

Anna RÓŻKOWSKA

Zawartość chloru w węglach kamiennych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

Zawartość chloru całkowitego w 818 próbkach węgla z 19 otworów wiertniczych waha się od 63 do 18 871 g/t (w przeliczeniu na zawartość w węglu suchym). Stwierdzono zróżnicowanie regionalne oraz stratyfikację pionową tego pierwiastka. Podobne zmienności zaobserwowano w zawartościach chlorków w wyciągach wodnych z piaskowców pochodzących z analogicznych odcinków profilu karbonu, co świadczy o związku zawartości chloru w węglach z zasoleniem górotworu. Na wyraźne obniżenie ilości chloru w węglach najgłębiej zalegających wpływa również wysoki stopień uwęglenia.

WSTĘP

W ramach wszechstronnych badań głębokich poziomów karbonu produktywnego, prowadzonych przez Oddział Górnośląski Instytutu Geologicznego, wykonuje się analizy geochemiczne węgla. Jednym z oznaczanych pierwiastków jest chlor. Znajomość zawartości chloru w węglach jest istotna ze względu na jego szkodliwość w trakcie utylizacji węgla. Podczas spalania węgla już w temp. 340°C ulatnia się 98% tego pierwiastka (H.D. Lee i in. *vide* J. Kuśmierska, A. Badura, 1983). Chlor działa korozyjnie na kotły.

Zawartość chloru w węglach kamiennych waha się w bardzo szerokich granicach. Według D.J. Swaine'a (1962) wynosi ona w węglach brytyjskich do 1%, tj. 10 000 g/t (w węglu powietrzno-suchym), najczęściej rzędu kilku tysięcy g/t, a w węglach północnoamerykańskich do 4600 g/t, najczęściej 1100 g/t. W przeciwieństwie do tych wysokich koncentracji węgle z Południowej Afryki zawierają zaledwie od poniżej 20 do 230 g/t, najczęściej 85 g/t. Również węgle australijskie wykazują niskie zawartości tego pierwiastka.

W literaturze krajowej T. Mielecki (1948) podaje zawartość chloru w 40 próbkach węgla z 21 kopalń górnośląskich, która waha się od ilości śladowych do 1920 g/t (w węglu powietrzno-suchym). J. Kuśmierska (1984) przedstawia wyniki zawartości chloru w próbkach pokładowych węgla z 19 kopalń Jaworznicko-Mikołowskiego i Katowickiego ZPW, które oscylują od 20 do 3000 g/t.

Panujące obecnie poglądy, poparte wnikliwymi badaniami, wiążą genezę chloru w węglach z zasoleniem wód podziemnych (E. Skipsey, 1975; S.A. Caswell i in., 1984a; J. Herzig i in., 1985).

W literaturze dotyczącej form powiązania chloru w węglu można wyróżnić dwie szkoły. Według pierwszej chlor jest związany jako nieorganiczny chlorek sodu i potasu, w pewnych przypadkach wapnia oraz bardzo rzadko magnezu i żelaza. Według drugiej szkoły pewna część chloru jest połączona z substancją organiczną. Chlor związany w nieorganicznych chlorkach jest względnie łatwo wymywalny. Według badań S.A. Caswella i in. (1984b) mielenie próbek węgla do coraz drobniejszego ziarna powoduje otwieranie się coraz mniejszych porów i przyczynia się do zwiększenia ilości chloru wymywanego. Nieosiągalne jest jednak wymycie wodą wszystkiego chloru nawet po zmieleniu węgla do ziarna rzędu 5 μm i poniżej. F.V. Bethel (1962) przytacza pogląd, że nawet gdy chlor trafia do węgla jako chlorek sodu, to w miarę upływu czasu jest on, przynajmniej w części, związany jonowo z substancją węglową, prawdopodobnie z atomami azotu. S.A. Caswell i in. (1984b) stwierdzają, iż chlor występuje w węglach w dwóch formach. W pierwszej jako jon chlorkowy jest zawarty w roztworze wypełniającym większe pory i szczeliny węgla. Skład roztworu porowego, głównie chlorkowo-sodowy, jest analogiczny do składu współczesnych wód podziemnych wypełniających górotwór. Wykonane przez cytowanych autorów badania wykazały, że koncentracje chlorków w roztworach porowych węgla odpowiadają całkowitej ich ilości w mułowcach i piaskowcach o niskiej zawartości materii organicznej. Chlor w opisywanych roztworach porowych jest łatwo wymywany wodą. W drugiej formie występowania chlor zawarty jest w roztworach wypełniających mikropory. Zdaniem S.A. Caswella i in. (1984b) roztwory te reprezentują wody podziemne zatrzymane przez węgiel w fazie jego późnej diagenety; występujący tu chlor jest związany z materią organiczną i jest uwalniany drogą wymiany jonowej. K.G. Saunders (1980), który badał rozdział chloru w węglach brytyjskich za pomocą techniki rentgenowskiej oraz mikroskopu optycznego, stwierdził w większości próbek nadmiar chloru w stosunku do sodu. Uważa on, iż ten „nadmiarowy” chlor jest związany chemicznie z substancją węglową lub zaadsorbowany jako anion.

PRACE ANALITYCZNE

Badaniom zawartości chloru całkowitego poddawane są próbki węgla z rdzeni z otworów wiertniczych Oddziału Górnośląskiego Instytutu Geologicznego, wykonanych w ramach programu badań głębokich struktur karbonu produktywnego GZW. Wykorzystywane są próbki węgla z całego profilu karbonu produktywnego, zarówno z pokładów bilansowych, jak również pozabilansowych i wkładek węgla. Do badań laboratoryjnych przekazywana jest próbka uśredniona pobrana z całej miąższości nawierconego węgla. W niniejszym artykule omawiane są również wyniki zawartości chloru w węglach z rejonu Mikołowa, z 5 otworów wiertniczych dokumentowanych przez Katowickie Przedsiębiorstwo Geologiczne, wierconych do spągu górnośląskiej serii piaskowcowej.

Oznaczenia zawartości chloru całkowitego są wykonywane w Laboratorium Katowickiego Przedsiębiorstwa Geologicznego na podstawie normy PN-78/G-04534 z modyfikacją dotyczącą zwiększenia naważki próbki węgla do 2 g i spalania jej z mieszaniną Eschki w piecu laboratoryjnym w temp. 675°C.

Do chwili obecnej wykonano 818 oznaczeń zawartości chloru w węglach z 19

Fig. 1. Lokalizacja otworów wiertniczych
Location of boreholes

1 - granica zasięgu utworów produktywnych karbonu; 2 - nasunięcie karpackie; 3 - symbol otworu wiertniczego
1 - extent of coal-bearing Carboniferous rocks; 2 - Carpathian overthrust; 3 - symbol of bore-hole

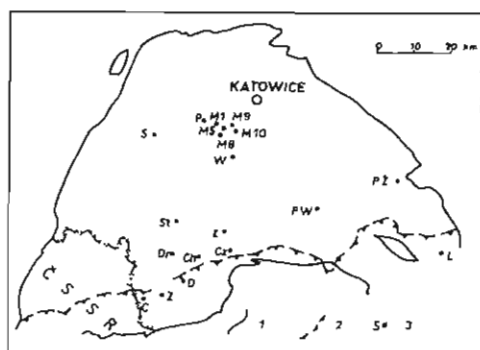


Tabela 1

Zawartość chloru całkowitego w węglach kamiennych z otworów wiertniczych GZW
(w przeliczeniu na zawartość w węglu suchym)

Otwór wiertniczy	Symbol otworu wiertniczego*	Liczba próbek	Zawartość chloru (g/t) od - do	Średnia arytmetyczna zawartości chloru (g/t)
Chybie IG 1	Ch	46	331 - 2 284	1358
Cieszyn IG 1	C	8	402 - 695	465
Czechowice IG 1	Cz	39	463 - 2 539	1669
Dębowiec IG 1	D	31	292 - 1 152	727
Drogomyśl IG 1	Dr	14	510 - 2 000	1372
Leńcze IG 1	L	9	2 673 - 10 975	4436
Łąka IG 1	Ł	47	163 - 1 869	1055
Mikołów 1	M1	35	63 - 1 760	880
Mikołów 5	M5	38	94 - 2 576	1024
Mikołów 8	M8	48	114 - 1 727	899
Mikołów 9	M9	30	209 - 2 396	1251
Mikołów 10	M10	52	93 - 2 589	1145
Paniowy IG 1	P	59	141 - 2 319	1011
Poręba Wielka IG 1	PW	74	637 - 9 717	3675
Poręba Żegoty IG 1	PZ	58	3 126 - 18 871	8887
Studzionka IG 1	St	45	275 - 1 752	1067
Szczygłowice IG 1	S	59	110 - 1 818	1052
Szczygłowice IG 1 - łupki węglowe	S	5	140 - 1 587	884
Wiry IG 1	W	98	116 - 4 117	1746
Zamarski IG 1	Z	21	301 - 4 251	903
Zamarski IG 1 - łupki węglowe	Z	2	303 - 480	392
Razem		818	63 - 18 871	-

* Symbol umieszczony na fig. 1.

Tabela 2

Zawartość chloru wymywalnego (Cl_s) w wybranych węglach z otworu wiertniczego W

Głębokość spągu pokładu węgla m	Miąższość pokładu m	Zawartość		$\frac{Cl_s^d}{Cl_t^d}$ %	Zawartość popiołu w węglu %	r_{Cl_s}/r_{Na}
		Cl_t^d g/t	Cl_s^d g/t			
334,6	2,72	116*	177*	ok. 100	23,1	0,11
958,7	0,70	3041	2039	67,0	6,1	2,46
980,2	0,55	2166	1418	65,5	30,7	1,11
1243,8	0,70	1866	709	38,0	3,6	4,04
2028,2	0,20	553	177	32,0	5,3	3,63

* Różnica między obu wartościami wynika z małej dokładności stosowanej metodyki oznaczania zarówno Cl_s , jak i Cl_t przy ich niskich zawartościach.

otworów wiertniczych, których lokalizację przedstawiono na fig. 1. Zakresy koncentracji oraz średnie arytmetyczne zawartości chloru całkowitego (w przeliczeniu na zawartość w węglu suchym – Cl_t^d) w węglach z poszczególnych otworów wiertniczych zestawiono w tab. 1. Zawartość chloru całkowitego waha się w bardzo szerokich granicach od 63 do 18 871 g/t.

Chlor wymywalny (oznaczony symbolem Cl_s) stanowi tę część chloru całkowitego (Cl_t), którą można wyekstrahować wodą. Dla stwierdzenia jaki jest jego udział w ogólnej zawartości chloru dla wybranych węgli z otworu wiertniczego W – różniących się miąższością pokładów, głębokością zalegania oraz zapopieleniem – oznaczono jego zawartość. Naważkę ok. 5 g węgla (rozdrobionego do ziarna <0,2 mm) ekstrahowano 100 ml wody zdemineralizowanej, ogrzewając próbkę zalaną wodą na łaźni wodnej przez 15 min, po czym roztwór sączono. Czynnności te powtarzano trzykrotnie z nowymi porcjami wody. W połączonych przesączach oznaczono¹ zawartość chlorków (tab. 2).

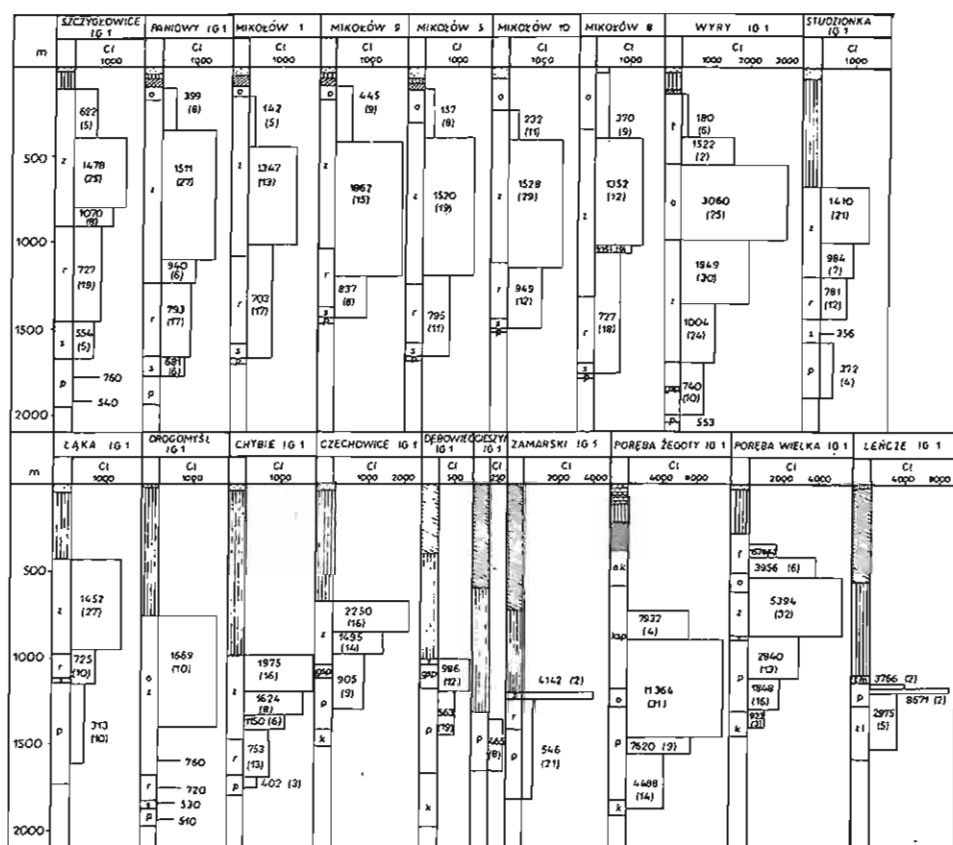
W dalszych rozważaniach wykorzystano również wyniki badań wyciągów wodnych z piaskowców oraz wyniki zawartości pierwiastka C w węglach.

ZWIĄZEK ZAWARTOŚCI CHLORU W WĘGLACH Z ZASOLENIEM GÓROTWORU

STRATYFIKACJA PIONOWA

Na podstawie badań porównawczych stwierdzono zróżnicowanie regionalne zawartości chloru w węglach z poszczególnych otworów wiertniczych oraz stratyfikację pionową (fig. 2). W większości otworów (13), usytuowanych w centralnej i północnej części badanego obszaru, przeciętne zawartości chloru są rzędu 900–1700 g/t. Najniższe wartości (przeciętnie 400–700 g/t) stwierdzono w węglach południowo-zachodniej części (otwory C, D, Z), co ma niewątpliwie związek z występowaniem na południu niecki głównej zagłębienia anomalii hydrochemicznej.

¹ Badania wykonano w Laboratorium Katowickiego Przedsiębiorstwa Geologicznego.



1 2 3 4 5 6 7 8 9

Fig. 2. Zawartości chloru w węglach w profilach otworów wiertniczych

Content of chlorine in coals from individual borehole columns

1 – czwartorzęd; 2 – trzeciorzęd; 3 – trias; 4 – nasunięte utwory sliżu karpackiego; 5 – jura; 6 – perm; 7 – karbon: ak – arkoza kwaczalska, ksp – krakowska seria piaskowcowa, l – warstwy łaziskie, sm – seria mułowcowa, o – warstwy orzeskie s.s., z – warstwy załęskie, gsp – górnośląska seria piaskowcowa, r – warstwy rudzkie s.s., s – warstwy siódłowe, p – seria paraliczna, k – kulm, zl – warstwy załęskie; 8 – średnia arytmetyczna zawartość chloru (w g/t) w odcinkach profilu karbonu; 9 – liczba przeanalizowanych próbek węgla

1 – Quaternary; 2 – Tertiary; 3 – Triassic; 4 – overthrust Carpathian Flysch series; 5 – Jurassic; 6 – Permian; 7 – Carboniferous: ak – Kwaczala arcose, ksp – Kraków Sandstone Series, l – Łaziska Beds, sm – Mudstone Series, o – Orzesze Beds s.s., z – Załęże Beds, gsp – Upper Silesian Sandstone Series, r – Ruda Beds s.s., s – Main Anticline Beds, p – paralic series, k – Culm, zl – Zalas Beds; 8 – content (arithmetic mean) of chlorine in intervals of Carboniferous section, in g/t; 9 – number of analysed coal samples

Objawia się ona obniżeniem mineralizacji wód i tym samym zasolenia górotworu w stropowych ogniwach karbonu pod nakładem izolującego trzeciorzędu. Tłumaczy to głębokie wysłodzenie utworów karbonu przed transgresją trzeciorzędową (N. Oszczytko, 1981). W węglach wschodniej i południowo-wschodniej części badanego obszaru (otwory P, PŻ, L) zawartości chloru są bardzo wysokie (rzędu 4000–9000 g/t).

W tab. 3 przedstawiono porównanie zawartości chloru w węglach z koncentracją chlorków w wyciągach wodnych z piaskowców z analogicznych odcinków pro-

filu karbonu z 10 otworów wiertniczych. Odcinki te wydzielono na zasadzie zróżnicowania zawartości tego pierwiastka. Obserwuje się podobne równoległe trendy wzrostu i spadku zawartości chloru w węglach i chlorków w wyciągach wodnych z piaskowców (w węglach z otworu wiertniczego W maksymalne zawartości chloru są nieco wyższe niż maksymalne zawartości chlorków w wyciągach wodnych z piaskowców). Wyjątkowo wysokie zawartości chloru w 2 pokładach węgla z otworu Z (z głębokości 1235,9 – 1237,0 m) w stosunku do zawartości chlorków w wyciągach wodnych z piaskowców tego otworu są zapewne związane z bardziej skomplikowaną genezą chloru. Są to naturalne półkoksy, zatem duża ilość chloru może być zależna od ich dużej porowatości.

Porównanie zawartości chloru w węglach z mapą mineralizacji wód podziemnych zagłębia (A. Rózkowski, K. Przewłocki, 1985) prowadzi do potwierdzenia poglądu o związku zawartości chloru w węglach z zasoleniem wód podziemnych.

W węglach z rejonu Mikołowa przeciętne koncentracje chloru są rzędu 1000 g/t. Mineralizacja wód podziemnych w tym rejonie do głębokości 500 m jest stosunkowo niska – poniżej 10 g/dm³.

Największe ilości chloru stwierdzono w węglach z otworu wiertniczego PŻ (średnio 8329 g/t), które występują tu poniżej 730 m głębokości. Mineralizacja wód podziemnych na głębokości 750 m wynosi 100 – 125 g/dm³.

W węglach z otworu wiertniczego PW średnia zawartość chloru wynosi 3541 g/t. Występują one poniżej 340 m głębokości. Mineralizacja wód podziemnych na głębokości 500 m kształtuje się ok. 90 g/dm³, zaś na głębokości 750 m – ok. 150 g/dm³.

W zawartościach chloru w węglach karbonu produktywnego zagłębia obserwuje się charakterystyczną stratyfikację. Przedstawiono ją na fig. 2 oraz w tab. 3. Jest ona związana z przepuszczalnością nadkładu i z głębokością zalegania węgla, natomiast nie pokrywa się z granicami stratygraficznymi poszczególnych ogniw karbonu produktywnego.

W węglach otworów wiertniczych usytuowanych w północnej części badanego obszaru (S, P, M1, M5, M8, M9, M10, W), przy niewielkich miąższościach przepuszczalnego nadkładu – w strefie najpłytszej, sięgającej maksymalnie 520 m – zawartości chloru są niskie (przeciętnie od 142 do 622 g/t). Wydaje się prawdopodobne, iż część chloru została wymyta przez przesączające się przez górotwór wody atmosferyczne. Poniżej tej strefy, do głębokości ok. 1000 m, koncentracje chloru są najwyższe w profilu, wynosząc przeciętnie od 1347 do 3060 g/t. Poniżej obserwuje się stopniowy spadek ilości tego pierwiastka do 700 g/t, co jest związane zarówno z obniżonym zasoleniem górotworu (tab. 3), jak i wyższym stopniem metamorfizmu węgla.

W południowej części badanego obszaru (otwory St, Ł, Dr, Ch, Cz) utwory karbonu produktywnego leżą pod miąższym, nieprzepuszczalnym nadkładem trzeciorzędu. W węglach występujących w ich stropowej części nie obserwuje się obniżonych zawartości chloru. Maksymalne jego koncentracje oznaczono bezpośrednio pod nadkładem na odcinku kilkuset metrów. Wynoszą one przeciętnie 1410 – 2250 g/t, po czym wraz z głębokością zmniejszają się.

W południowo-zachodniej części badanego obszaru (otwory D, C, Z) utwory karbonu produktywnego leżą pod miąższym nadkładem nasuniętego fliszu karpackiego oraz autochtonicznych utworów molasowych zapadliska przedkarpackiego. W cienkich na ogół pokładach i warstwach zawartości chloru są niskie (przeciętnie 465 – 903 g/t).

W południowo-wschodniej części badanego obszaru (otwory wiertnicze PŻ, PW, L) koncentracje chloru w węglach są najwyższe wśród dotychczas stwierdzonych. W otworze PŻ nadkład o miąższości ok. 390 m stanowią utwory czwarto-

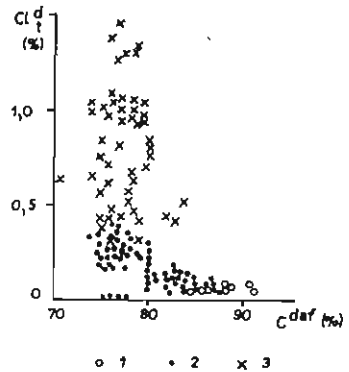
Tabela 3

Porównanie zawartości chloru w węglach oraz chlorków w wyciągach wodnych z piaskowców z analogicznych odcinków profilu karbonu

Symbol otworu	Interwał głębokości m	Liczba próbek węgli	Przeciętna zawartość Cl w węglach g/t	Interwał głębokości m	Liczba próbek piaskowców	Przeciętna zawartość Cl w wyciągach wodnych g/t
Ch	-	-	-	911,1 - 986,30	15	299
	1010,4 - 1203,95	16	1975	1004,40 - 1200,25	11	1802
	1278,40 - 1363,00	8	1624	1219,00 - 1277,40	2	1737
	1375,95 - 1412,10	6	1150	1367,00 - 1418,70	4	793
	1430,3 - 1691,45	13	753	1424,30 - 1696,30	22	833
	1701,35 - 1726,85	3	402	1703,90 - 1735,90	3	561
-	-	-	-	1740,70 - 1793,00	5	638
C	-	-	-	1335,50 - 1346,90	4	2351
	1349,80 - 1644,95	8	465	1352,70 - 1634,60	39	1149
Cz	689,95 - 866,30	16	2250	679,0 - 864,20	15	1816
	885,70 - 969,30	14	1495	894,60 - 1028,00	11	1658
	1034,60 - 1323,35	9	905	1032,20 - 1328,20	18	1380
D	1018,00 - 1175,50	12	986	1008,3 - 1185,5	21	975
	1197,50 - 1557,15	19	563	1191,0 - 1554,0	37	855
Dr	774,0 - 1500,0	10	1669	782,4 - 1550,3	31	2219
P	117,40 - 358,40	8	399	126,00 - 413,60	12	284
	452,55 - 1099,40	22	1511	421,80 - 1096,80	22	2448
	1144,40 - 1787,00	29	800	1120,50 - 1788,00	32	2423
	-	-	-	1788,00 - 1932,00	7	1222
PW	-	-	-	274,00 - 337,20	14	632
	339,4 - 418,75	4	1578	341,10 - 421,60	17	1124
	-	-	-	426,90 - 480,80	12	1851
	480,90 - 543,3	6	3956	484,8 - 537,10	7	2887
	551,00 - 873,25	32	5394	570,00 - 855,10	23	4364
	882,40 - 1119,55	13	2840	885,40 - 1120,10	16	2251
	1132,80 - 1301,90	16	1848	1128,00 - 1286,20	15	1951
1310,30 - 1399,05	3	923	1328,20 - 1411,10	8	1817	
PZ	-	-	-	516,0 - 721,0	26	3582
	729,30 - 866,30	4	7932	731,5 - 853,0	15	4770
	869,30 - 1464,75	31	11 364	877,8 - 1469,0	49	5490
	1471,35 - 1557,90	9	7620	1474,5 - 1562,0	8	3245
	1574,40 - 1871,05	14	4488	1569,4 - 1880,0	27	4485
W	143,60 - 341,50	6	180	122,0 - 345,0	10	115
	509,40 - 510,30	2	1522	-	-	-
	566,10 - 1018,50	25	3060	470,0 - 1007,8	24	3165
	1044,60 - 1359,10	30	1949	1030,0 - 1344,0	20	4489
	1418,00 - 1692,60	24	1004	1361,40 - 1690,50	13	3056
	1727,70 - 2028,20	11	723	1715,0 - 2018,0	38	1660
Z	-	-	-	1115,0*	1	372
	1235,9 - 1237,0	2	4142	-	-	-
	-	-	-	1279,8*	1	367
	-	-	-	1292,0 - 1328,0	7	810
	1352,70 - 1818,30	21	546	1333,0 - 1668,8	21	514
-	-	-	1675,5 - 1774,0	5	1553	

* Głębokość spągu warstwy

Fig. 3. Zawartości chloru całkowitego w węglach w zależności od zawartości w nich pierwiastka C
Total chlorine content in coals in relation to the content of carbon



Węgły z otworów wiertniczych: 1 - C, 2 - W, 3 - PŻ
Coals from boreholes: 1 - C, 2 - W, 3 - PŻ

rzędu, jury, triasu i permu. Stropowe ogniwo karbonu jest arkożą kwaczalską. Węgły występują od głębokości ok. 720 m. Podobnie jak w obszarze północnym można tu wyróżnić trzy zasadnicze strefy o zróżnicowanej zawartości chloru. W strefie najwyższej jest ona wysoka (przeciętnie 7932 g/t), lecz niższa niż w środkowej, gdzie wynosi przeciętnie 11 364 g/t i maksymalnie 18 871 g/t Cl_d^{daf} . Poniżej, w miarę rosnącej głębokości, ilość chloru obniża się. Węgły z tego otworu wiertniczego charakteryzują się wyjątkowo dużą wilgotnością w stanie powietrzno-suchym, sięgającą nawet 9%.

W otworze wiertniczym PW nadkład stanowią osady czwartorzędu oraz autochtoniczne utwory molasowe zapadliska przedkarpackiego. Węgły zalegają od ok. 340 m głębokości. Zmienność zawartości chloru jest analogiczna jak w węglach z otworu PŻ, aczkolwiek jest ona niższa (średnio 3675 g/t).

Otwór wiertniczy L został usytuowany w skrajnie południowo-wschodniej części zagłębia. Nadkład tworzy cienka warstwa utworów czwartorzędowych, nasunięty flisz karpacki oraz miocenijska seria molasowa znacznej miąższości. Nieliczne, cienkie wkładki węgla o stosunkowo niskim stopniu uwęglenia (70–81% C^{daf}) występują od głębokości ok. 1150 m. Zawartość chloru kształtuje się w nich podobnie jak w otworach PŻ i PW: w 2 pokładach węgla ze stropowego odcinka profilu jest mniejsza od średniej, w 2 pokładach węgla zalegających nieco głębiej – najwyższa i w węglach leżących poniżej – stopniowo malejąca.

W związku z omówioną stratyfikacją należy zwrócić uwagę na zagadnienie węgla serii paralicznej. Niektórzy autorzy wysuwali pogląd, iż węgle te winny mieć więcej chloru niż węgle serii limnicznej, w związku z przybrzeżnomorską facją ich sedimentacji. Przedstawione w tym artykule dane zmieniają ten pogląd. Wszystkie przeanalizowane węgle serii paralicznej mają niskie zawartości chloru związane zarówno z małym zasoleniem towarzyszących im skał, jak i dużym stopniem uwęglenia.

ZWIĄZEK ZAWARTOŚCI CHLORU W WĘGLACH ZE STOPNIEM ICH UWĘGLENIA

E. Skipsey (1974, 1975), badając węgle brytyjskie, stwierdził wyraźny spadek koncentracji chloru w węglach wysoko zmetamorfizowanych o zawartości pierwiastka C (C^{dmmf}) powyżej 86%. Wysunął pogląd, iż sód i chlor obecne w węglu są zaadsorbowane z solanek. Węgły wyżej zmetamorfizowane okazują się niezdol-

Tabela 4

Zawartość chloru w węglach o tej samej zawartości pierwiastka C (80% C^{daf}) w zależności od usytuowania otworu oraz głębokości zalegania węgla

Rejon centralny – otwór W		Rejon wschodni – otwór PŻ	
głębokość spągu pokładu m	zawartość chloru (Cl ^g) g/t	głębokość spągu pokładu m	zawartość chloru (Cl ^g) g/t
1098,2	2320	1427,9	8420
1107,2	2050	1499,2	8530
1135,75	2443	1514,4	8530
1170,9	2650	1524,9	7860
1219,8	1960	1553,5	7140
1238,15	1989		
1261,8	1734		
1265,0	1900		
1355,4	1020		
1359,1	1273		
1418,0	903		
1451,1	887		
1628,45	923		
Średnio	1696	średnio	8096

ne do zaadsorbowania większej ilości tych jonów ze względu na małą powierzchnię właściwą porów w mikrostrukturze węgla (I. Twardowska, 1981). Na podobną zależność w odniesieniu do węgla górnośląskich wskazuje obniżenie się zawartości chloru wraz z głębokością zalegania węgla, na ogół równoznaczną ze wzrastającym stopniem uwęglenia. Z zależności tej należy wykluczyć węgle o niskiej zawartości zarówno pierwiastka C, jak i Cl, występujące w najpłytszej strefie „wymycia” chloru, tj. w północnej i wschodniej części badanego obszaru.

W nawiązaniu do zależności C^{dmf}/Cl, przedstawionej przez E. Skipseya (1974), wykonano analogiczne porównanie zawartości chloru z zawartością pierwiastka C (C^{daf}) dla węgla z 3 wybranych otworów wiertniczych wyraźnie różniących się zarówno ilością chloru, jak i stopniem uwęglenia (fig. 3). W węglach z otworu wiertniczego C, o wysokiej zawartości pierwiastka C, zawartość chloru jest bardzo niska, mimo że koncentracja chlorków w wyciągach wodnych z piaskowców jest stosunkowo wysoka (tab. 3).

W węglach z otworu W obserwuje się na ogół spadek zawartości chloru ze wzrostem zawartości pierwiastka C. Od tej zależności odbiegają nisko uwęglone węgle stropu karbonu, w których koncentracja chloru jest minimalna, co się wiąże z omawianą uprzednio strefą „wymycia” chloru. W węglach z otworu wiertniczego PŻ, o niskiej zawartości pierwiastka C a bardzo wysokiej chloru, brak związku między tymi parametrami.

Wydaje się, że zawartość chloru w większej mierze zależy od zasolenia górotworu niż od stopnia uwęglenia. Dla zilustrowania tej tezy w tab. 4 zestawiono zawartości chloru w węglach o tej samej, stosunkowo wysokiej zawartości pierwiastka C (80% C^{daf}) z otworów W i PŻ. Różnica przeciętnej zawartości chloru wynosi aż 6400 g/t. Równocześnie obserwuje się spadek ilości chloru z głębokością.

SPOSÓB POWIĄZANIA CHLORU W WĘGLACH

W tab. 2 przedstawiono wyniki zawartości chloru wymywalnego w wybranych węglach z otworu W. Całkowita wymywalność niewielkiej zresztą ilości chloru z węgla z głębokości 334,6 m może być związana z występowaniem tego węgla w omawianej uprzednio strefie „wymycia” chloru. Oprócz tego węgiel ten zawiera dość znaczną ilość substancji mineralnej, na co wskazuje zawartość popiołu (23,1%). Według S.A. Caswella i in. (1984b) oraz J. Herziga i in. (1985) chlor występujący w płonnych skałach karbońskich jest całkowicie związany nieorganicznie.

Dla węgla z otworu W wykonano przeliczenia stechiometryczne zawartości sodu i chloru. Sód oznaczony w popiołach węglowych jako Na_2O przeliczono na zawartość Na w węglu. W 6 pokładach węgla z głębokości 150,10–347,50 m, a więc w strefie obniżonych zawartości chloru, stosunek stechiometryczny $r\text{Cl}/r\text{Na}$ wskazuje na dużą przewagę sodu nad chlorem. Waha się ona w granicach 0,11–0,41 i wynosi średnio 0,22. W węglach występujących niżej (tab. 2) chlor wymywalny stanowi 32–77,7% chloru całkowitego, co wskazuje na prawdopodobne powiązanie jego części z substancją organiczną węgla. Stosunek stechiometryczny $r\text{Cl}/r\text{Na}$ świadczy o wyraźnej przewadze chloru nad sodem zarówno w węglach poddanych oznaczeniu zawartości chloru wymywalnego, jak i w pozostałych węglach z otworu W, leżących poniżej 500 m. W węglach silnie zapozielenych stosunek $r\text{Cl}/r\text{Na}$ jest bliski jedności.

WNIOSKI

Zawartość chloru całkowitego w węglach południowej i południowo-wschodniej części GZW, wahająca się w bardzo szerokich granicach od 63 do 18 871 g/t, wykazuje zróżnicowanie regionalne. Najwięcej chloru mają węgle ze wschodniej i południowo-wschodniej części badanego obszaru, najmniej – z południowo-zachodniej, pośrednio (rzędu 1000 g/t) – z centralnej i południowej. Stwierdzono związek zawartości chloru zarówno ze stopniem mineralizacji wód podziemnych, jak i zasoleniem górotworu.

Zaobserwowano stratyfikację pionową w zawartości chloru w węglach w profilu karbonu, zależną od przepuszczalności nadkładu oraz od głębokości zalegania węgla, natomiast niezależną od granic litostratygraficznych poszczególnych ogniw karbonu.

Węgle serii paralicznej mają bardzo niskie koncentracje chloru, wbrew uprzednio wysuwanym hipotezom o wyższych zawartościach w porównaniu z węglami serii limnicznych.

Potwierdzono wniosek E. Skipseya (1974) dotyczący zależności zawartości chloru od stopnia uwęglenia węgla wysoko zmetamorfizowanych (o zawartości pierwiastka C^{dar} powyżej 86%), natomiast nie wykazano takiej zależności dla węgla o niższej zawartości pierwiastka C.

PIŚMIENICTWO

- BETHEL F.V. (1962) – The distribution and origin of minor elements in coal. The British Coal Utilization Research Association. Monthly Bull., 26, p. 401–430, nr 12.
- CASWELL S.A., HOLMES I.F., SPEARS D.A. (1984a) – Total chlorine in coal seam profiles from the South Staffordshire (Cannock) coalfield. Fuel, 63, June, p. 782–787.
- CASWELL S.A., HOLMES I.F., SPEARS D.A. (1984b) – Water-soluble chlorine and associated major cations from the coal and mudrocks of the Cannock and North Staffordshire coalfields. Fuel, 63, June, p. 774–780.
- HERZIG J., SZCZEPAŃSKA J., WITCZAK S. (1985) – Zmienność koncentracji jonu chlorkowego w skałach karbońskich Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz jej przyczyny. W: Aktualne problemy hydrogeologii, p. 175–186. Kraków–Karniowice.
- KUŚMIERSKA J. (1984) – Zanieczyszczenia polskich węgla kamiennych w aspekcie ochrony środowiska. W: Problemy badań węgla w pracach geologiczno-złożowych w aspekcie nowych technologii jego utylizacji, p. 92–104.
- KUŚMIERSKA J., BADURA A. (1983) – Zastosowanie techniki fluorescencji rentgenowskiej do oznaczania chloru w węglach. Prz. Górn., 7/8, p. 335–342.
- MIELECKI T. (1948) – Przyczynek do poznania zawartości chloru w polskich węglach. Biul. Inst. Węgl., 36.
- OSZCZYPKO N. (1981) – Wpływ neogeńskiej przebudowy przedgórze Karpat na warunki hydrodynamiczne i hydrochemiczne zapadliska przedkarpackiego. Biul. Inst. Geol., 325, p. 5–87.
- RÓŻKOWSKI A., PRZEWŁOCKI K. (1985) – Wody podziemne Górnośląskiego Zagłębia Węglowego w świetle badań hydrochemicznych i izotopowych. W: Aktualne problemy hydrogeologii, p. 149–162. Kraków–Karniowice.
- SAUNDERS K.G. (1980) – Microstructural studies of chlorine in some British coals. J. Inst. Energy, 53, p. 109–115, nr 416.
- SKIPSEY E. (1974) – Distribution of alkali chloride in British coal seams. Fuel, 53, p. 258–267, nr 9.
- SKIPSEY E. (1975) – Relations between chlorine in coal and the salinity of strata waters. Fuel, 54, p. 121–125, nr 9.
- SWAINE D.J. (1962) – Trace elements in coal. II. Origin, mode of occurrence and economic importance. C.S.I.R.O. Div. Coal Res. Tech. Commun., 45.
- TWARDOWSKA I. (1981) – Mechanizm i dynamika ługowania odpadów karbońskich na zwalowskich. Pr. Stud. PAN, 25.

Анна РУЖКОВСКА

**СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРА В КАМЕННЫХ УГЛЯХ
ВЕРХНЕСИЛЕЗСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА**

Резюме

Содержание полного хлора было определено в 818 образцах угля, отобранных из 19 буровых скважин (фиг. 1). В 14 скважинах был пройден полный разрез продуктивного карбона, в 5 скважинах — отложения алевритовой серии и верхнесилезской песчаной серии.

Содержание полного хлора в исследуемых углях колеблется в очень широких пределах: от 63 до 18 871 г/т в пересчете на содержание в сухом угле (таб. 1).

Содержание хлора в углях весьма различно по площади. В углях из скважин, расположенных в центральной части и на юге рассматриваемого угольного бассейна, содержание хлора обычно сохраняется в пределах 900—1700 г/т, в углях ЮЗ части его содержание невелико, а в углях восточной и юго-восточной части бассейна достаточно высокое.

Содержание хлора в углях изменчиво в такой же степени как и содержание хлоридов в водных вытяжках из песчаников аналогичных участков разреза (таб. 3).

Установлена вертикальная стратификация содержания хлора в углях (фиг. 2). На севере Верхнесилезского угольного бассейна, при небольших мощностях предполагаемого покрова, содержание хлора в углях в самых верхних пластах невелико, несколько ниже оно достигает максимальной величины, а в глубокозалегających угольных пластах содержание хлора постепенно уменьшается. В скважинах, пробуренных на юге бассейна, при мощном покрове в верхах разреза карбона не наблюдается пониженного содержания хлора в углях, его содержание достигает максимальной величины непосредственно под покровом, а затем постепенно понижается по мере увеличения глубины залегания угля. На востоке и юго-востоке бассейна, где содержание хлора максимально, наблюдается такая же стратификация как и на севере. Причиной явно выраженного уменьшения содержания хлора в глубокозалегających углях, кроме понижения солености пород, является и высокая степень их углефикации.

Anna RÓŹKOWSKA

CONTENT OF CHLORINE IN COALS OF THE UPPER SILESIA COAL BASIN

Summary

The paper presents results of estimations of total chlorine content in 818 samples of coals from 19 boreholes (Fig. 1). Fourteen of these boreholes penetrated the whole section of the coal-bearing Carboniferous, and the remaining five — rocks of the Mudstone Series and Upper Silesian Sandstone Series. The range of variability of total chlorine content in the studied samples appears very wide: from 63 to 18,871 g/t (values converted to content in dry coal) — Table 1.

The studies also showed some regional variability in content of chlorine. Coals from boreholes situated in central and southern parts of the studied area yield chlorine in amounts from 900 to 1,700 g/t, whereas those from SW part appear characterized by lower contents and those from E and SE part — higher contents of that element.

The variability in content of chlorine in coals appears generally similar to that of chlorides in water extracts from sandstones from the same parts of borehole sections (Table 3).

A vertical stratification in content of chlorine in coals was also found (Fig. 2). In northern part of the studied area, where thickness of permeable cover rocks is small, the content is low in coals from the uppermost part of the Carboniferous section to increase to the highest values in coals occurring somewhat below and gradually decrease downwards along with depth. In borehole columns from southern part of the area, where cover rocks are thicker, the content of chlorine does not decrease but is the highest in coals from top part of the Carboniferous to decrease downwards along with depth. Coals from E and SE parts of the studied area, characterized by the highest content of chlorine, display similar stratification as those from the northern part.

The marked decrease in content of chlorine in the deepest-seated coals is due to a general decrease in salinity of rock massifs as well as high degree of their coalification.