{H}_2\text{O}$  (1), rozpuszczalnych w 10%  $\text{HCl}$  (2) i nierozpuszczalnych w 10%  $\text{HCl}$  (3).

$\text{Na}$  i  $\text{K}$  podano w postaci metali i tlenków. Pierwiastki te w postaci metali połączono jako rozpuszczalne w wodzie chlorki, w postaci zaś tlenków — jako rozpuszczalne w wodzie siarczany albo nierozpuszczalne w kwasach glinokrzemiany.

Ilości  $\text{CO}_2$  i  $\text{Cl}$  przyjęto po przemnożeniu ich zawartości w węglu przez odpowiedni mnożnik.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{P}_2\text{O}_5$  przyjęto z analiz ryczałtowych popiołu. Po podsumowaniu procentowej ilości poszczególnych wyżej wymienionych składników okazało się, że do zamknięcia na 100% brakuje w poszczególnych zestawieniach od kilku do kilkunastu procent. Te brakujące procenty postanowiono uzupełnić wodą.

Tabela 4 przedstawia zrekonstruowany skład chemiczny nieorganicznej substancji mineralnej w badanych węglach na podstawie wymienionych zasad, a tabela 5 — skład mineralny tej substancji, zestawiony na podstawie tabeli 4.

Jak widać z tabeli 5, rozpuszczalne w wodzie ilości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  przeliczono na uwodnione siarczany, jakkolwiek siarczanów tych nie stwierdzono w węglu z pomocą pozostających do dyspozycji aparatów optycznych. Obecność jednak tych siarczanów w węglu jest ponad wszelką wątpliwość pewna. Świadczą o tym choćby wykwitły tych związków na wysuszonych powierzchniach węgli. Przypuszcza się, że są one zaadsorbowane systemem porów i szczelin włoskowatych w węglu.

$\text{K}_2\text{SO}_4$  wydzielono podobnie jak w popiołach w postaci bezwodnej. Nie wydaje się to jednak słuszne, gdyż związek ten występuje prawdopodobnie w postaci soli podwójnej  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , czyli pikromerytu.

Zrekonstruowany skład chemiczny nieorganicznej substancji mineralnej w węglu

Składniki	Próbka I		Próbka II		Próbka III		Próbka IV		Próbka V		Próbka VI	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO <sub>2</sub>	26,80	4462	44,07	7337	26,42	4398	39,68	6590	14,78	2460	23,20	3862
TiO <sub>2</sub>	0,26	33	0,20	25	0,20	25	0,64	80	0,24	30	0,24	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,75	269	1,35	132	0,30	29	1,95	191	3,59	352	1,49	146
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,80	056	0,42	29	0,58	41	0,62	44	0,49	34	0,53	30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)	0,41	25	0,39	24	0,60	37	0,37	23	0,56	35	0,48	30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2)	4,09 ∞ Fe-2,85 stos. mol. 510	256	3,72 ∞ Fe-2,60 stos. mol. 465	233	5,41 ∞ Fe-3,78 stos. mol. 677	338	2,41 ∞ Fe-1,68 stos. mol. 300	150	7,02 ∞ Fe-4,90 stos. mol. 877	439	5,12 ∞ Fe-3,57 stos. mol. 639	320
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	4,77 ∞ Fe-3,33 stos. mol. 596	298	2,10 ∞ Fe-1,46 stos. mol. 261	131	2,91 ∞ Fe-2,03 stos. mol. 364	182	3,17 ∞ Fe-2,21 stos. mol. 396	198	8,33 ∞ Fe-5,82 stos. mol. 1042	522	4,56 ∞ Fe-3,18 stos. mol. 569	286
MgO(1)	0,48	119	1,07	265	0,86	213	1,11	275	0,80	195	1,12	277
MgO(2)	1,70	421	1,07	265	1,81	449	0,70	173	1,62	405	2,64	655
MgO(3)	0,12	30	0,35	87	0,41	101	—	—	0,49	121	0,21	52
CaO(1)	1,70	303	1,86	331	2,40	427	2,04	364	2,02	360	2,48	442
CaO(2)	26,26	4682	17,80	3174	26,17	4667	23,38	4168	21,03	3750	24,88	4436
CaO(3)	1,32	235	1,12	200	1,03	181	0,86	153	0,47	83	0,99	176
Na	0,40	174	0,56	243	0,51	221	0,80	347	0,56	243	0,40	173
Na <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	—	Na <sub>2</sub> O 0,53 (z części nierozpuszczalnych)	90	—	—	Na <sub>2</sub> O 0,96	154
K	—	—	0,34	86	K <sub>2</sub> O 0,69 (z części rozpuszczalnych)	73	K 0,37	94	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	0,27	28	0,34	36	K <sub>2</sub> O 0,33 (z części nierozpuszczalnych)	35	K <sub>2</sub> O 0,39 (z części nierozpuszczalnych)	43	K <sub>2</sub> O 1,93 (z części rozpuszczalnych)	204	0,72	76
CO <sub>2</sub>	2,04	460	1,75	397	1,28	290	1,17	265	1,37	311	1,28	290
Cl	0,68	191	1,12	319	0,77	218	1,55	437	0,88	248	0,64	180
SO <sub>3</sub>	3,06	382	3,39	422	3,69	460	3,47	433	4,68	584	4,08	590
S(1)	0,95	296	1,29	402	1,13	352	1,04	324	0,88	274	1,54	480
S(2)	8,05	2504	4,70	1463	7,35	2292	5,38	1678	12,13	3783	7,84	2446
H <sub>2</sub> O	13,09	7272	10,98	6100	15,55	8638	8,37	4650	16,45	9139	14,60	8111
Razem	100,00	22496	100,00	21701	100,00	23667	100,00	20770	100,00	22572	100,00	23422

Resztę wody, pozostałej po związaniu jej w siarczany, krzemiany i glinokrzemiany, wydzielono jako wodę wolną. Prawdopodobnie nie jest to zupełnie słuszne, gdyż woda ta związana być może również z huminami wapnia i magnezu.

Z bardzo dokładnie przeprowadzonych wyliczeń (w tym celu przeliczono  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na Fe — patrz tabela 4) atomowych stosunków S : Fe wynika, że we wszystkich podanych analizach występuje niedobór Fe w stosunku do S, skutkiem czego niemożliwe było związanie tego ostatnio wymienionego pierwiastka w całej jego ilości na  $\text{FeS}_2$ , tj. na melnikowit, piryt lub markasyt. W wymienionych bowiem minerałach stosunek atomowy Fe : S ma się dokładnie jak 1 : 2.

Nadmiar S w stosunku do Fe można uznać za siarkę organiczną, choć nie jest wykluczone, że część jej może być także siarką elementarną (rodzimą), co należałoby jednak stwierdzić rentgenograficznie. Należy zaznaczyć, że siarkę elementarną stwierdzono w węglach kamiennych w kopalni Makoszowy.

W badanych próbkach stwierdzono znaczne ilości fosforu. O formie mineralnej, w jakiej ten pierwiastek jest związany, trudno się wypowiadać bez zastrzeżeń. Z uwagi na stwierdzenie w każdej z badanych próbek węgla pewnej ilości wapnia nierozpuszczalnego w 10% HCl związane  $\text{P}_2\text{O}_5$  na fosforan wapniowy, uważając go za fosforyt, fosforyty bowiem nie są rozpuszczalne w 10% HCl. Przy badaniach mikroskopowych popiołów nie zdołano jednak zidentyfikować fosforytu jako takiego. Należy zaznaczyć, że fosfor może być związany w węglu również w bliżej nieokreślonej formie organicznej.

Problem, w jaki sposób związany jest występujący w węglu fosfor, pozostaje nadal otwarty.

Badaniem nad występowaniem fosforu w konkrekcjach węglanowych węgla Zagłębia Donieckiego zajmował się P. W. Zaricki (1956), który wykazał, że największa koncentracja tego pierwiastka znajduje się w facji przybrzeżno-morskiej, gdzie wynosi ona  $0,16 \div 1,07\%$  P (średnio  $0,73\%$  P) oraz w facji lagunowej  $0,24 \div 1,50\%$  P (średnio  $0,86\%$  P).

Gdybyśmy uznali wyniki badań P. W. Zarickiego za słuszne także dla węgla z Konina, węgle te należałoby uznać za utwory facji przybrzeżnej lub lagunowej.

M. Kamiński i K. Skoczylas-Ciszewska (1956), badając skałę pochodzenia tufogenicznego w Karpatach, na południe od Tarnowa, stwierdzili w niej wzbogacony  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Wzbogacenie to przypisują autorzy własnościom adsorpcyjnym illitu lub folidoidów (formy przejściowe przy tworzeniu się glaukonitu), które powstały podczas przeobrażania się wspomnianej skały tufogenicznej;  $\text{P}_2\text{O}_5$  miał być adsorbowany przez wymienione minerały z wody morskiej.

Trudno stwierdzić przy obecnym stanie badań czy tezy autorów można by uznać za słuszne również w odniesieniu do terenu Konina.

## PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

A. Wyniki badań popiołów i nieorganicznej substancji w węglu o znaczeniu ogólnym:

1. Ryczałtowe, nawet bardzo dokładne, chemiczne analizy popiołów nie pozwalają na ściślejsze określenie nieorganicznej substancji mineralnej

w węgla. Chemiczne analizy fazowe dają możliwość ustalenia w popiołach związków mineralnych o różnym sposobie zachowania się pod wpływem działania na nie wody oraz 10 i 20% HCl, nie mniej jednak i one nie dają podstaw do wypowiedzania się o nieorganicznej substancji mineralnej w węgla.

2. Metody mikroskopowe stosowane do badań popiołów otrzymanych przez spalanie węgla w niskich temperaturach (do 550°C) pozwalają określić dokładnie tylko część występujących w nich minerałów. Są to minerały krzemianowe, resztki zachowanych węglanów, gipsu, chlorków sodu, bezpostaciowe formy krzemionki i tlenku glinu oraz takie minerały, które mogą się tworzyć w podanej temperaturze, tj. hematyt i magnetyt. Minerale natomiast, które we wspomnianej temperaturze znajdują się w stadium tworzenia się, występują w postaci ziemistej jako izotropowe i pod względem optycznym nie nadają się do oznaczeń mikroskopowych, poza bardzo nielicznymi wyjątkami. Do takich minerałów należą tworzące się z tlenków wapnia i magnezu, związanych w węglu w postaci huminianów, oraz z SO<sub>2</sub> lub SO<sub>3</sub>, wytwarzających się z pirytów w czasie spalania, siarczany wapniowe i magnezowe oraz wolne tlenki wapnia i magnezu, które z powodu braku SO<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>) pozostały w węglu jako takie. Jak wspomniano, w popiołach występują tylko nieliczne osobniki, których cechy optyczne są właściwe dla krystalicznego CaO i CaSO<sub>4</sub> (anhydrytu).

3. Przy pomocy kombinowanych metod chemiczno-mikroskopowych można z dużą, ale nie z zupełną, dokładnością ustalić skład mineralny zawartej w węglu substancji mineralnej. W wypadku węgla z Konina w skład ten wchodzi następujące minerały, a mianowicie:

- a) chlorki sodu i potasu,
- b) uwodnione siarczany żelaza, magnezu, potasu, wapnia i sodu,
- c) węglany wapnia (w niewielkich ilościach),
- d) uwodnione i bezwodne dwusiarczki żelaza,
- e) huminiany wapnia i magnezu,
- f) koloidalne żele krzemionkowo-glinkowe,
- g) kwarc, skalenie, halozyt, chloryt i minerały ciężkie (cyrkon, rutył).

Jako prawdopodobne minerały występujące w węglu należy wymienić siarkę elementarną oraz fosforany wapniowe (fosforyty).

4. W powyższej grupie minerałów można wydzielić dwie podgrupy, a mianowicie podgrupę minerałów autogenicznych i podgrupę minerałów alogenicznych. Do minerałów autogenicznych zaliczyć należy minerały podane pod a, b, c, d, e, f, oraz halozyt, a jako prawdopodobne — siarkę elementarną i fosforany wapniowe. Do minerałów alogenicznych — kwarc, skalenie, minerały grupy chlorytu oraz minerały ciężkie.

Ze względu na sposób łączenia się minerałów nieorganicznych z substancją organiczną można podzielić minerały obydwóch podgrup na minerały tworzące tzw. wolną i związaną substancję mineralną.

Za minerały tworzące wolną substancję mineralną należałoby uważać minerały wymienione pod a, b, c, d i g oraz prawdopodobnie jakąś ilość siarki.

Huminyiany wapniowo-magnezowe oraz siarka organiczna występują bezspornie jako związki ściśle powiązane z substancją organiczną. Prawdo-

Skład mineralny substancji nieorganicznej zestawiony na podstawie tabeli 4, w procentach objętościowych

Ławica dolna						Ławica środkowa						Ławica górna					
Próbka I			Próbka II			Próbka III			Próbka IV			Próbka V			Próbka VI		
Rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	Rozpuszczalne w 10% HCl	Nierozpuszczalne w 10% HCl	Rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	Rozpuszczalne w 10% HCl	Nierozpuszczalne w 10% HCl	Rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	Rozpuszczalne w 10% HCl	Nierozpuszczalne w 10% HCl	Rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	Rozpuszczalne w 10% HCl	Nierozpuszczalne w 10% HCl	Rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	Rozpuszczalne w 10% HCl	Nierozpuszczalne w 10% HCl	Rozpuszczalne w H <sub>2</sub> O	Rozpuszczalne w 10% HCl	Nierozpuszczalne w 10% HCl
Halit 1,6	Melnikowit 2,7	Fosforyt? 1,2	Halit 2,2	Melnikowit 3,4	Fosforyt? 1,0	Halit 1,9	Melnikowit 2,6	Fosforyt? 0,9	Halit 3,4	Melnikowit 2,6	Fosforyt? 1,0	Halit 2,2	Melnikowit 2,7	Fosforyt? 0,4	Halit 1,5	Melnikowit 3,6	Fosforyt? 0,9
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2	Kalcyt 4,1	Piryty (markasyt) 10,7	Sylwin 0,8	Kalcyt 3,6	Piryty (markasyt) 6,9	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,6	Kalcyt 2,5	Piryty (markasyt) 9,0	Sylwin 0,9	Kalcyt 2,6	Piryty 6,8	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1,8	Kalcyt 2,7	Piryty 19,8	Mirabilit 8,0	Kalcyt 2,5	Piryty 10,7
Epsomit 4,8	Haloizyt 7,9	Klinochlor 1,0	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4	Haloizyt 4,0	Klinochlor 3,1	Epsomit 8,1	CaO (h)* 20,8	Klinochlor 2,9	Epsomit 12,0	Haloizyt 1,9	Ortoklaz 1,7	Melanteryt 2,3	CaO (h)* 15,2	Kwarc 6,3	Epsomit 10,7	CaO (h)* 17,8	Kwarc 14,6
Melanteryt 1,3	CaO (h)* 18,8	Kwarc 16,7	Epsomit 10,9	CaO (h)* 12,7	Kwarc 31,7	Melanteryt 2,3	MgO (h)* 1,9	Ortoklaz 1,2	Melanteryt 1,6	CaO (h)* 18,9	Albit 3,7	Gips 2,2	MgO (h)* 1,8	Siarka 1,0	Melanteryt 1,9	MgO (h)* 2,9	Siarka 2,0
Gips 3,6	MgO (h)* 1,8	Siarka (organiczna elementarna?) 2,6	Melanteryt 1,6	MgO (h)* 1,2	Siarka 1,0	Gips 1,9	Opal 0,2	Kwarc 11,8	Gips 2,3	MgO (h)* 0,9	Kwarc 27,0	CaO (h)* 1,0			Gips 0,5		
CaO (h)* 0,4	Opal 0,3		Gips 1,5	Opal 0,3		CaO (h)* 1,3		Siarka 2,4	CaO (h)* 1,2	Opal 0,2	Siarka 3,0	Żel krzemionkowo-glinkowy 0,5			CaO (h)* 1,8		
Żel krzemionkowo-glinkowy 0,1			CaO (h)* 1,1			Żel krzemionkowo-glinkowy 0,1			Żel krzemionkowo-glinkowy 0,2			Woda 18,8			Żel krzemionkowo-glinkowy 0,1		
Woda 20,2			Żel krzemionkowo-glinkowy 0,1			Woda 27,6			Woda 8,1						Woda 14,3		
Woda 20,2			Woda 12,5														
Razem 32,2	Razem 35,6	Razem 32,2	Razem 31,1	Razem 25,2	Razem 43,7	Razem 43,8	Razem 28,0	Razem 28,2	Razem 29,7	Razem 27,1	Razem 43,2	Razem 36,6	Razem 31,6	Razem 31,8	Razem 39,4	Razem 30,7	Razem 29,9

podobnie należy zaliczyć tu również żele krzemionkowo-glinkowe oraz nieoznaczone pierwiastki śladowe, jak german, wanad, nikiel, mangan, miedź, żelazo, które to pierwiastki uznano w geochemii za typowo biofilne.

5. Podział minerałów, tworzących nieorganiczną substancję mineralną w węglu, na syngenetyczne i epigenetyczne nie znajduje uzasadnienia na podstawie badań chemicznych. Taki podział może być przeprowadzony raczej tylko na podstawie badań geologicznych. Wszystkie bowiem wymienione wyżej minerały, z wyjątkiem podanych pod e i pod f, mogły osiadać w węglu zarówno w czasie tworzenia się pokładu, jak i po utworzeniu.

Bezspornie syngenetyczne są huminiany wapnia i magnezu. Mogą być nimi także huminiany sodu i potasu oraz część siarki, a mianowicie siarka organiczna.

B. Wyniki badań popiołów i nieorganicznej substancji mineralnej w węglu odnoszące się do odkrywki Niesłusz:

1. Zawartość popiołu w pokładzie węgla w odkrywce Niesłusz jest zmienna. Największą ilość popiołu wykazuje ławica dolna (średnio 16,18%). Środkowa przeciętnie 13,83%, a najmniejszą — górna 12,43%. Zawartość popiołu wzrasta we wszystkich ławicach od wschodu na zachód.

2. Skład mineralny popiołów stanowią trzy grupy minerałów, a mianowicie minerały rozpuszczalne w wodzie, w 10 i 20% HCl i nierozpuszczalne w tych kwasach.

Do rozpuszczalnych w wodzie należą: chlorki i siarczany sodu, siarczany potasu, wapnia, magnezu, żelaza oraz w znikomej ilości huminiany wapnia. Zawartość tych minerałów w popiołach wynosi około 13%.

Minerały rozpuszczalne w 10 i 20% HCl są następujące: węglany wapnia, siarczany wapnia i magnezu powstałe w czasie spalania się węgla, huminiany wapnia i magnezu, hematyt, magnetyt, endelit, opal.

Nierozpuszczalne w 10 i 20% HCl są: resztki pirytu, fosforany, skalenie (ortoklaz, albit), metachloryt i kwarc, który jest głównym składnikiem w tej grupie minerałów.

3. Fazowe analizy chemiczne węgla wykazały, że w skład ich nieorganicznej substancji mineralnej wchodzi również trzy grupy minerałów rozpuszczalnych w wodzie, w 10% HCl i nierozpuszczalnych w tym kwasie.

Rozpuszczalne w wodzie są następujące minerały: chlorek sodu, czyli halit, czasem sylwin, uwodnione siarczany sodu, potasu, magnezu, żelaza, minimalne ilości huminianu wapnia oraz żelów krzemionkowo-glinkowych. Wynika stąd, że rozpuszczalne w wodzie siarczany, występujące w popiele, są w głównej masie siarczanami pierwotnymi. Zawartość składników mineralnych w węglu, rozpuszczalnych w wodzie, wynosi ponad 1%, co po przeliczeniu na popiół odpowiada w dużym stopniu zawartości rozpuszczalnych w wodzie składników występujących w popiele.

W 10% HCl rozpuszczają się: skrytokrystaliczna odmiana substancji  $FeS_2$ , czyli melnikowit, kalcyt oraz huminiany wapnia i magnezu. Na uwagę zasługuje stosunkowo mała zawartość węglanów w badanym węglu.

Nierozpuszczalne w 10% HCl są: fosforany, piryt, chloryt, haloizyt, kwarc i siarka.

4. Zawartość żelaza w badanych węglach jest za mała, aby związać całą w nich zawartość siarki na dwusiarczki żelaza. Pozostałą po związaniu na dwusiarczki żelaza, tj. na piryt (markasyt), siarkę uznać trzeba za siarkę organiczną. Obecność siarki elementarnej w drobnych ilościach nie jest wykluczona.

5. W ławicy górnej pokładu potwierdza się w zupełności słuszność tezy R. Hungera (1958), że zawartość Ca w węglu pozostaje w odwrotnej zależności do zawartości Fe.

6. Temperatury topliwości popiołów wahają się od 1265 do 1300°C. Temperatury te należałoby więc uważać raczej za średnie.

## WNIOSKI

1. Do poznania nieorganicznej substancji mineralnej w węglu nie wystarczają tylko analizy popiołów. Konieczne jest również przeprowadzenie badań tej substancji w samym węglu. Chemiczne analizy fazowe oddają tu duże usługi.

2. Bardzo pomocne przy ustalaniu składu mineralnego nieorganicznej substancji w węglu są badania mikroskopowe, zwłaszcza jeżeli chodzi o zidentyfikowanie minerałów nierozpuszczalnych w kwasie solnym, a także niektórych rozpuszczalnych w tym kwasie. Z badań A. Meisela (1957) wynika, że bardzo dużą rolę przy badaniu popiołów węglowych odgrywają badania rentgenograficzne.

3. Stwierdzenie w węglach z odkrywki Niestusz niewielkiej ilości halitu, sylwinu, gipsu oraz uwodnionych siarczanów potasu, magnezu i żelaza wskazuje, że węgle te są utworami wód pólślonych (lagunowych).

4. Na podstawie wyników badań chemicznych i mikroskopowych nieorganicznej substancji mineralnej w węglach z odkrywki Niestusz, stwierdzających w nich obecność halitu, należy w ścisłym słowa znaczeniu uważać je za węgle solne. Niemniej jednak niska zawartość tego minerału nie może mieć ujemnego wpływu na jakość wytwarzanych z tych węgla brykietów.

Dodatnią cechą tych węgla jest zupełny w nich brak huminianów sodu i potasu. Ilość rozpuszczalnych w wodzie huminianów wapnia jest tak znikoma, że nie ma podstaw do obawy, iż brykiety z tych węgla będą wykazywać własności pęczniące.

5. Ze względu na niską temperaturę wrzenia halitu (1440°C) należy się liczyć z większą niż normalnie korozją kotłów i urządzeń paleniskowych przy stosowaniu badanego węgla jako materiału opałowego.

6. Stosunkowo niska temperatura topliwości popiołów może sprzyjać przechodzeniu ich w stan szlaki w paleniskach kotłowych skonstruowanych na wysokie temperatury.

Wszystkie analizy chemiczne zamieszczone w tej pracy wykonały Urszula Dadokowa i Wanda Ścigaj. Za mozolną i pełną poświęcenia pracę składam Im najserdeczniejsze podziękowanie.

## PIŚMIENNICTWO

- HUNGER R. (1957) — Die Fazies der Braunkohle als ein bodenkundliches Problem. Bergakademie, 9, nr 1, p. 13—17. Berlin.
- KAMIENSKI M., SKOCZYLAS-CISZEWSKA K. (1956) — O skale wzbogaconej w  $P_2O_5$  w Karpatach fliszowych. Arch. min., 19, p. 161—180. Warszawa.
- MEISEL A. (1957) — Röntgenographische Untersuchungen an Braunkohlenfilteraschen. Bergakademie, 9, nr 7, p. 339—348. Berlin.
- ЗАРИЦКИЙ П. В. (1956) — О содержании фосфора в карбонатных конкрециях угленосных отложений донецкого бассейна. Докл. Акад. Наук СССР, 106, № 6, стр. 1072—1075. Москва.

ЯН КУЛЬ

**ХИМИКО-МИНЕРАЛЬНОЕ СТРОЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКОГО  
МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В БУРОМ УГЛЕ ИЗ КОНИНА  
(ЦЕНТРАЛЬНАЯ ПОЛЬША)**

**Часть II. Исследование неорганического минерального вещества**

**Содержание**

В этой работе произведена реконструкция минерального вещества в угле. Суммарный химический состав в весовых процентах проявляет недобор 10 до 16% в каждом анализе. Процентный недобор дополнен водой.

Реконструированный химический состав минерального неорганического вещества из 6 исследованных образцов представлен в таб. 4, а минеральный состав этого вещества в таб. 5.

Имея ввиду содержание NaCl и KCl, угли из обнажения Неслуш в Конине следует считать углями соляными. Однако содержание этих солей настолько ничтожно, что с практической точки зрения могут они считаться углями безсолевыми, тем более, что не содержат гуминатов натрия и калия.

Jan KUHLE

**CHEMICAL AND MINERALOGICAL STRUCTURE OF ANORGANIC MINERAL  
SUBSTANCE FOUND IN KONIN BROWN COAL**

**Part II. Investigations of the Anorganic Mineral Substance (Central Poland)**

**Summary**

In this paper the author reconstructs the chemical composition of the anorganic mineral substance from 6 examined samples (Table 4); the mineral composition of this substance he presents on Table 5. It appears from this table that the composition of the anorganic mineral substance in the investigated coals comprises:

halite, rarely sylvine, hydrated sulphates of sodium, potassium, magnesium, iron and calcium, melnikovite, calcite, salts of calcium and magnesium humic acid, silica-alumina gels, opal, phosphates (phosphorite?), pyrite (marcasite), haloisite, clinocllore, orthoclase, albite, quartz, elementary sulphur (?), as well as heavy minerals such as zircon and rutile.

The author has not investigated which trace elements are contained in the substance.

The presented mineral composition is not uniform throughout the horizon; it shows changes, both vertically and along its strike (Tables 4 and 5).

Owing to their content of NaCl and KCl, the coal types from outcrop Niesłusz at Konin should, in the strict sense of this expression, be considered to be salt coals. However, the salt content is so small that, for all practical purposes, these coals may be looked upon as being saltless, — the more so since they do not contain any salts of sodium nor potassium of humic acid which are no less harmful than are chlorides.