

2

DYSTRYBUCJA PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH (REE) W PROCESIE SEKWENCYJNEGO ŁUGOWANIA WĘGLA Z POKŁADU 404 KWK „PNIÓWEK” (GZW)

2.1 WPROWADZENIE

Do pierwiastków ziem rzadkich (Rare Earth Elements REE) zalicza się 17 pierwiastków, tj. 15 pierwiastków z grupy lantanowców (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu) oraz Sc i Y. Ze względu na właściwości w grupie lantanowców wydziela się dwie podgrupy: lekkie pierwiastki ziem rzadkich (Light Rare Elements LREE) – La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm i Eu) i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich (Heavy Rare Elements HREE) – Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu. W literaturze coraz częściej pojawia się również podział pierwiastków ziem rzadkich na trzy podgrupy: lekkie pierwiastki ziem rzadkich (Light Rare Elements LREE) – La, Ce, Pr, Nd), pośrednie pierwiastki ziem rzadkich (Intermediate Rare Earth Elements MREE) – Pm, Sm, Eu, Gd i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich (Heavy Rare Elements HREE) – Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu.

REE w węglu stanowią grupę pierwiastków o specjalnym znaczeniu. Ze względu na ich własności chemiczne są zwykle badane, jako cała grupa rzadziej, jako pojedyncze pierwiastki. W węglu REE najczęściej występują w powiązaniu z minerałami [19, 35]. Potencjalnymi nośnikami REE w węglu kamiennym mogą być minerały z grupy fosforanów, minerały ilaste oraz niektóre siarczki [13, 37, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Inne badania wykazały jednak, że REE w węglu mogą być związane zarówno z substancją organiczną, jak i nieorganiczną [1, 13, 15, 24, 31]. Badania pierwiastków ziem rzadkich w węglu dowodzą ponadto, że HREE charakteryzują się większym powinowactwem z substancją organiczną węgla niż LREE [7, 9, 11, 12].

Pierwiastki ziem rzadkich w węglu kamiennym mogą dostarczać informacji o genezie i warunkach, w jakich tworzył się węgiel [15], a ich zawartość jest zmienna i zależy od jego składu petrograficznego, mineralnego, jak i własności chemicznych [26, 31, 32, 37,41,46].

W ostatnich latach badania dotyczące występowania i zawartości pierwiastków śladowych, w tym REE w węglu zyskują na znaczeniu [6, 10, 14, 18,

21, 27, 28, 33, 36, 39,40, 46]. Zainteresowanie tymi pierwiastkami dotyczy przede wszystkim problemów ekologicznych związanych z wydobyciem, przetwórstwem i spalaniem węgla. Ponadto niektóre pierwiastki ziem rzadkich znajdują się na liście 14 surowców krytycznych w UE o znaczeniu strategicznym dla rozwoju nowoczesnych, wysoko zawansowanych technologii. Dlatego celem prac badawczych jest uzyskanie danych potrzebnych do opracowania i doskonalenia metod technologicznych odzyskiwania niektórych pierwiastków rzadkich z węgla i produktów ubocznych jego przemysłowego użytkowania. W Polsce także od wielu lat prowadzone są badania dotyczące pierwiastków śladowych (w tym REE) w węglu [m.in.: 1, 3, 20, 22, 23, 25, 29, 30, 32, 38].

W Polsce występują bogate złoża węgla kamiennego, który jest jednym z ważniejszych paliw stosowanych do wytwarzania energii. Celowe wydaje się zatem podjęcie systematycznych badań do określenia zawartości pierwiastków REE zarówno w węglu kamiennym jak i produktach jego spalania. Wyniki tych badań, oprócz celów poznawczych, mogą w przyszłości zaowocować opracowaniem technologii pozyskiwania REE z popiołów. Ważnym kierunkiem badań mogłoby być pozyskiwanie pierwiastków ziem rzadkich z popiołów pochodzących ze spalania węgla, w których zawartość REE jest od kilku do kilkudziesięciu razy większa w stosunku do ich zawartości w węglu. Może to stanowić ważny element dyrektywy odpadowej parlamentu europejskiego i czystych technologii węglowych, pozwalający na ochronę naturalnych zasobów i zmniejszenie ilości odpadów w środowisku.

Celem niniejszej pracy było określenie dystrybucji REE w procesie sekwencyjnego chemicznego ługowania próbek węgla. Dotychczas szczegółowe badania zawartości REE w węglu z terenu Polski nie były prowadzone, a zapotrzebowanie rynkowe i zastosowanie w nowoczesnych technologiach tych pierwiastków jest tak ogromne [4, 5], że wydaje się uzasadnione ich wielokierunkowe poszukiwanie.

2.2 OPRÓBOWANIE I METODYKA BADAŃ

Zbadano cztery próbki bruzdowe węgla pobrane z pokładów 404/1 i 404/2 warstw rudzkich z KWK Pniówek zgodnie z normą PN-ISO 13909.

Próbki bruzdowe węgla pomniejszono, uśredniono i rozdrobniono do frakcji $\varphi < 1$ mm, a następnie wykonano preparaty ziarnowe – brykiety wg PN-ISO 7404-2 do badań mikroskopowych. Do analiz chemicznych i rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej (XRD) próbki rozdrobniono do frakcji $\varphi < 0,2$ mm i $\varphi < 0,1$ mm.

W ramach badań mikroskopowych wykonano pomiary średniej refleksyjności R_r wityrynit i analizę grup macerałów PN-ISO 7404-3. Do badań mikroskopowych wykorzystano mikroskop do światła odbitego firmy Zeiss z mikrofotometrem. Zastosowano ciecz imersyjną o współczynniku załamania światła $n_o = 1,5176$, w temperaturze 23°C, przy długości fali świetlnej $\lambda = 546$ nm.

W celu określenia składu mineralnego próbki węgla, zmielone do frakcji $\varphi <$

0,1 mm, wzbogacano w mieszaninie tetrachloroetyleny i toluenu o gęstości $d = 1,40 \text{ g/cm}^3$. Dla frakcji o gęstości $d > 1,40 \text{ g/cm}^3$ wykonano rentgenowską analizę fazową przy użyciu dyfraktometru firmy EmpyreanPANalytical. Zastosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha$. Dyfraktogramy rejestrowano w zakresie kątowym 2θ od 5° do 70° z krokiem $0,02^\circ$, w czasie 2 s. Zawartość zidentyfikowanych faz mineralnych określono na podstawie ilościowej analizy dyfrakcyjnej, którą przeprowadzono wykorzystując metodę Rietvelda i program SiroQuant® Version V3.0.

Proces sekwencyjnego chemicznego ługowania próbek węgla przeprowadzono wykorzystując pięciostopniową, zmodyfikowaną procedurę ługowania opisaną w pracy D.A. Spears [34].

W etapie I do próbki węgla o masie około 0,5 g, zmielonej do frakcji $\varphi < 0,2 \text{ mm}$ dodano 15 ml dejonizowanej wody i wytrząsano przez 12 h. Zawiesinę wirowano przez 10 minut z prędkością 4000 obr/min. Roztwór z nad osadu zdekantowano do kolb miarowych i uzupełniono dejonizowaną wodą do objętości 25 ml. Roztwór uzyskany po etapie I zawierał pierwiastki związane w cieczach zawartych w porach węgla (głównie woda higroskopijna) oraz w minerałach rozpuszczalnych w wodzie (głównie siarczany).

W etapie II do stałej pozostałości z etapu I dodano 15 ml rozcieńczonego (3%) HCl i wytrząsano przez 12 godzin. Otrzymaną zawiesinę wirowano przez 10 minut przy 4000 obr/min. Klarowny roztwór z nad osadu zdekantowano do kolb miarowych i uzupełniono dejonizowaną wodą do objętości 25 ml. Roztwór uzyskany po etapie II zawierał pierwiastki związane z minerałami węglanowymi (głównie z kalcytem), monosiaczkami i kationami wymiennymi.

W etapie III do stałej pozostałości z etapu II dodano 15 ml rozcieńczonego (5%) HNO_3 i poddano ekstrakcji na ciepło na łaźni wodnej w temperaturze 80°C przez 30 min. Zawiesinę wirowano tak jak w etapach I i II. Kolejny roztwór do analizy uzyskano po dekantacji i rozcieńczeniu dejonizowaną wodą w kolbie miarowej do 25 ml. Roztwór uzyskany po etapie III zawierał pierwiastki związane z pirytem i minerałami węglanowymi (głównie dolomitem i ankerytem).

W etapie IV do stałej pozostałości z etapu III dodano 10 ml stężonego HNO_3 i poddano mineralizacji wspomaganą promieniowaniem mikrofalowym w obiegu zamkniętym, w naczyniach teflonowych. Powstały roztwór przeniesiono z powrotem do próbki i uzupełniono stężonym HNO_3 do objętości 30 ml i następnie wirowano przez 10 minut przy 4000 obr/min w celu oddzielenia stałej pozostałości. Roztwór po dekantacji rozcieńczano dejonizowaną wodą w kolbie miarowej do 50 ml. Zawierał on pierwiastki związane z materią organiczną.

W etapie V stałą pozostałość z etapu IV przeniesiono do naczynia teflonowego i po dodaniu 7,5 ml stężonego HCl i 2,5 ml HF poddano ponownej mineralizacji mikrofalowej. Finalny roztwór odparowano do sucha. Stałą pozostałość rozpuszczono w 10 ml stężonego HNO_3 i uzupełniono dejonizowaną wodą do 50 ml. Roztwór uzyskany po etapie V zawierał pierwiastki związane z krzemianami.

Zawartość REE w roztworach uzyskanych z poszczególnych etapów sekwencyjnego chemicznego ługowania oznaczono metodą ICP-MS przy użyciu spektrometru masowego Varian 810-MS ICP (Varian, Australia). Zastosowano następujące warunki pomiarowe: zasilanie RF 1,4 kW, przepływ plazmy 17 l/min, przepływ nebulizatora 1,00 l/min. Wykorzystano metodę krzywej kalibracyjnej. Do przygotowania krzywej kalibracyjnej używano roztworów o stężeniach z zakresu 0,02-20 µg/l. Roztwory te przygotowano wykorzystując wzorce wielopierwiastkowe P/N 4400-ICPMS1, ICP-MS Concentration Verification Check Standard I (REE, 10 mg/l, Peak Performance CPI International) i jednopierwiastkowe roztwory mianowane (inne pierwiastki, 1000 mg/l, Peak Performance, CPI International). Do wykonania roztworów kalibracyjnych wykorzystano ultra czystą wodę (Simplicity Water Purification Systems, MerckMillipore).

2.3 WYNIKI BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji stwierdzono, że wityrynit z badanych próbek węgla charakteryzuje się średnią refleksyjnością z zakresu od $R_r = 1,11\%$ (próbka M10, pokład 404/1) do $R_r = 1,16\%$ (próbka M5, pokład 404/2), przy odchyleniu standardowym z zakresu $s = (0,04-0,05)\%$ (tab. 2.1). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że badane próbki charakteryzują się podobnym stopniem uwęglenia. Według klasyfikacji PN-ISO 11760:2007 reprezentują one węgiel średniouwęglony metabitumiczny B.

Analiza grup macerałów wykazała, że we wszystkich badanych próbkach węgla zawartość wityrynytu (V^{mmf}) jest większa od 60% (tab. 2.1) zatem zaliczono je do umiarkowanie wysokowityrynitowych (PN-ISO 11760:2007).

Zawartość liptynytu w badanych próbkach węgla (L^{mmf}) waha się w niewielkim zakresie $L^{mmf} = (3-7)\%$ (tab. 2.1), a udział w nich inertynyty jest mało zróżnicowany i waha się w zakresie $I^{mmf} = (23-25)\%$ (tab. 2.1).

Tabela 2.1 Stopień uwęglenia, skład petrograficzny i zawartość popiołu w próbkach brzdowych węgla

Pokład	Próbka	R_r	s	V^{mmf}	L^{mmf}	I^{mmf}	SM	A^d
		[%]	[%]	[% obj.]				[% mas]
404/1	M10	1,11	0,04	68	7	25	2	6,79
	M13	1,14	0,04	72	5	23	1	8,76
404/2	M5	1,16	0,04	73	3	24	2	2,64
	M6	1,15	0,05	71	4	25	11	4,59

Objaśnienia: R_r – średnia refleksyjność wityrynytu, s – odchylenie standardowe średniej refleksyjności wityrynytu, V , L , I – zawartość odpowiednio wityrynytu, liptynytu, inertynyty, mmf – stan bez substancji mineralnej, SM – zawartość substancji mineralnej, A^d – zawartość popiołu

Źródło: [2].

Zawartość substancji mineralnej tylko w próbce M6 wynosi 11%, natomiast w pozostałych próbkach nie przekracza 2% (tab. 2.1). Substancja mineralna reprezentowana jest głównie przez minerały węglanowe i rzadziej przez składniki polimineralne zbudowane z węglanów, minerałów ilastych i innych bardzo

drobnych skupień minerałów trudnych do identyfikacji mikroskopowej (w świetle odbitym). Minerale węglanowe występują najczęściej, jako wypełnienie przestrzeni komórkowych w semifuzynicie, rzadziej, jako pojedyncze ziarna. Substancja polimineralna występuje tylko w formie pojedynczych ziaren, które wykazują słabą fluorescencję (w barwach od żółtej do pomarańczowej), związaną prawdopodobnie z występowaniem oprócz składników mineralnych substancji bitumicznej.

Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono w badanych próbkach węgla obecność minerałów węglanowych (syderyt, dolomit, kalcyt) oraz kaolinitu. Ponadto w próbkach stwierdzono obecność apatyty i kwarcu.

Ilościowa rentgenowska analiza fazowa wykazała, że istnieją różnice w udziale poszczególnych faz mineralnych w obu analizowanych pokładach (tab. 2.2). W węglu z pokładu 404/1 dominującym składnikiem mineralnym jest kaolinit, którego udział wynosi 45,2% (M13) i 65,0% (M10). W obu analizowanych próbkach w składzie substancji mineralnej występuje też apatyt, którego zawartość wynosi 13,2% (M10) i 47,6% (M13). Udział minerałów z grupy węglanów w badanych próbkach wynosi 5,1% (M13) i 21,8% (M10). Jest to przede wszystkim syderyt, a w próbce M10 stwierdzono także obecność dolomitu. Dodatkowo analiza XRD wykazała, że w próbce M13 występuje kwarc (2,1%; tab. 2.2).

W próbkach z pokładu 404/2 dominującym składnikiem mineralnym są węglany (syderyt i dolomit) których udział wynosi odpowiednio 72,8% (M5) i 96,6% (M6). W próbce M6 stwierdzono dodatkowo obecność kalcytu. W obu analizowanych próbkach stwierdzono także kaolinit (3,5% i 24,8% odpowiednio w próbkach M6 i M5). Dodatkowo analiza XRD wykazała, że w próbce M5 występuje również kwarc (2,3%). Prawdopodobnie kwarc wraz z kaolinitem są drobnokrystalicznymi składnikami ziaren polimineralnych w próbce M5 (tab. 2.2).

Tabela 2.2 Udział faz mineralnych w badanych próbkach (analizy ilościowe XRD)

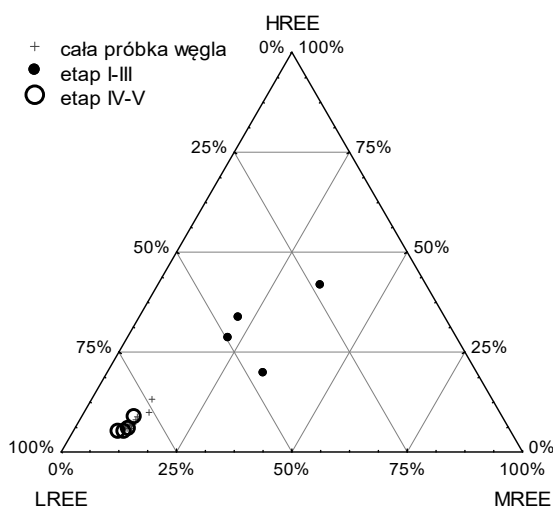
Pokład	Próbka	Udział [%]					
		Kaolinit	Apatyt	Kwarc	Kalcyt	Dolomit	Syderyt
404/1	M10	65,00±0,84	13,20±0,67	-	-	9,50±0,65	12,30±0,50
	M13	45,20±0,59	47,60±0,60	2,10±0,24	-	-	5,10±0,29
404/2	M5	24,80±0,36	-	2,30±0,13	-	55,80±0,31	17,00±0,18
	M6	3,50±0,95	-	-	4,90±0,31	28,20±0,45	63,50±0,73

Całkowitą zawartość REE w badanych próbkach węgla podano jako sumę zawartości REE z poszczególnych etapów sekwencyjnego ługowania. Zmienia się ona w zakresie od 9,72 ppm (M6) do 90,79 ppm (M13). W próbkach węgla z pokładu 404/2 zawartość REE jest znacznie niższa niż w próbkach z pokładu 404/1 (tab. 2.3). Średnia zawartość REE dla węgla złóż światowych wynosi 60,2 ppm [8]. Zatem udział REE w próbkach z pokładu 404/2 jest mniejszy, a w próbkach z pokładu 404/1 jest większy od średniej dla węgla złóż światowych. Spośród analizowanych REE we wszystkich próbkach największy udział mają LREE(> 75%), natomiast udział HREE nie przekracza 10% (tab. 2.3, rys. 2.1).

Tabela 2.3 Zawartość REE w próbkach węgla oraz w roztworach uzyskanych w wyniku ich sekwencyjnego chemicznego ługowania

REE	Pokład			
	404/1		404/2	
	Próbka			
	M10	M13	M5	M6
ppm				
La	13,80	14,01	4,47	1,56
Ce	33,41	34,94	10,15	3,60
Pr	4,30	4,51	1,23	0,45
Nd	17,26	18,18	5,05	1,79
Sm	3,74	4,09	0,96	0,42
Eu	1,03	1,08	0,26	0,15
Gd	5,50	5,94	1,51	0,79
Tb	0,51	0,66	0,13	0,07
Dy	2,66	3,72	0,69	0,38
Ho	0,46	0,65	0,12	0,07
Er	1,18	1,61	0,33	0,21
Tm	0,14	0,19	0,04	0,03
Yb	0,83	1,06	0,25	0,17
Lu	0,11	0,14	0,03	0,02
ΣREE	84,92	90,79	25,23	9,72
LREE	68,77	71,65	20,91	7,40
MREE	10,26	11,10	2,73	1,36
HREE	5,89	8,04	1,60	0,96
ΣREE I-III	3,92	11,56	0,89	1,03
ΣREE IV-V	81,00	79,24	24,34	8,69

Objaśnienia: Σ REE całkowity udział REE w węglu, Σ REE I-III całkowity udział REE w roztworach z etapów I-III, Σ REE IV-V całkowity udział REE w roztworach z etapów IV-V



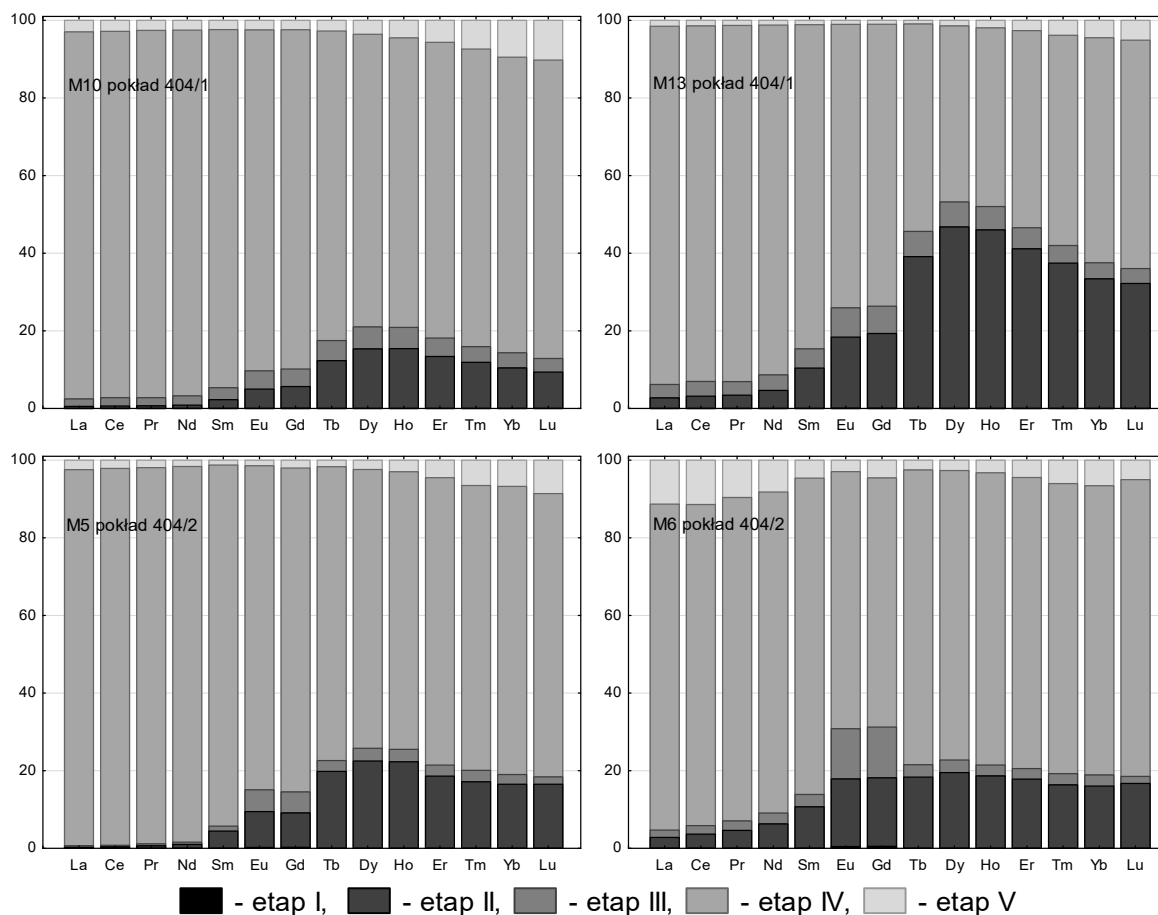
Rys. 2.1 Znormalizowana zawartość HREE, MREE, LREE w próbkach węgla oraz w roztworach uzyskanych z ich sekwencyjnego chemicznego ługowania

Wyniki zawartości REE w roztworach uzyskanych w poszczególnych etapach sekwencyjnego chemicznego ługowania, w odniesieniu do wszystkich składników budujących węgiel, interpretowano następująco:

– sumę REE oznaczonych w trakcie etapów I-III powiązano przede wszystkim z

- minerałami węglanowymi i apatytem badanych próbek węgla,
 – sumę REE oznaczonych w trakcie etapów IV-V powiązano z substancją organiczną i krzemianami.

Udziały pierwiastków ziem rzadkich w poszczególnych frakcjach zostały przedstawione na rysunku 2.2.



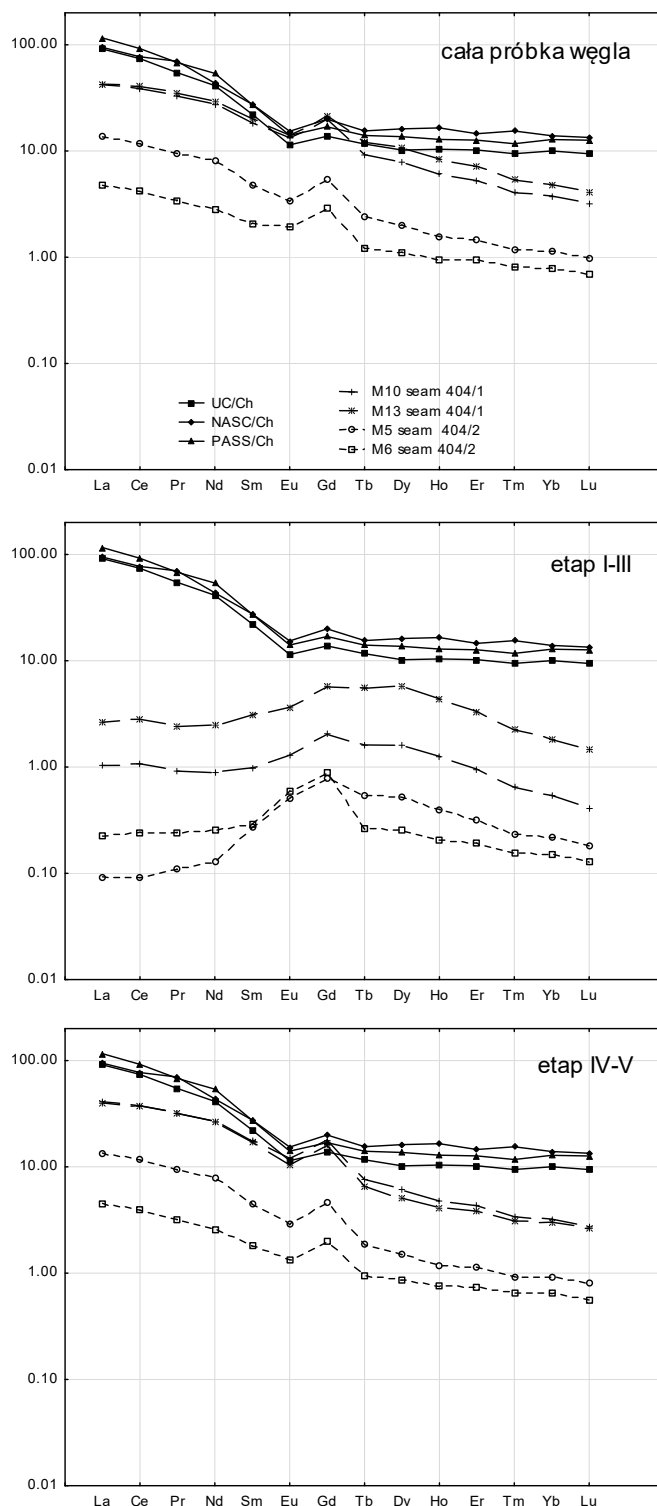
Rys. 2.2 Stężenia REE (wyrażone, jako procent ich całkowitej zawartości) w kolejnych etapach sekwencyjnego chemicznego ługowania badanych próbek

Zawartość REE w roztworach uzyskanych z etapów I-III zmienia się w zakresie od 0,89 ppm (M5) do 11,56 ppm (M13), co stanowi od 3,52% do 12,73% całkowitej zawartości REE w próbkach węgla (tab. 2.3). A w prawie wszystkich próbkach największy udział mają LREE (45-50%). Wyjątek stanowi próbka M5, dla której w roztworach uzyskanych z etapów I-III udział LREE wynosi 23% (tab. 2.3, rys. 2.1).

W roztworach uzyskanych z etapów IV-V zawartość REE waha się w zakresie od 8,69 ppm (M6) do 81,00 ppm (M10). W tych etapach do roztworów przeszło od 87,3% (M13) do 96,5% (M5) całkowitej zawartości REE z próbek węgla. Wśród wyługowanych pierwiastków ziem rzadkich w roztworach dominują LREE (80-85%), natomiast udział HREE nie przekracza 10% (tab. 2.3, rys. 2.1).

Zawartości REE oznaczone w badanych próbkach węgla znormalizowano do chondrytów. Charakteryzują się one typowym wzbogaceniem LREE wobec HREE i

stosunkowo płaskim przebiegiem krzywej dla HREE [9] (rys. 2.3).



Rys. 2.3 Znormalizowane wykresy (REE/chondryt) pierwiastków REE w badanych próbkach węgla i roztworach z ich sekwencyjnego chemicznego ługowania

Podobne tendencje obserwowano w łupkach amerykańskich *North American Shale Composite* (NASC), jak i australijskich *Post-Archean Australian Shale* (PAAS) stanowiących standardy dla celów porównawczych przy ocenie zawartości REE [31].

Można zatem przypuszczać, że pierwotnym źródłem REE w pokładach 404/1 i 404/2 warstw rudzkich KWK „Pniówek” był materiał klastyczny.

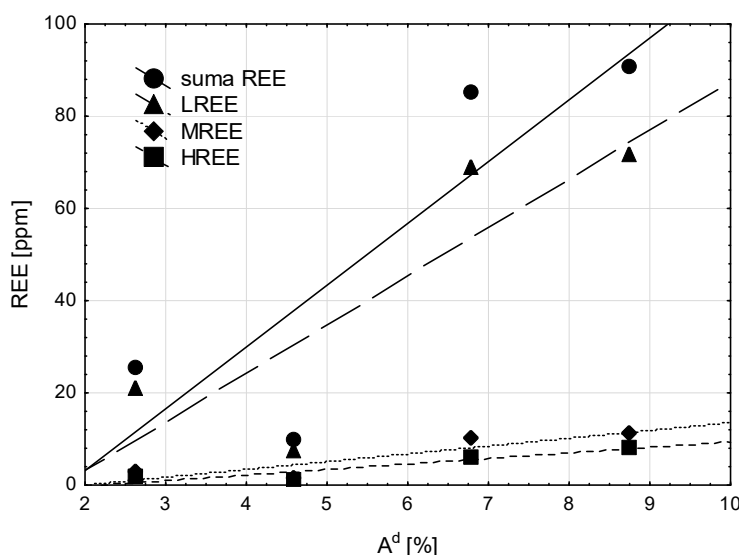
We wszystkich badanych próbkach obserwuje się małą ujemną anomalię dla Eu oraz większą dodatnią dla Gd często występującą w skałach magmowych, w tym w tufach towarzyszących pokładom węgla [16, 17, 47].

Znormalizowane do chondrytów zawartości REE w roztworach uzyskanych z etapów I-III sekwencyjnego ługowania węgla przedstawiono na rys. 2.3. Charakteryzują się one stosunkowo płaskim przebiegiem krzywej dla LREE. We wszystkich badanych próbkach obserwuje się dodatnią anomalię obejmującą cały zakres MREE (od Sm do Tb). Największa anomalia zaznacza się dla Gd, podobnie jak w całej próbce węgla oraz w łupkach amerykańskich NASC i australijskich PAAS.

Znormalizowane do chondrytów zawartości REE w roztworach uzyskanych z etapów IV-V sekwencyjnego ługowania (rys. 2.3) charakteryzują się typowym wzbogaceniem LREE wobec HREE i stosunkowo płaskim przebiegiem krzywej dla HREE. Na wszystkich krzywych obserwuje się ujemną anomalię dla Eu oraz dodatnią dla Gd. Przebieg krzywych normalizacyjnych dla roztworów z etapów IV-V jest podobny do krzywych uzyskanych dla całych próbek węgla (rys. 2.3).

2.4 PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonych analiz można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości popiołu w badanych próbkach węgla rośnie udział Σ REE (rys. 2.4).



Rys. 2.4 Zależność między zawartością pierwiastków ziem rzadkich i popiołu w badanych próbkach węgla

Podobne tendencje obserwuje się dla zawartości LREE, MREE i HREE przy czym największe tempo wzrostu jest widoczne dla LREE, których udział jest jednocześnie największy spośród analizowanych REE. Na tej podstawie można przypuszczać, że REE w badanych próbkach węgla są głównie związane z substancją

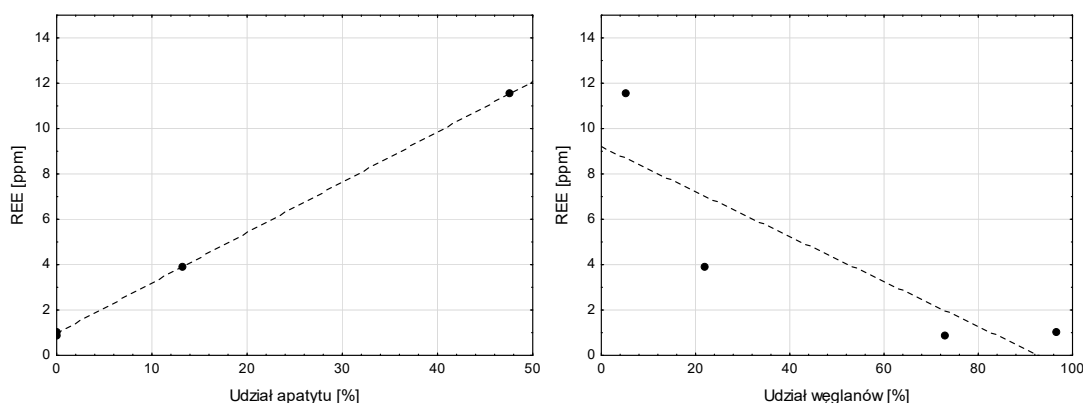
mineralną, a największym powinowactwem do substancji mineralnej charakteryzują się LREE (rys. 2.4).

Porównując udział węglanów, apatyty i Σ REE w analizowanych próbkach węgla można stwierdzić, że:

- próbki w których brak apatyty i jednocześnie bogate w węglany (M5, 6), charakteryzują się najmniejszym udziałem Σ REE,
- w próbkach zawierających apatyt i niewielkie ilości węglanów (M10, 13) udział Σ REE jest największy (tab. 2.2, 2.3).

Na podstawie porównania udziałów minerałów z grupy krzemianów (kaolinit i kwarc) i Σ REE w analizowanych próbkach węgla można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości krzemianów rośnie udział Σ REE (tab. 2.2, 2.3).

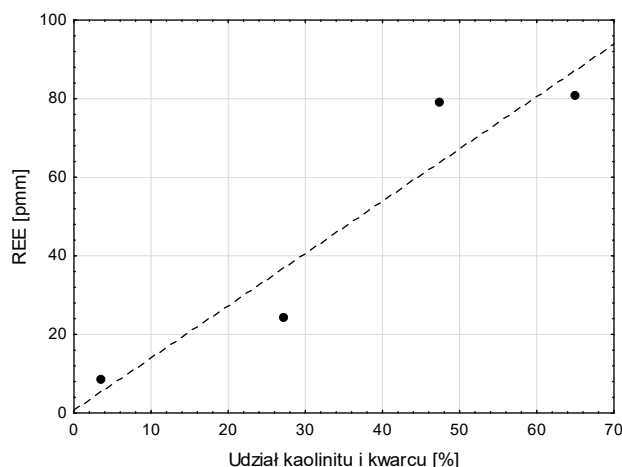
Wyniki analiz REE w roztworach uzyskanych w trakcie sekwencyjnego chemicznego ługowania próbek węgla z etapów I-III, w których do roztworów przeprowadzono minerały węglanowe i apatyt wskazują, że REE w analizowanych próbkach węgla związane są przede wszystkim z apatytym. Stwierdzono, że ze wzrostem udziału apatyty w próbkach węgla rośnie udział Σ REE w roztworach z etapów I-III, ze wzrostem udziału węglanów maleje udział Σ REE w tych roztworach (rys. 2.5).



Rys. 2.5 Zależność między zawartością REE w roztworach z etapów I-III oraz udziałem apatyty i węglanów w badanych próbkach węgla

Wyniki analiz roztworów uzyskanych w trakcie sekwencyjnego chemicznego ługowania próbek węgla z etapów IV-V, w których do roztworów przeprowadzono minerały z grupy krzemianów i substancję organiczną wskazują, że pierwiastki ziem rzadkich w analizowanych próbkach węgla związane są przede wszystkim z krzemianami. Stwierdzono, że ze wzrostem udziału krzemianów w próbkach węgla rośnie udział Σ REE w roztworach z etapów IV-V (rys. 2.6).

Przedstawione wyniki badań obejmowały tylko analizy czterech próbek bruzdowych węgla. Wyniki tych badań należałoby potwierdzić dla większej ilości próbek.



Rys. 2.6 Zależność między udziałem REE w roztworach z etapów IV-V oraz zawartością kaolinitu i kwarcu w badanych próbkach węgla

2.5 WNIOSKI

1. Badane próbki charakteryzują się podobnym stopniem uwęglenia i reprezentują węgiel średniouwęglony metabitumiczny B, umiarkowanie wysokowitrynitowy.
2. Rentgenowska analiza fazowa potwierdziła obecność obserwowanych mikroskopowo minerałów węglanowych (syderytu, dolomitu, kalcytu), kaolinitu oraz apatyty i kwarcu.
3. W badanych próbkach węgla z pokładu 404/2 zawartość REE jest znacznie mniejsza niż w próbkach z pokładu 404/1. We wszystkich analizowanych próbkach największy udział mają LREE (> 75%), natomiast udział HREE nie przekracza 10%.
4. Do roztworów uzyskanych podczas etapów I-III sekwencyjnego chemicznego ługowania węgla przeszło od 3,52% do 12,73% całkowitej zawartości REE, natomiast do roztworów z etapów IV-V od 87,3% do 96,5%.
5. Znormalizowane do chondrytów zawartości REE w badanych próbkach węgla charakteryzują się typowym wzbogaceniem LREE wobec HREE i stosunkowo płaskim przebiegiem krzywej dla HREE, co może wskazywać, że pierwotnym źródłem REE w pokładach 404/1 i 404/2 warstw rudzkich KWK „Pniówek” był materiał klastyczny.
6. Znormalizowane do chondrytów zawartości REE w roztworach uzyskanych z etapów I-III i IV-V są różne. Przebieg krzywych normalizacyjnych dla roztworów z etapów IV-V jest podobny do krzywych uzyskanych dla całych próbek węgla.
7. Badania wykazały, że REE w badanych próbkach węgla są związane z substancją mineralną, a największym powinowactwem do substancji mineralnej charakteryzują się LREE.
8. Wyniki badań roztworów z etapów I-III wskazują, że REE w analizowanych próbkach węgla związane są przede wszystkim z apatytem, zaś wyniki analiz roztworów z etapów IV-V dowodzą ich związku z krzemianami.

LITERATURA

- [1] Z. Adamczyk, B. Białęcka, J. Całusz Moszko, J. Komorek, M. Lewandowska. „Pierwiastki ziem rzadkich z pokładów węgla warstw orzeskich południowo-zachodniej części GZW (Polska)”, *Archives of Mining Science* 60 (1), 2015, s. 157-172.
- [2] Z. Adamczyk, J. Komorek, M. Lewandowska. „Specific types of coal macerals from Orzesze and Ruda beds “Pniówek” coal mine (Upper Silesian Coal Basin – Poland) as a manifestation of thermal metamorphism”, *Archives of Mining Science* 59 (1), 2014, s. 77-91.
- [3] B. Bielowicz. „Występowanie wybranych pierwiastków szkodliwych w polskim węglu brunatnym”, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 29, 3, 2013, 47-59.
- [4] J. Całusz Moszko, B. Białęcka. „The potential and resources of rare earth metals in the world and in Poland” Review article. *Research Raport Central Mining Institute, Mining and Environment* 4, 2012, s. 61-72.
- [5] J. Całusz Moszko, B. Białęcka. „Analiza możliwości pozyskania pierwiastków ziem rzadkich z węgla kamiennych i popiołów lotnych z elektrowni”, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, to. 29, z. 1, 2013, s. 67-80.
- [6] S.F. Dai, D.Y. Ren, X.Q. Hou, L.Y. Shao. „Geochemical and mineralogical anomalies of the late Permian coal in the Zhijin coalfield of southwest China and their volcanic origin”, *International Journal of Coal Geology* 55, 2003, p. 117-138.
- [7] S. Dai, D. Li, C.-L. Chou, L. Zhao, Y. Zhang, D. Ren, Y. Ma, Y. Sun. „Mineralogy and geochemistry of boehmite-rich coals: new insights from the Haerwusu Surface Mine, Jungar Coalfield, Inner Mongolia, China” *International Journal of Coal Geology* 74, 2008, p. 185-202.
- [8] S. Dai, X. Wang, W. Chen, D. Li, C.-L. Chou, Y. Zhou, C. Zhu, H. Li, X. Zhu, Y. Xing, W. Zhang, J. Zou. „A high-pyrite semianthracite of Late Permian age in the Songzao Coalfield, southwestern China”, Mineralogical and geochemical relations with underlying mafic tuffs. *International Journal of Coal Geology* 83, 2010, p. 430-445.
- [9] S. Dai, J. Zou, Y. Jiang, C.R. Ward, X. Wang, T. Li, T. W. Xue, S. Liu, H. Tian, X. Sun, D. Zhou. „Mineralogical and geochemical compositions of the Pennsylvanian coal in the Adaohai Mine, Daqingshan Coalfield, Inner Mongolia, China: Modes of occurrence and origin of diasporite, gorceixite, and ammonianillite”, *International Journal of Coal Geology* 94, 2012, p. 250-270.
- [10] S.F. Diehl, M.B. Goldhaber, J.R. Hatch. „Modes of occurrence of mercury and other trace elements in coals from the warrior field, Black Warrior Basin, Northwestern Alabama”, *International Journal of Coal Geology* 59, 2004, p. 193-208.
- [11] G.M. Eskenazy. „Rare earth elements and yttrium in lithotypes of Bulgarian coals”, *Organic Geochemistry* 11, 1987a, p. 83-89.
- [12] G.M. Eskenazy. „Rare earth elements in a sampled coal from the Pirin Deposit, Bulgaria”, *International Journal of Coal Geology* 7, 1987b, p. 301-314.
- [13] R.B. Finkelman. „The origin occurrence, and distribution of the inorganic constituents in low rank coals”, *Proceedings of the Basic Coal Science Workshop. US Department of Energy, Houston* 1982, TX, 69-90.

- [14] R.B. Finkelman, W. Orem V., Castranova, C.A. Tatu, H.E. Belkin, B.S. Zheng, H.E. Lerch, S.V. Maharaj, A.L. Bates. „Health impacts of coal and coal use: possible solutions”, *International Journal of Coal Geology* 50, 2002, p. 425-443.
- [15] F-F. Fu, T. Akagi, Y. Suzuki, K. Watanabe, S. Yabuki. „Rare earth element distribution in the acetic acid soluble fraction of combusted coals: Its implication as a proxy for the original coal-forming plants”, *Geochemical Journal* 39, 2004, p. 333-343.
- [16] F. Goodarzi, D.A. Grieve, M. Labonte, „Tonsteins in East Kootenay coalfields, south eastern British Columbia”, *Energy Sources* 12, 1990, p. 265-295.
- [17] P. Grevenitz, P. Carr, A. Hutton, „Origin, alteration and geochemical correlation of Late Permian air fall tuffs in coal measures, Sydney Basin, Australia”, *International Journal of Coal Geology* 55, 2003, p. 27-41.
- [18] A.I. Karayigit, DA. Spears, C.A. Booth. „Distribution of environmental sensitive trace elements in the Eocene Sorgun coals, Turkey”, *International Journal of Coal Geology* 42, 2000, p. 297-314.
- [19] P. C. Lyons, C. A. Palmer, N. H. Bostick, J. D. Fletcher, F. T. Dulong, F. W. Brown, Z. A. Brown, M. R. Krasnow, L. A. Romankiw. „Chemistry and origin of minor and trace elements in vitrinite concentrates from a rank series from the eastern United States, England, and Australia” *International Journal of Coal Geology* 13, 1989, p. 481-527.
- [20] M. Marczak. „Geneza i prawidłowości występowania pierwiastków śladowych w węglach złoża Chełm w Lubelskim Zagłębiu Węglowym” *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach*, 1985, 748.
- [21] M. Mastalerz, P.L. Padgett. „From in situ coal to the final coal product: a case study of the Danville Coal Member (Indiana)”, *International Journal of Coal Geology* 41, 1999, p. 107-123.
- [22] J. Nowak. „Rare Earth Elements (REE) in the overburnt mining waste material” *65th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology*, ICCP program and abstract book, 2013, p. 96-98.
- [23] J. Nowak, M. Kokowska-Pawłowska, B. Hanak. „Rare Earth Elements (REE) in the rocks accompanying selected coal seams of the Mudstone and Sandstone Series of Upper Silesian Coal Basin” *65th Annual Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology*, ICCP program and abstract book, 2013, p. 99-100.
- [24] C.A. Palmer, P.C. Lyons, Z.A. Brown, J.S. Mee. „The use of trace element concentrations in vitrinite concentrates and kompanion whole coals (hVA bituminous) to determine organic and inorganic associations” *GSA Special Paper* 248, 1990, p. 55-62.
- [25] H. Parzenty. „Wpływ nieorganicznej substancji mineralnej na zawartość niektórych pierwiastków śladowych w węglu Górnośląskiego Zagłębia Węglowego” *Prace Naukowe Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach*, 1995, 1460.
- [26] M. Pires, X. Querol. „Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product”, *International Journal of Coal Geology* 60, 2004, p. 57-62.
- [27] W.J. Quick, R. Irons. „Trace element partitioning during the firing of washed and untreated power station coals”, *Fuel* 81, 2002, p. 665-672.

- [28] D.Y. Ren, D.W. Xu, F.H. Zhao. „A preliminary study on the enrichment mechanism and occurrence of hazardous trace elements in the Tertiary lignite from the Shenbei coalfield China”, *International Journal of Coal Geology* 57, 2004, p. 187-196.
- [29] A. Rózkowska, B. Ptak. „Pierwiastki podrzędne i śladowe w górnośląskich węglach kamiennych”, *Przegląd Geologiczny* 43, 6, 1995, s. 478-481.
- [30] A. Rózkowska, B. Ptak. *Atlas geochemiczny złóż węgla kamiennego Górnośląskiego Zagłębia Węglowego*. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa 1995a..
- [31] S.J. Schatzel, B. W. Stewart. „Rare earth element sources and modification in the Lower Kittanning coal bed, Pennsylvania: implications for the origin of coal mineral matter and rare earth element exposure In underground mines”, *International Journal of Coal Geology* 54, 2003, p. 223-251.
- [32] D. Smolka-Danielowska. „Rare earth elements in fly ashes created during the coal burning process in certain coal-fired power plants operating in Poland e Upper Silesian Industrial Region”, *Journal of Environmental Radioactivity* 101, 2010, p. 965-968.
- [33] D.A. Spears, Y. Zheng. „Geochemistry and origin of elements in some UK coals”, *International Journal of Coal Geology* 38, 1999, p. 161-179.
- [34] D.A. Spears. „The determination of trace element distributions in coals using sequential chemical leaching – A new approach to an old method”, *Fuel* 114, 2013, p. 31-37.
- [35] D. J. Swaine. *Trace Elements in Coal*. Butterworths, London 1990, 278.
- [36] D.J. Swaine. „Why trace elements are important”, *Fuel Processing Technology* 65-66, 2000, p. 21-33.
- [37] S.V. Vassilev, C.G. Vassileva. „Occurrence, abundance and origin of mineral in coals and coal ashes,” *Fuel Processing Technology* 48, 1996, p. 85-106.
- [38] J. Winnicki. „Występowanie i sposób związania niektórych pierwiastków rzadkich w krajowych węglach kamiennych”, *Prace Naukowe Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej* 1973, 18.
- [39] W. Wang, Y. Qin, C. Wie, Z. Li, Y. Guo, Y. Zhu. „Partitioning of elements and macerals during preparation of Antabio coal”, *International Journal of Coal Geology* 68, 2006,p. 223-232.
- [40] C.R. Ward. „Analysis and significance of mineral matter in coal seam”, *International Journal of Coal Geology* 50, 2002, p. 135-168.
- [41] C.R. Ward, D.A. Spears, C.A. Booth, I. Staton. „Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah Basin, New South Wales, Australia”, *International Journal of Coal Geology* 40, 4, 1999, p. 281-308.
- [42] J.C. Willett, R.B. Finkelman, S. Mroczkowski, C.A. Palmer, A. Kolker. „Semi-quantitative determination of the modes of occurrence of elements in coal: results from an international round robin project”, In: Davidson, R.M. (Ed.), *Modes of Occurrence of Trace Elements in Coal. Reports from an International Collaborative Programme*. IEA Coal Research, London, UK., 2000,CD-ROM.
- [43] F. Worrall, D.G. Pearson. „Water – rock interaction in an acidic mine discharge as in dictated by rare earth element patterns”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 2001, p. 3027-3040.

- [44] J.-H. Yang, X.-H. Zhou. „Rb-Sr, Sm-Nd, and Pb isotope systematics of pyrite: implications for the age and genesis of lode gold deposits”, *Geology* 29, 2001, p. 711-714.
- [45] J. Zhang, D. Ren, C. Zheng, R. Zeng, C.-L. Chou, J. Liu. „Trace element abundances of major minerals of Late Permian coals from southwestern Guizhou province, China”, *International Journal of Coal Geology* 53, 2002, p. 55-64.
- [46] J.Y. Zhang, C.G. Zheng D.Y. Ren, C.L Chou, J. Liu, R.S. Zeng, Z.P. Wang, F.H. Zhao, Y.T. Ge. „Distribution of potentially hazardous trace elements in coals from Shanxi province, China”, *Fuel* 83, 2004, p. 129-135.
- [47] Y. Zhou, B.F. Bohor, Y. Ren. „Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonsteins) in Late Permian coal bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Provinces, China”, *International Journal of Coal Geology* 44, 2000, p. 305-324.

DYSTRYBUCJA PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH (REE) W PROCESIE SEKWENCYJNEGO ŁUGOWANIA WĘGLA Z POKŁADU 404 KWK „PNIÓWEK” (GZW)

Streszczenie: Celem pracy było określenie dystrybucji pierwiastków ziem rzadkich (REE) w procesie sekwencyjnego chemicznego ługowania próbek węgla z pokładu 404 KWK Pniówek. Na potrzeby pracy wykorzystano pięciostopniową zmodyfikowaną procedurę ługowania opisaną w pracy D.A. Spears. Zawartość REE w uzyskanych roztworach oznaczono metodą ICP-MS). Analizowano oddzielnie udziały REE w próbkach bruzdowych węgla oraz w roztworach będących produktami sekwencyjnego ługowania substancji nieorganicznej i organicznej węgla. Stwierdzono zróżnicowany udział REE w analizowanych próbkach węgla. Normalizacja udziałów REE do chondrytów wykazała obecność małej anomalii ujemnej dla Eu i większej dodatniej dla Gd. Na wszystkich krzywych po znormalizowaniu widoczne jest wzbogacenie próbek węgla w LREE i odpowiednio niższy mały zróżnicowany udział HREE. Podobnym przebiegiem charakteryzują się krzywe po znormalizowaniu uzyskane dla produktów ługowania związanych z substancją organiczną węgla (etap IV-V) i krzemianami. Krzywe normalizacyjne uzyskane dla produktów ługowania związanych z substancją mineralną (etap I-III) dla poszczególnych próbek węgla są podobne. Wszystkie charakteryzują się dodatnimi anomaliami w zakresie Sm-Tb oraz wzbogaceniem udziałów MREE względem LREE.

Słowa kluczowe: pierwiastki ziem rzadkich (REE), sekwencyjne chemiczne ługowanie, warstwy rudzkie, GZW

THE DISTRIBUTION OF RARE EARTH ELEMENTS (REE) DURING SEQUENTIAL CHEMICAL LEACHING OF COAL FROM SEAM 404, “PNIÓWEK” COAL MINE (USCB)

Abstract: The aim of the study was to determine the distribution of REE in coal using during the sequential chemical leaching of four coal samples from 404 seam of Ruda beds of “Pniówek” coal mine. The five digestion steps were used to determine REE distribution. In this study adopted the leaching procedure described in work D.A. Spears. The content of REE in obtained solutions was determined by ICP-MS method. The contents of REE in the samples was analyzed in coal and separately in the solutions which were products of the sequential leaching of inorganic and organic substances of coal. It was found that the REE content in coal samples is varied. The contents of REE were normalized to chondrites. It showed a small negative anomaly for Eu and larger positive anomaly for Gd. The enrichment in LREE of coal samples and respectively lower and less diverse of HREE content are shown on all of the normalized curves. The normalized curves obtained for chondrites REE content in the leaching products connected with organic substance (stage IV-V) have a similar course. The normalized curves obtained for chondrites REE content of the leaching products connected with mineral substance (stage I-III) for the individual samples of coal were similar. All these curves are characterized by positive anomalies in the range of Sm-Tb and enrichment in MREE relative to LREE.

Key words: rare earth elements, REE, sequential chemical leaching, Ruda beds, USCB

dr hab. Zdzisław Adamczyk, prof. Pol. Śl.
Politechnika Śląska,
Wydział Górnictwa i Geologii
Instytut Geologii Stosowanej
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice
e-mail: zdzislaw.adamczy@polsl.pl;

dr inż. Agata Jakóbiak
Politechnika Śląska,
Wydział Chemiczny
ul. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice
e-mail: agata.jakobik@polsl.pl;

dr Joanna Komorek
Politechnika Śląska,
Wydział Górnictwa i Geologii
Instytut Geologii Stosowanej
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice
e-mail: joanna.komorek@polsl.pl;

dr inż. Małgorzata Lewandowska
Politechnika Śląska,
Wydział Górnictwa i Geologii
Instytut Geologii Stosowanej
ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice
e-mail: malgorzata.lewandowska@polsl.pl;

mgr inż. Małgorzata Osadnik
Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach,
ul. Sowińskiego 5, 44-100 Gliwice
e-mail: malgorzata.osadnik@imn.gliwice.pl;

Data przesłania artykułu do Redakcji: 06.2016

Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 09.2016