

ANTONI GAWEL

PIERWIASTKI ŚLADOWE W POPIOŁACH ASFALTYTÓW
 I LIGNITÓW

*Trace elements in ashes of asphaltites and of carbonized woods
 and lignites*

Treść. Oznaczono pierwiastki śladowe w popiele asfaltytu z warstw krośnieńskich (oligocen) dla porównania z podobnymi oznaczeniami dla ropy z tego samego poziomu, wykonanymi przez J. Złotnicką. Oznaczono pierwiastki śladowe w uwęglonym drewnie górnotortońskim i w asfaltycie wypełniającym szczeliny tego drewna. Stwierdzono zmniejszanie się ilości pierwiastków śladowych podczas przeobrażania się drewna w utwory bardziej uwęglone (drewno — asfaltyt, ropa — asfaltyt). Zbadano zachowanie się pierwiastków śladowych w drewnach o różnym stopniu uwęglenia i różnego wieku geologicznego.

W migracji pierwiastków chemicznych odbywającej się na granicy litosfery, hydrosfery i atmosfery doniosłą rolę spełnia życie organiczne, biosfera. Szczególnie łatwo wędrują za pośrednictwem biosfery pierwiastki zachowujące się amfoterycznie pod względem chemicznym (tj. takie, których tlenki mogą mieć charakter kwasowy bądź zasadowy), następnie pierwiastki o różnym stopniu utlenienia (Fe^{+2} i Fe^{+3} ; Mn^{+2} , Mn^{+3} , Mn^{+4} ; V^{+3} i V^{+5} itd.) oraz pierwiastki wykazujące mniej więcej jednakowe powinowactwo chemiczne do tlenu i siarki.

Koncentracja pierwiastków śladowych w organizmach zwłaszcza roślinnych była przedmiotem badań geochemicznych V. Goldschmidta (1934), twórcy biogeochemicznej metody poszukiwań złóż rudnych, opartej na spektrochemicznej analizie popiołów z liści roślin zebranych z badanego obszaru. Koncentracje pierwiastków śladowych w organizmach żywych zależą nie tylko od podłoża, ale i od swoistych potrzeb organizmów czy ich części i od ich zdolności przystosowania się do obecności pierwiastków o różnym nieraz stopniu toksyczności.

Dalszym zagadnieniem wynikającym z analizy pierwiastków śladowych jest zależność koncentracji tychże w minerałach i skałach organicznego pochodzenia od wieku geologicznego i od chemizmu regionów petrograficznych. Badania takie mogą ograniczyć się do charakterystyki jakiejś skały za pomocą stwierdzonej obecności danego pierwiastka, często o znaczeniu przemysłowym (np. german w popiołach węgla, J. Kuhl, I. Ziółkowski (1954), J. Widawska i J. Winnicki (1958). Mogą też posłużyć do identyfikacji i korelacji złóż pochodzenia organicznego (złoża ropy, J. Złotnicka (1955), W. Kisielow, Z. Gregorowicz (1955).

Praca J. Złotnickiej, wykazująca w popiołach rop karpaccich 30 — 32 pierwiastków śladowych, naprowadziła na zagadnienie obecności tych pierwiastków w popiołach asfaltytów i kopalnych zwęglonych dre-

wien. J. Złotnicka stwierdziła, że ropy różnowiekowe lub pochodzące z różnych jednostek tektonicznych dają się scharakteryzować obecnością lub brakiem pewnych zespołów pierwiastków, nazwanych przez nią wskaźnikowymi (Zn i Sn; U, Th, Pb; Cu, Co, Cr).

ASFALTYT Z WARSTW KROŚNIEŃSKICH, DUDYŃCE

W oparciu o pracę J. Złotnickiej, podającej wyniki jakościowej analizy popiołów rop uzyskanych z 26 otworów eksploatujących poziomy roponośne z warstw krośnieńskich, oznaczono pierwiastki śladowe w popiele asfaltytu znalezionej w Dudyńcach w środkowych warstwach krośnieńskich (A. Gaweł 1954).

Odważoną ilość asfaltytu odparowano na parownicy i zwęglono pozostałość w temp. 450° — 500° C. Otrzymano około 1,4% popiołu o rdzawym zabarwieniu. Stwierdzono:

- a) Co, Pb, V, Ti, Si, Na, Sr, Fe, Ni, Ca, Cr, Al, Mg, Mn, Th, U, Cu (w kolejności od pierwiastków o najsilniejszych liniach ostatnich),
- b) Zn, Ba (o słabych liniach),
- c) Zr (w śladach).

Obecność Zn oraz zespołu Pb, U i Th upodabnia asfaltyt do rop z tzw. II i III horyzontu roponośnego warstw krośnieńskich. Stratygraficzna zgodność występowania asfaltytu i rop znajduje odzwierciedlenie w zgodności składu spektrochemicznego ich popiołów. Jest zatem argumentem potwierdzającym słuszność tezy J. Złotnickiej, charakteryzującej poziomy rop według występowania tzw. pierwiastków wskaźnikowych. Dla porównania cytuję według J. Złotnickiej pierwiastki śladowe w popiołach rop z warstw krośnieńskich:

Ni, V, Ti, Ca, Mg, Mn, Al, Sr, Cu, Cr, Ba, Zn, Mo, Co, U, Th, Pb, Li, Si, Na, Yb, B, Ag, Fe, Pd, Cs, Cd, Be, Au, Zr.

Podkreślić należy mniejszą liczebność pierwiastków śladowych w asfalcie w porównaniu z ropami oraz bardziej intensywne linie Pb przy słabszych liniach U i Th.

Obecność metali ciężkich w popiołach bituminów może być tłumaczona w różny sposób. Niektóre odgrywają pewną rolę w organizmach żyjących: np. cynk i nikiel wchodzi obok żelaza i magnezu w strukturę chemiczną chlorofilu, jak tego dowodzą badania L. Marchlewskiego, H. Malarskiego (1909) nad własnościami sztucznie przez niego otrzymanego chlorofilu cynkowego. Tym faktem tłumaczy się szczególnie pomysłne wyniki poszukiwań tych pierwiastków za pomocą metody biogeochemicznej Goldschmidta. Często jednak niektóre metale ciężkie koncentrują się w roślinie jako wydzieliny szkodliwe dla jej funkcji życiowych. W ten sposób powstają charakterystyczne koncentracje Zn i Pb w nowotworach kory i pierścieni przyrostu u sosen rosnących na podłożu kruszonośnego triasu południowej Polski (W. Bobrowski, A. Piechota 1949).

Podczas przeobrażania się substancji roślinnych w kaustobiolity odbywa się również koncentracja niektórych metali ciężkich na skutek adsorpcji przez substancje organiczne. Niemniej jednak przyczyna koncentracji może leżeć w istnieniu połączeń organicznych z metalami, jak np. Ni i Co (G. Berg 1932) lub Pb i V. W zatrzymywaniu metali ciężkich przez organiczne produkty pochodne odgrywa niewątpliwie jakąś rolę

obecność siarki, uwalniającej się z ciał białkowych. Do tego wniosku uprawnia zależność koncentracji V od koncentracji S stwierdzona w asfaltach peruwiańskich (G. B e r g 1932).

ASFALTYT Z DREWNA UWĘGLONEGO Z MIOCENU OKOLIC KRAKOWA

Dla skontrolowania sposobu koncentracji pierwiastków śladowych w substancjach o różnym stopniu uwęglenia przeprowadzono badania utworów organicznych genetycznie z sobą związanych. Poddano mianowicie analizie spektrochemicznej popioły górnotortońskiego zwęglonego drewna i substancji asfaltytowej o własnościach raczej wosku górskiego, impregnującej drewno i wypełniającej szczeliny w nim. Substancja ta została zanalizowana chemicznie i podobnie jak asfaltyt z Dudyniec była badana za pomocą termicznej analizy różnicowej (A. G a w e ł 1954).

W asfaltycie miocenijskim z Łagiewnik koło Krakowa, ostrożnie spalonym w temp. 450° — 500 °C, oznaczono popiół w ilości 2,2 do 2,4%. Analiza spektralna tego popiołu o zabarwieniu popielatoszarym wykazała zaledwie 12 pierwiastków:

- a) Mg, Ca, Ti, Al, Si (o intensywnych liniach ostatnich),
- b) Cr, V, Mn, Na, Sr, Zr, Cu (o słabych liniach).

Nie stwierdzono obecności Ni, który znajduje się we wszystkich zbadyanych dotychczas polskich ropach (J. Z ł o t n i c k a 1955). Brak też cynku i pierwiastków radioaktywnych. Pierwiastki obficie występujące jak np. Mg, Ca, Al, Si są typowymi dla popiołów roślin. Podczas zwęglenia rośliny lub bituminizacji jej składników pierwiastki tworzące łatwo rozpuszczalne związki uległy całkowitemu (K) lub bardzo znacznemu wyługowaniu (Na).

Dla oceny migracji pierwiastków podczas bituminizacji spopielono również uwęglone drewno miocenijskie, po uprzednim wyługowaniu z niego asfaltytu za pomocą chloroformu. Uzyskano 12,9% popiołu o zabarwieniu popielatoszarym. Analiza spektralna ujawniła obecność 16 następujących pierwiastków:

- a) Si, Ca, Ge, Mg, Mn, Ba, Mo, Na (o intensywnych liniach),
- b) Cu, Ti, Al, Sr (o słabych liniach),
- c) Cr, Ni, V, Zr (w śladach).

W popiele tym uderza całkowity brak potasu, tak charakterystycznego dla popiołów roślinnych. Został on całkowicie usunięty podczas karbonizacji drewna. W badanym popiele nie ma też cynku, być może dlatego, iż łatwiej się koncentruje on w chlorofilu liści niż w tkance drzewnej, gdzie jego obecność należy raczej do objawów patologicznych (W. B o b r o w s k i, A. P i e c h o t a 1949). Stosunkowo dużą zawartość germanu można tłumaczyć większą zdolnością podstawiania Si przez Ge w związkach krzemianowych sodowych niż w analogicznych związkach potasowych (C. C i p r i a n i 1954). Należy jednakowoż zaznaczyć, że nie wszystkie uwęglone drewna i lignity z miocenu podkrakowskiego zawierają german. Z literatury krajowej wiadomo też, że zarówno w węglach brunatnych (Z. G r e g o r o w i c z 1957), jak i w węglach kamiennych (J. K u h l, J. Z i ó ł k o w s k i 1954, J. W i d a w s k a, J. W i n n i c k i 1958) zawartość germanu podlega dużym wahaniom. Wniosek stąd zdaje się być dość uzasadniony, iż Ge w popiołach roślin należy wiązać nie tyle z jego obecnością w glinokrzemianach podłoża i gleby co raczej ze złożami kruszców cynkowo ołowianych na obszarach okalających morze

miocenijskie. Trzeba też przypomnieć, iż w ropach polskich analizowanych przez J. Złotnicką (op. cit.) zaledwie w jednym przypadku natrafiono na german, który np. w ropach ZSRR jest dość pospolity (L. A. Guljajewa, J. F. Łosickaja 1959).

MIGRACJA PIERWIĄSTKÓW ŚLADOWYCH W POCHODNYCH UTWORACH ORGANICZNYCH

Zrozumienie migracji pierwiastków śladowych obecnych w drewnie i w asfalcie ułatwi zestawienie tabelaryczne¹ oparte na szacunkowej jakościowej ocenie ich zawartości w obu utworach:

	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ge	Sr	Zr	Ba	razem
drewno	++	++	++	++	++	++	+	+	++	·	+	++	++	++	++	++	15
	+	+			++				+				++			+	
asfalt	++	++	++	++	++	++	++	++	++	·	·	+	·	+	+	·	12
		++	+		++	+											

Ubytek niektórych pierwiastków śladowych podczas przeobrażania się drewna w asfalt pozostaje w związku z tworzeniem się łatwo rozpuszczalnych soli anorganicznych i soli organicznych prostych i kompleksowych. Wzbogacenie natomiast w asfalcie dotyczy takich pierwiastków, których związki są na ogół trudno rozpuszczalne, które biorą udział w polimeryzacji związków organicznych (Mg, Al), których jony są adsorbowane przez związki organiczne o dużych drobinach lub też wykazują pewną zależność od obecności siarki, jak np. w przypadku wanadu.

Dla sprawdzenia zachowania się pierwiastków śladowych w węglach drzewnych o różnym stopniu karbonizacji zanalizowano popioły czarnego drewna oligocenijskiego (okolice Gdowa), którego część posiadała jeszcze wyraźną strukturę drzewną, gdy natomiast reszta była na tyle zhomogenizowana, iż nie dostrzegało się megaskopowo żadnej struktury. Oto wyniki:

	Cu	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Ba	Sr	B	Fe	razem	ilość popiołu
drewno uwęgl. o strukturze roślin.	+	++	++	śl.	++	++	++	++	++	+	10	14,8%
		++			++	+	+					
drewno uwęgl. o strukturze zhomog.	+	++	·	++	+	+	·	·	+	+	7	3,32%
		+										

Proces karbonizacji prowadzi więc do zmniejszenia ilości pierwiastków śladowych.

Karbonizacja substancji drzewnych staje się na ogół bardziej intensywną wraz z wiekiem geologicznym. Dlatego też poddano analizie popioły z następujących uwęglonych drewn:

- węgiel drzewny dolnotortyński z pokładów solnych Wieliczki, z zachowaną jeszcze strukturą roślinną. Ilość popiołu 3%.

¹ Jakościowa ocena ilości pierwiastków śladowych od najmniejszej (+) do największej (++) · brak pierwiastka.

- 2) węgliki z eocenijskich warstw hieroglifowych fliszu karpackiego. Ilość popiołu 3%.
- 3) węgiel kamienny karboński z Libiąża. Ilość popiołu 15,4%.

	Be	B	Na	Mg	Al	Si	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ge	Sr	Zr	Mo	Ba	ra- zem	
węgiel drz. d. torton	+	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	+	+	+	+	+	.	++		18	
węgiel z fliszu kred.	++	.	.	++	++	++	++	++	++	++	++	+	++	+	++	+	++	++	++	++	17
węgiel karboński	++	.	.	++	++	++	++	++	++	++	++	+	++	+	+	+	.	.	++	++	15

Karbonizacja substancji roślinnych jest na ogół intensywniejsza z wiekiem. Zawartość pierwiastków śladowych w starszych drewnach zwęglonych wzrasta w porównaniu z pierwszymi stadiami przeobrażeń w danym okresie czasu, jak to można było obserwować w przypadku górnortortońskiego stadium: drewno zwęglone — asfaltyt (16 na 12 pierwiastków). Starsze węgle drzewne wykazują nieco podwyższoną zawartość tych pierwiastków, lecz przyczyna tejże może leżeć w adsorpcji jonów z otaczającego ośrodka osadowego. Ten wniosek wypływa między innymi stąd, iż nie widzi się jakiejś prawidłowości wzrostu lub zmniejszenia się określonych pierwiastków, a spośród nich niektóre są niewątpliwie charakterystyczne dla regionu sedymentacyjnego (Ba, Mo, Sr, Ni).

W podsumowaniu spostrzeżeń nasuwają się następujące uogólnienia:

- 1) Przy uwęglaniu drewna zmniejsza się zawartość alkaliów, przy czym całkowicie jest usuwany potas. Jeśli więc w popiołach węgla kamiennych czy brunatnych znajdziemy potas, to jest to składnik domieszek mineralnych w osadzie (ortoklaz, muskowitz itd.).
- 2) Przy przeobrażeniu węgla drzewnego w substancje pochodne jak asfaltyt, wosk górski zmniejsza się ilość pierwiastków śladowych, przy czym stwierdza się całkowity brak niektórych oraz zmniejszenie lub zwiększenie zawartości pozostałych. Zwiększeniu podlegają pierwiastki o wyższej wartościowości, tworzące sole nierozpuszczalne lub związki chemiczne z organicznymi pochodnymi o dużych drobinach. Podobne zjawisko zmniejszenia się ilości pierwiastków śladowych obserwuje się także podczas przekształcania się rop w asfaltyty.
- 3) Wiek geologiczny wpływa na nieznaczne zwiększenie się ilości pierwiastków śladowych w węglach.

*Katedra Mineralogii i Petrografii
Uniwersytetu Jagiellońskiego*

WYKAZ LITERATURY REFERENCES

- Berg G. (1932), *Das Vorkommen der chem. Elemente auf der Erde*. Leipzig.
- Bobrowski W., Piechota A. (1949), Wpływ podłoża na występowanie metali ciężkich w korze współczesnych sosen na triasie południowo zachodniej Polski. *Biul. Inst. Geol.* 58 Warszawa.

- Cipriani C. (1954), Contributi alla conoscenza della geochimica del germanio, izomorfogenismi fra germanio e silicio. *Soc. Miner. Italiana*. T. 10.
- Gawel A. (1954), Charakterystyka dwóch asfaltytów przy pomocy analizy termicznej różnicowej. *Rocz. Pol. Tow.* T. 22. Kraków.
- Gregorowicz Z. (1957), German w krajowych węglach brunatnych. *Przemysł Chem.* T. 13.
- Guljajewa L. A., Łosickaja I. F. (1959), Issledowanie soderzaniya germanija w nieftiach Sowietkawo Sojuza. *Geochimia*.
- Kisielow W., Gregorowicz Z. (1955), Mineralne składniki rop naftowych i ich występowanie w popiołach rop polskich. *Nafta*.
- Kuhl J., Ziółkowski J. (1954), Pierwiastki śladowe w górnosląskim węglu. *Przegl. Górn.* nr 5.
- Marchlewski L., Malarski H. (1909), Studien in der Chlorophyllgruppe: Über Zinkchlorophylle und Zink-pro-phylloaonine. *Anzeiger Akad. Wiss. in Krakau*. Kraków.
- Widawska J., Winnicki J. (1958), German w pokładach węgla Zagłębia Górnosląskiego. *Komunikat Gł. Inst. Górn.* nr 3.
- Złotnicka J. (1955), Korelacja horyzontów ropnych metodą pierwiastków śladowych w popiołach rop. *Nafta*.

SUMMARY

The author studied the trace elements in ashes of asphaltite occurring in sandstones of the Krosno beds (Oligocene) rich in carbonized plant detritus. The presence of 20 trace elements was stated (see p. 560 of the polish text), while, according to Złotnicka (1955) the oil occurring in the same stratigraphic position in the Krosno beds contains 32 trace elements. Both the asphaltite and the oil contain the same characteristic „index elements” as termed by Złotnicka (l. cit.) (Zn, U, Th, Pb).

Ashes of a lignitic wood and of asphaltite filling fissures in it were analysed for comparison. The wood is of Late Tortonian age. It contains 16 trace elements (see p. 561 of the polish text), while the asphaltite contains only 12 traces elements (see p. 561 in the polish text). Potassium is absent both in the lignitic wood and in the asphaltite. The absence of Zn is probably due to the fact that this element concentrates in leaves, while sporadic occurrences of Zn in other plant tissues are pathologic. The presence of Ge only in some woods, and its irregular distribution in the Polish Carboniferous and Tertiary coal basins is not related with the presence of Ge in the silicates of the soils, but rather with the occurrence of lead and zinc ores on the borders of the basins. Changes of the number of trace elements are related with the advancement of carbonization process. In samples of carbonized wood of the same age the number of trace elements is smaller in these which have the cellular structure destroyed (see p. 562 of the polish text). The number of trace elements is also smaller in asphaltites secondary after oil, or secondary after lignite (see p. 562 of the polish text), than in the primary substances.

The number of trace elements diminishes with the increase of geological age (see p. 563 of the polish text) but in this case the more advanced alteration of the organic substance obscures this relation.

*Department of Mineralogy and Petrography
Jagellonian University of Cracow*