

Bronisława HANAK, Marek POZZI

Politechnika Śląska, Gliwice

## ZRÓŻNICOWANIE WŁASNOŚCI FLUORESCENCYJNYCH EGZYNITU Z WYBRANYCH SAPROPELITÓW GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO

**Streszczenie.** Zróżnicowane pod względem składu petrograficznego i własności chemiczno-technologicznych sapropelity z kopalni „Niwka-Modrzejów”, „Pstrowski” i „Marcel” poddano analizie spektralnej we fluorescencji. Podstawowe parametry ( $\lambda_{\max}$ , wskaźnik red/green, kształt krzywej) odpowiadają wzrastającemu stopniowi węglenia i wskazują na zróżnicowane możliwości generacyjne węglowodorów.

## FLUORESCENCE SPECTRAL ANALYSIS OF THE SAPROPELIC COALS FROM THE UPPER SILESIAN COAL BASIN

**Summary.** Sapropelites from the „Niwka-Modrzejów”, „Pstrowski” and „Marcel” colliery, differentiated of petrographic components and chemico-technological properties have been analysed using fluorescence microscopy. The fluorescence properties ( $\lambda_{\max}$ , red/green quotient, fluorescence spectra) correlate with increasing coalification and show the various possibility of hydrocarbons generation.

### Wstęp

Zdolność fluorescencyjna składników mikropetrograficznych węgla od dawna zalicza się do uznanych cech petrograficznych, wykorzystywanych głównie do badań sapropelitów i substancji organicznej rozproszonej. Badania fluorescencji opierają się głównie na jakościowej analizie barwy i jej intensywności w składnikach fluoryzujących. Główną przeszkodą w ich szerszym wykorzystaniu jest trudność w porównywaniu rezultatów uzyskiwanych w różnych

laboratoriach, związana z różnymi warunkami pomiarowymi (źródło wzbudzenia, zastosowane filtry, poprawki korekcyjne).

Laboratorium firmy Elf-Aquitaine zaproponowało nowy sposób kalibracji stanowiska mikroskopowego do badań fluorescencyjnych [2], zaopatrzonego w lampę kwarcowo-jodową i rozpraszające szkło opalowe (ESS-Elf Standard Source). Nowa metoda kalibracji, prezentowana na sesji ICCP w Krakowie w 1995 r., pozwala przypuszczać, że standaryzacja procesu pomiarowego (metoda, wyposażenie) może się przyczynić do ściślejszej współpracy międzynarodowej petrologów organicznych i zapewnić porównywalność uzyskiwanych wyników badań naukowych.

Badania, których wyniki prezentuje niniejszy artykuł, wykonano w ośrodku badawczym firmy Elf-Aquitaine w Pau we Francji, dzięki życzliwości pracowników Laboratorium Petrologii Organicznej, kierowanego przez dr. Bernarda Pradier. Wszystkie pomiary przeprowadzono przy użyciu mikroskopu Zeiss MPM01 z obiektywem 25x w imersji wodnej, wyposażonego w ESS, w zakresie długości fali wzbudzonej  $\lambda = 430\text{-}760$  nm.

## 1. Charakterystyka petrograficzna badanych próbek

Badaniom poddano sapropelity pochodzące z kopalni „Niwka-Modrzejów”, „Pstrowski” i „Marcel” charakteryzujące się, jak wykazano wcześniej [1], zróżnicowanym składem petrograficznym i własnościami chemiczno-technologicznymi, wynikającymi z różnej przynależności genetycznej i z różnego stopnia uwęglenia.

Próbka z kopalni „Niwka-Modrzejów” (pokład 407/408) przedstawia typowy boghead o niskim stopniu uwęglenia ( $R_0=0,50\%$ ). Pozostałe próbki reprezentowane są przez saprohumolity kennele sporowo-tkankowe, o składzie zbliżonym do trimacerytów. Zawartość egzynitu dochodzi w nich do 25%, natomiast bardzo duży udział (do 60%) mają drobno pokruszone składniki pochodzenia tkankowego. Alginit w tych próbkach występuje w ilościach śladowych. Saprohumolity wykazują zróżnicowany stopień uwęglenia wyrażający się wartościami  $R_0 = 0,72 \div 0,86\%$ . Tak dobrane próbki pozwoliły na obserwowanie wpływu genezy i stopnia uwęglenia substancji organicznej na intensywność fluorescencji macerałów.

## 2. Zakres badań

We wszystkich próbkach wykonano analizę spektrofluorescencyjną dla alginitu (w próbce bogheadu dla odmian o fluorescencji barwy zielonkawej i żółtej). Ponadto w próbkach z kopalni „Pstrowski” analizowano intensywność fluorescencji sporynitu.

W każdej próbce wykonywano pomiary ciągle intensywności promieniowania w zakresie 430÷760 nm dla kilku lub kilkunastu macerałów jednego rodzaju. Z uzyskanych danych wyliczono wartości średnie mierzonych parametrów oraz parametrów pochodnych, stosując w tym celu program komputerowy.

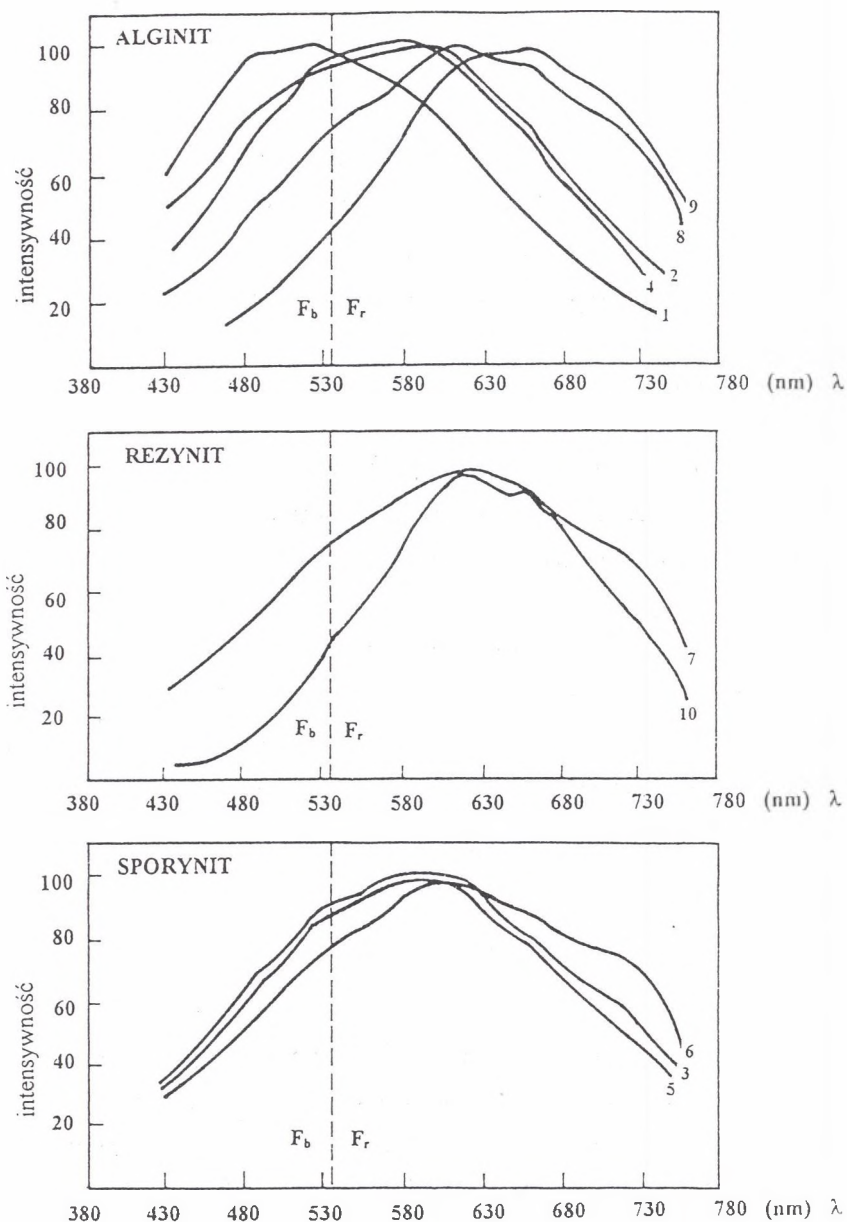
W rezultacie uzyskano średnie krzywe spektralne badanych macerałów (rys. 1) oraz następujące parametry (tab. 1):

- długość fali (nm) maksymalnej intensywności promieniowania ( $\lambda_{\max}$ ),
- wskaźnik względnej intensywności fluorescencji  $Q_{\max}$ , wyrażony ilorazem maksymalnej intensywności promieniowania ( $I_{\max}$ ) do intensywności promieniowania przy długości fali 500 nm,
- wskaźnik ilorazowy  $Q_{650/500}$ , wyrażony ilorazem intensywności promieniowania przy długości fali 650 nm (red) do intensywności promieniowania przy długości fali 500 nm (green),
- wskaźnik QF jako iloraz powierzchni pól  $F_r/F_b$ , gdzie  $F_r$  = powierzchnia pod krzywą spektralną pomiędzy długością fali 750 ÷ 535 nm,  $F_b$  = powierzchnia pod krzywą spektralną pomiędzy długością fali 535 ÷ 430 nm.

## 3. Wyniki badań

Wartości, wyliczonych na podstawie pomiarów, parametrów  $\lambda_{\max}$ ,  $Q_{\max}$ ,  $Q_{650/500}$  i QF wykazują zróżnicowanie w zależności od rodzaju macerałów i stopnia uwęglenia.

Intensywność fluorescencji macerałów grupy liptynitu przy jednakowym stopniu uwęglenia jest odwrotnie proporcjonalna do stopnia ich „bitumiczności”. Jednak na „bitumiczność”, a więc i na intensywność fluorescencji ma także wpływ stopień utlenienia bądź zwietrzenia macerałów oraz stopień ich biochemicznej degradacji [6]. Tłumaczy to zróżnicowanie charakteru zmienności intensywności fluorescencji macerałów w badanych próbkach.



Rys. 1. Uśrednione krzywe spektralne badanych macerałów: 1 - 10 numeracja zgodnie z tab. 1

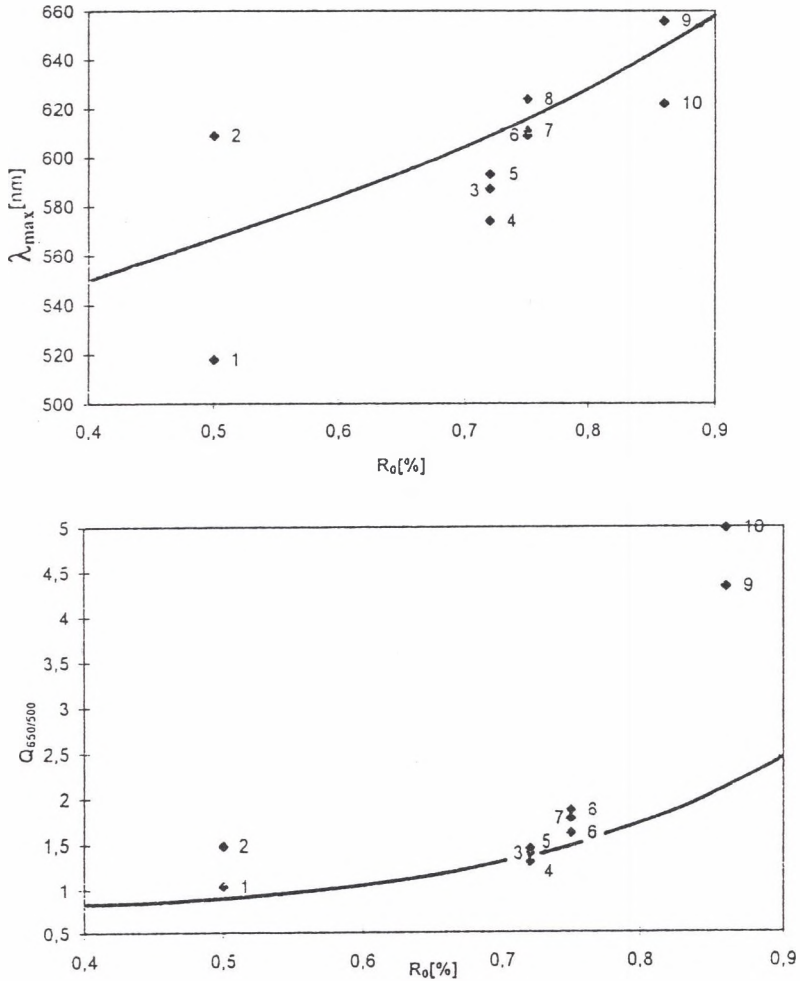
Fig. 1. Normalized fluorescence spectra (averaged) of analysed macerals: 1-10 n<sup>o</sup> of samples according to table 1

Tabela 1

## Wyniki analizy spektrofluorescencyjnej

Lp.	Próbka	Ilość pomiarów	$\lambda_{\max}$	x	$Q_{\max}$ ( $I_{\max}/I_{500}$ )	x	$Q_{650/500}$	x	QF ( $F_r/F_b$ )	x	$R_o$	x
<b>„Niwka-Modrzewów”, p. 407/408</b>												
1	alginit (zielonkawy)	18	518	11	1,033	0,015	0,498	0,068	1,263	0,145	0,50	0,04
2	alginit (żółty)	4	609	4	1,485	0,054	1,253	0,079	2,571	0,119		
<b>„Pstrowski”, p. 504</b>												
3	sporynit (strop pokł.)	6	587	9	1,398	0,049	1,134	0,051	2,559	0,131	0,72	0,04
4	alginit	4	574	8	1,310	0,062	0,980	0,082	2,277	0,186		
5	sporynit(spąg pokł.)	10	593	10	1,454	0,056	1,203	0,063	2,762	0,147		
<b>„Pstrowski”, p. 620</b>												
6	sporynit	4	609	5	1,612	0,029	1,441	0,040	3,234	0,032	0,75	0,03
7	rezynit	2	611	1	1,774	0,051	1,598	0,001	3,455	0,001		
8	alginit	3	624	24	1,865	0,138	1,720	0,190	3,776	0,418		
<b>„Marcel”, p. 620/1</b>												
9	alginit	4	656	3	4,334	0,88	4,208	0,776	8,625	1,481	0,86	0,04
10	rezynit	1	622	-	4,989	-	4,708	-	9,399	-		

Objasnienia:  $\lambda_{\max}$  - długość fali maksimum fluorescencji, (nm),  $I_{\max}$  - intensywność maksimum,  $I_{500}$  - intensywność przy  $\lambda$  fali 500 nm,  $F_b$  - powierzchnia pod krzywą spektralną pomiędzy 430 i 535 nm,  $F_r$  - powierzchnia pod krzywą spektralną pomiędzy 535 i 750 nm,  $R_o$  - średnia zdolność odbicia światła wtrytnu w imersji, x - odchylenie standardowe



Rys. 2. Zależność pomiędzy długością fali maksymalnej intensywności fluorescencji  $\lambda_{max}$  oraz ilorazu spektralnego  $Q_{650/500}$  a refleksyjnością wityrytu  $R_0$  (wg Teichmüller, Durand, 1983): 1 - 10 numeracja zgodnie z tab. 1

Fig. 2. Evolution of  $L_{max}$  and  $Q_{650/500}$  versus  $R_0$ : 1 - 10 n<sup>o</sup> of samples according to table 1



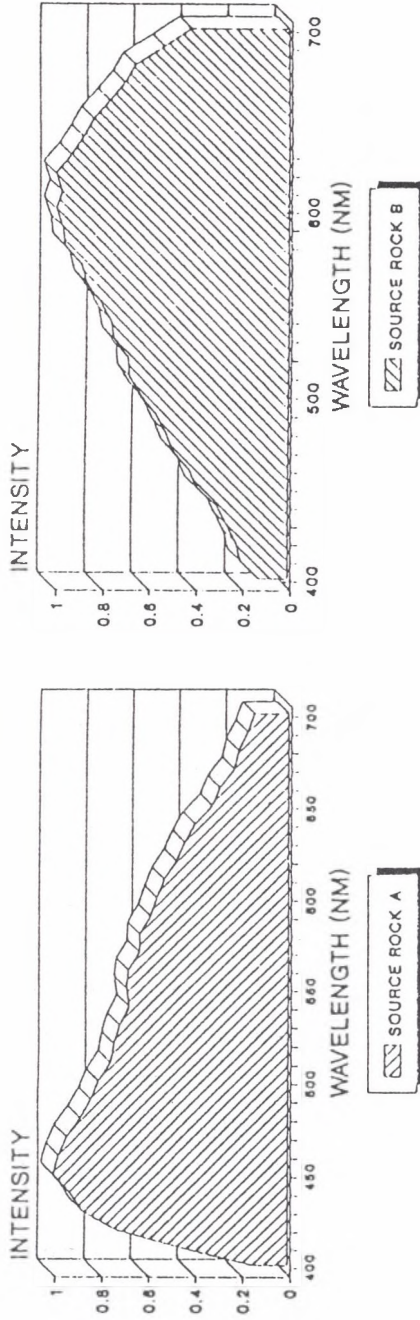
W próbce z pokładu 407/408 (kop. „Niwka-Modrzejów”) z wydzielonych dwu odmian alginitu niższe wartości wykazuje odmiana zielona, co świadczy o bardziej bitumicznym jej charakterze. W próbkach z pokładu 504 (kop. „Pstrowski”) najbardziej bitumiczny charakter wykazuje zgodnie z oczekiwaniem alginity z próbki sapropelitu, niż bitumiczny - spory z węglą występującego w pokładzie powyżej sapropelitu, a najniższą bitumicznością charakteryzuje się sporynit z warstwy przyspągowej tego pokładu. W pokładzie 620 (kop. „Pstrowski”), w próbce sapropelitu (kennelu) najniższe wartości parametrów charakteryzujących fluorescencję wykazał sporynit, wyższe i najwyższe - rezynit i alginity. Obniżona zdolność fluorescencji rezynitu i alginity świadczy o tym, że mogą one być utlenione lub zwiertzałe. Przypuszczalnie rezynit i alginity są pochodzenia allogenicznego i przez to były bardziej narażone na wietrzenie.

W próbce z kopalni „Marcel” silniejszą fluorescencję i bardziej bitumiczny charakter posiada alginity, mimo wyższej wartości  $\lambda_{\max}$  niż rezynit. Zwracają tu uwagę wysokie wartości odchyleń standardowych, które wskazują na malejącą dokładność metody przy słabszej emisji promieniowania.

Wpływ stopnia uwęglenia na parametry charakteryzujące fluorescencję jest dobrze widoczny na wykresach zależności długości fali o maksymalnej fluorescencji ( $\lambda_{\max}$ ) od wartości  $R_0$ . Z wykresu widać, że ze wzrostem wartości refleksyjności  $R_0$  długość fali  $\lambda_{\max}$  wyraźnie przesuwają się w kierunku spektrum czerwonego. Jedynie najniżej uwęglone próbki wykazują wartości  $\lambda_{\max}$  odbiegające od tej zależności, co jest wynikiem albo silnej bitumiczności (próbka 1), albo silnego utlenienia i rozkładu (próbka 2).

Zależność fluorescencji od uwęglenia pokazuje także drugi wykres ( $R_0/Q_{650/500}$ ). Tutaj również obserwuje się podobny rozkład wartości  $Q_{650/500}$ , które rosną zgodnie z kierunkiem krzywej standardowej. Wyjątek stanowią próbki 9,10, dla których wartość  $Q_{650/500}$  wzrosła skokowo, poza zakres krzywej. Może to wskazywać, że w wyższych stadiach uwęglenia zależność ta zmienia charakter. Położenie na wykresie próbek sapropelitów 2,8 i 9 w zakresie spektrum czerwonego i na jego końcu potwierdza, że są to formy utlenione (allogeniczne). Parametr  $Q_{650/500}$  na ogół dobrze koreluje z niską wartością  $R_0$ , stąd też, wobec występujących niekiedy trudności z pomiarem refleksyjności substancji rozproszonej, pojawiają się propozycje, aby go traktować jako wskaźnik uwęglenia.

Kształt krzywej spektralnej wykorzystuje się także do oceny możliwości generacyjnych węglowodorów [4]. Przyjmuje się, że alginity posiadający zdolności generacyjne wykazują fluorescencję z maksimum długości fali około 620 nm, natomiast maksimum fluorescencji przy długości fali 420-460 nm świadczy o braku tych zdolności (rys.3). Porównując uzyskane



Rys. 3. Krzywe spektralne alginitu o różnych możliwościach generacyjnych węglowodorów (wg [4])

A - słabe zdolności generacyjne, B - Wysokie zdolności generacyjne

Fig. 3. Fluorescence spectra from alginite with different hydrocarbon generation (after [4])

A - weak generative ability, B - strong generative ability



krzywe spektralne z krzywymi wzorcowymi można stwierdzić, że badane macerały posiadają zróżnicowane możliwości generacyjne. Najwyższe zdolności generacyjne wykazują alginity z pokładu 620 kop. „Pstrowski” i 620/1 kop. „Marcel”, natomiast najniższe alginity z kop. „Niwka-Modrzejów” (rys. 1).

Z przeprowadzonych badań wynika, że analizowane próbki wykazują wystarczająco silne zróżnicowanie własności fluorescencyjnych alginitu i sporynitu, aby mogły pełnić rolę parametru równorzędnego przy ocenie ich bitumiczności oraz możliwości generacyjnych.

#### LITERATURA

1. Hanak B.: Zróznicowanie budowy petrograficznej i stopnia uwęglenia sapropelitów z nowych stwierdzeń GZW. XVII Symp. Geol. formacji węglonośnych Polski, s. 56-59, Kraków 1994.
2. Baranger R. et al.: A new calibration procedure for fluorescence measurements of sedimentary organic matter. *Org. Geochem.* Vol. 17, n° 4, s. 467-475, 1991.
3. Pradier B.: Fluorescence of organic matter and thermal maturity assessment, *Org. Geochem.* Vol. 17, n° 4, s. 511-524, 1991.
4. Stasiuk L.D. et al.: Fluorescence spectral analysis and hydrocarbon exploration: examples from paleozoic potential source rocks. Saskatchewan, *Modern Exploration Techniques*, Saskatchewan Geological Society, s. 242-251, 1989.
5. Teichmüller M., Durand B.: Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of Rock - Eval Pyrolysis. *Int. J. of Coal Geology*, 2, s. 197-230, 1983.
6. Gentzis T., Goodarzi F.: Petrology, depositional environment and utilization potential of Devonian cannel coals from Melville Island, Canadian Arctic Islands. *Bull. Soc. Geol. France*, t. 162, n. 2, s. 239-253, 1991.

Recenzent: Prof.dr hab.inż. Barbara Kwiecińska

## Abstract

The first attempt of the application of the spectrofluorescence method to characterise the sapropelic coals from Upper Silesian Coal Basin has been presented.

Sapropelic coals from the „Niwka-Modrzejów”, „Pstrowski” and „Marcel” coal mines showing different petrographic composition and chemical-technological properties have been analysed.

Sapropelic coals from „Niwka-Modrzejów” coal mine was recognised as a boghead coal by the very rich presence of alginite and eu-alginite. Sapropelic coals from „Pstrowski” coal mine were distinguished as a sporinite-tissue cannel coals, including little alginite. Sapropelic coal from „Marcel” coal mine was recognised as a tissue cannel coal, very rich in saprovitrinite and little alginite.

The measurements were made in Organic Petrology Laboratory of Elf-Aquitaine Research Centre in Pau (France). The fluorescence analyses were carried out on a Leitz MPM 01 with ESS (Elf Standard Source), under water immersion. The spectral analysis consists in obtaining the mean fluorescence emission spectrum (Fig. 1) and calculating some parameters e.g. chromatic parameter QF and intensity parameter  $Q_{max}$  (Table 1).

These examples have shown evolution of fluorescence properties and hydrocarbon potential of different kinds of macerals in sapropelic coals from USCB.

Acknowledgements - These studies were carried out thanks to dr Bernard Pradier and Rejane Baranger from the Elf-Aquitaine Research Centre in Pau (France).