Nr kol. 1515

2001

Monika FABIAŃSKA Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi Katedra Geochemii, Mineralogii i Petrografii 41-200 Sosnowiec, ul. Będzińska 60

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA WĘGLI BRUNATNYCH ZE ZŁOŻA "LUBSTÓW"

Streszczenie. Przeprowadzono badania węgli brunatnych pochodzących ze złoża "Lubstów", reprezentujących oba pokłady, z zastosowaniem nowoczesnych metod pirolitycznych, chromatograficznych i spektroskopowych, w tym: ekstrakcji, preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej (PLC), chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), spektroskopii w podczerwieni (FT-IR) oraz Rock-Eval Analysis. Stwierdzono znaczące zróżnicowanie cech geochemicznych pomiędzy próbkami z górnego pokładu (głównie miękkie węgle ksylitowe i ksylitowo-detrytyczne) a próbkami z pokładu dolnego (węgle ziemiste), zarówno pod względem stopnia przeobrażenia, jak i typu ich wyjściowej materii biogenicznej. Wstępnie przetestowano kilka parametrów przeobrażenia węgli brunatnych opartych na procesach aromatyzacji

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE "LUBSTÓW" LIGNITES

Summary. Investigation of lignites from the "Lubstow" were carried with use of the following modern pyrolytical, chromatographic and spectroscopic methods: extraction, preparative thin-layer chromatography (PLC), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), infrared spectroscopy (FT-IR) and Rock-Eval Analysis. It has been found that there are significant differences in geochemical features between samples from the upper bed (mainly orho lignites of xylitic and xylodetritic type) and samples from the lower bed (black or dark brown detritic lignites), concerning both their maturity stage and type of primary organic material.

1. Wstęp

Geochemia organiczna w ciągu ostatnich 25 lat rozwinęła złożoną metodykę badawczą, wykorzystującą instrumentalne metody optyczne, spektroskopowe i chromatograficzne, a pozwalającą na oszacowanie biologicznego źródła materiału organicznego zdeponowanego w osadzie (w niektórych wypadkach łącznie z identyfikacją gatunków), określenie warunków depozycji (w tym zawartości tlenu) i ocenę stopnia termicznego przeobrażenia materii

organicznej, tj. odtworzenie jej historii termicznej obejmującej etapy diagenezy i katagenezy [1-3]. Szczególnie dynamicznie, dzięki postępowi dokonanemu w chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), rozwijają się techniki oparte na badaniu dystrybucji biomarkerów, głównie w zastosowaniu do poszukiwania i oceny nowych złóż ropy naftowej. W ostatnich latach wykorzystywano tę metodę w problematyce genezy i termicznej ewolucji węgli, w tym także węgli brunatnych [m.in.: 4-7]. Metodyka ta, w połączeniu z innymi technikami analitycznymi, pozwala na znacznie głębsze zrozumienie geochemii węgli kamiennych i brunatnych. Opracowania geochemiczne dotyczące polskich węgli pod kątem dystrybucji biomarkerów w korelacji z wnioskami pochodzącymi z metod spektralnych i optycznych, jak dotąd są wyrywkowe, co kontrastuje z kompleksowymi polskimi opracowaniami petrograficznymi, czy karbochemicznymi oraz trendami zagranicznej analityki geochemicznej. Poniższe opracowanie przedstawia przykładowe zastosowanie metod opartych na biomarkerach, w korelacji z innymi technikami analitycznymi, w odniesieniu do wybranych węgli brunatnych.

Węgle brunatne pochodzące z odkrywki "Lubstów" (Kopalnia Węgla Brunatnego "Konin") należą do I środkowopolskiej grupy pokładów węglowych miocenu środkowego (dawniej identyfikowane jako miocen górny) [8, 9]. Z geochemicznego punktu widzenia stanowią one interesujący obiekt badawczy ze względu na znaczne zróżnicowanie występujących tu węgli. Dolny pokład, jako częściowo już wyeksploatowany, jest zbudowany z węgli klasyfikowanych ziemiste węgle miękkie, o stosunkowo wysokim stopniu żelifikacji, zasadniczo pozbawionych widocznych szczątków roślinnych. Górny pokład stanowią całkowicie odmienne pod względem litotypu węgle ksylitowe i ksylitowo-detrytyczne, o charakterze zbliżonym do węgli brunatnych występujących oraz eksploatowanych obecnie w odkrywkach "Kazimierz Południowy" oraz "Pątnów" należących do tej samej kopalni.

2. Część eksperymentalna

2.1. Opis próbek i ich charakterystyka

Pobrano 10 próbek węgli brunatnych z obecnego profilu kopalni "Lubstów", w tym z dolnego pokładu siedem próbek węgli ziemistych oraz trzy zróżnicowane litotypem próbki z pokładu górnego, zawierającego głównie węgle miękkie ksylitowe i ksylitowo-detrytowe. Tablica 1 przedstawia ogólny opis badanych węgli oraz ich charakterystykę techniczną.

9



2.2. Rock Eval Analysis

Próbkę (frakcja poniżej 0.2 mm) ogrzewano w zakresie temperatur od 300 do 600°C najpierw w piecu pirolitycznym w atmosferze helu, a następnie spalano w temperaturze 600°C w atmosferze powietrza. Aparat Rock Eval II był wyposażony również w komputerowy program przetwarzania i wstępnej obróbki wyników. Wszystkie wartości mierzone liczono w stosunku do próbki wzorcowej (wzorzec IFP 55000).

2.3. Spektroskopia w podczerwieni

Pomiary widm podczerwonych próbek węgli brunatnych wykonano metodą pastylek KBr (sproszkowane próbki mieszano z bromkiem potasu w stosunku 2:100). Widma rejestrowano za pomocą fourierowskiego spektrometru podczerwieni FTS6000 firmy Bio-Rad, w zakresie 4000-450 cm⁻¹ i z rozdzielczością 2 cm⁻¹. Dla poprawienia jakości widma sumowano 16-krotnie.

2.4. Ekstrakcja i preparatywna chromatografia cienkowarstwowa

Zmielone próbki ekstrahowano macerując je w mieszaninie chlorek metylenu : etanol = 9 : 1 (v:v), wspomagając ekstrakcję ultradźwiękami. Uzysk ekstraktu przedstawia tablica 1.

Skład grupowy ekstraktów określono metoda preparatywnej chromatografii cienkowarstwowej (PLC), wydzielając trzy frakcje: węglowodorów alifatycznych, węglowodorów aromatycznych i frakcję związków polarnych na preparatywnych płytkach TLC pokrytych żelem krzemionkowym (Kieselgel 60, 20 x 20 cm, Merck) aktywowanych w 105°C (45 min). Roztwory próbek w chlorku metylenu (DCM) o stężeniu ~1% nanoszono jako pasma (60-80 mg). Jako fazę ruchomą zastosowano n-heksan rozwijając płytki w komorach stojących, w warunkach atmosfery nasyconej parami fazy ruchomej. Czas rozwijania: 40 min. Frakcje wydzielano kierując się barwą fluorescencji w świetle UV pasm reprezentujących poszczególne frakcje: alifatyczną (brak fluorescencji), aromatyczna (niebieska i fioletowa) i związków polarnych (brązowa) oraz porównując wartości R_e związków wzorcowych (*n*-eikozan, fenantren i chinolina) rozwijanych na tej samej płytce. Frakcje eluowano chlorkiem metylenu (frakcje alifatyczna i aromatyczna) lub DCM : EtOH = 80:20 (v:v) (związki polarne).

2.5. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas

Do analizy frakcji węglowodorów alifatycznych i aromatycznych zastosowano chromatograf gazowy HEWLETT-PACKARD HP 5890 II wyposażony w kolumnę kapilarną HP-5 (1 = 60 m, ϕ_{wew} = 0.25 mm, gr. filmu fazy stacj. - 0.25 µm). Gaz nośny - He. Program temp.: 50°C (2 min), narost temperatury do 175°C - 10°C/min, do 225°C - 6°C/min, do 300°C - 4°C/min, temperatura końcowa - 300°C (20 min). Chromatograf był połączony z detektorem mas (źródło wzbudzenia EI, 70eV). Badano zmiany w dystrybucji: *n*-alkanów, izoprenoidów liniowych, alkilocykloheksanów, diterpanów, triterpanów tri-, tetra- i penta-

cyklicznych oraz steranów, a spośród węglowodorów aromatycznych wybrane grupy alkilonaftalenów i alkilofenantrenów.



Rys.1. Widma w podczerwieni węgli brunatnych górnego (a) i dolnego (b) pokładu złoża "Lubstów" Fig.1. Infra red spectra of lignites from the upper (a) and lower beds of the Lubstów deposit

3. Wyniki i ich dyskusja

3.1. Charakterystyka ogólna calości materii organicznej węgli brunatnych ze złoża "Lubstów"

Spektroskopia w podczerwieni

Widma większości węgli pochodzących ze złoża "Lubstów" wykazują zbliżoną strukturę pasm (rys. 1). Wokół liczby falowej 3400 cm⁻¹ widoczne jest bardzo szerokie pasmo drgań rozciągających grup hydroksylowych OH alkoholi i fenoli związanych wiązaniem wodorowym oraz być może drgań rozciągających NH₂ grup aminowych, a także drgań wody (wilgoć). Pasma około 2920 i 2850 cm⁻¹ pochodzą od rozciągających drgań grup CH₂ i CH₃ związków alifatycznych, natomiast pasma położone około 1450 i 1380 cm⁻¹ związane są z drganiami deformacyjnymi tych grup. Wiele z badanych próbek zawiera α -kwarc, o czym świadczą intensywne pasma o częstościach około: 1168, 1081, 797, 778, 695 458 i 396 cm⁻¹. Są to próbki pochodzące z górnego pokładu kopalni (seria próbek B). Pasma kwarcu dominują w widmie IR próbek B1 i B2, a w innych próbkach górnego pokładu są również dobrze widoczne. W próbkach z dolnego pokładu kopalni stwierdzono obecność kwarcu w próbkach A4 i A7.

Rock-Eval Analysis

Parametry geochemiczne otrzymane z analizy Rock Eval (TOC i S₂) wskazują na potencjalnie wysoki potencjał węglowodorowy badanych próbek. Korelacja parametrów S₁ i TOC wskazuje, że wszystkie próbki zawierają węglowodory syngenetyczne, co potwierdzają wartości wskaźnika PI. W próbkach tych jest obecny humusowy, gazotwórczy kerogen III typu, znajdujący się na etapie generowania metanu mikrobialnego (rys. 2) [11]. Przesunięcie niektórych próbek w obszar charakterystyczny dla kerogenu II typu wynika z faktu, że wykres ten został skonstruowany dla rozproszonej materii organicznej, a w tym przypadku mamy do czynienia ze skoncentrowaną organiką w postaci pokładów (węgle).

Zawartość substancji bitumicznej i jej skład grupowy

Wydajność ekstrakcji badanych węgli brunatnych z dolnego i górnego pokładu kopalni różni się znacząco. Podczas gdy ziemiste węgle z dolnego pokładu zawierają od 5,5 do 3,5% (w/w) substancji bitumicznej, ksylitowe i ksylitowo-detrytyczne węgle pokładu górnego przeciętnie cechuje znacznie niższy uzysk ekstraktu, w granicach 1,8-0,7%. W ekstraktach z obu pokładów dominują związki polarne, przeciętnie od 70-90%, związki aromatyczne występują w ilości 3-5%, a zawartość węglowodorów alifatycznych mieści się w przedziale

0,6-3,0%. Nie stwierdzono zasadniczej różnicy w zawartościach tych związków pomiędzy próbkami z obu pokładów.



Rys.2. Określenie typu kerogenu na podstawie zawartości węglowodorów S₂ i całkowitej zawartości węgla organicznego TOC

Fig. 2. Assessment of kerogen type by relationship between hydrocarbon content S2 and Total Organic Carbon content

3.2. Wyniki chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas

Frakcje węglowodorów alifatycznych z wszystkich ekstraktów są zdominowane przez *n*-alkany o dystrybucji bimodalnej (maksima dla n-C₁₆ - n-C₁₇ oraz n-C₂₉ - n-C₃₁), przy znacznym udziale związków o długich łańcuchach węglowych (n-C₂₄ - n-C₃₅), pochodzących z kwasów tłuszczowych zawartych w woskach kutikularnych. Charakterystyczna przewaga zawartości *n*-alkanów o nieparzystej ilości atomów węgla w cząsteczce jest cechą odziedziczoną po materiale biologicznym pochodzącym z łądowych roślin naczyniowych (rys. 3a). Wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia i przebiegiem procesu wydzielania n-alkanów z makromolekuły węgla pod wpływem temperatury zanika ona, prowadząc do gładkiego obrysu chromatogramu jonowego.

Dystrybucja niektórych związków alifatycznych wskazuje na znaczne wymycie wodą badanych węgli.

Frakcje aromatyczne zawierają szeroki zakres związków od bifenyli, alkilonaftalenów, alkilofenantrenów, alkilochryzenów i alkiloperylenów, po węglowodory aromatyczne bezpośrednio genetycznie związane ze swoimi biologicznymi prekursorami, jak reten, simonelit, dehydroabietan, powstające w wyniku aromatyzacji kwasu abietanowego lub fylokladenu.



Rys. 3. a. Całkowity chromatogram jonowy frakcji węglowodorów alifatycznych, b. dystrybucja triterpenów pentacyklicznych (próbka A4)

Fig. 3. a. Total Ion Chromatogram of a fraction of aliphatic hydrocarbons, b. distribution of pentacyclic triterpenes (A4 sample)

3.2.1. Główne grupy biomarkerów zidentyfikowane w ekstraktach badanych węgli *Diterpeny tri- i tetracykliczne*

We frakcjach alifatycznych zidentyfikowano szereg diterpenów tri- i tetracyklicznych, w tym dominujący w dystrybucji $16\alpha(H)$ -fylokladan (diagenetyczny produkt $16\alpha(H)$ fylokladenu). Związki te pochodzą z żywic roślin lądowych i są stosowane w geochemii m.in. jako substancje wskazujące na ich udział w sedymentacyjnej materii organicznej. Sam fylokladen jest biosyntetyzowany przez rodzinę zatrzalinowatych (*Podocarpaceae*, a głównie rodzaje *Dacrydium* i *Podocarpus*) [12]. Jego izomer strukturalny pochodzenia geochemicznego $16\beta(H)$ -fylokładan występuje w niewielkim stężeniu w badanych węglach, podobnie *ent*-beyeran będący produktem beyer-(15)-enu. Fylokładany znajdowano wielokrotnie w ekstraktach węgli o różnym stopniu dojrzałości, niekiedy w stężeniach daleko przekraczających stężenia *n*-alkanów (np. węgierskie twarde węgle brunatne - [13]). Nie można również wykluczyć obecności w środowisku depozycji rodziny igławowców (*Araucariaceae*) ze względu na obecność norkauranu w szeregu próbkach.

Triterpany pentacykliczne

Dystrybucja triterpenów pentacyklicznych (hopanów) pochodzących z bakterii [14] jest typowa dla węgli brunatnych (rys. 3b), tj. dominuje izomer 17 α , 21 β (H)-29-homohopanu (w skrócie: C₃₁ $\alpha\beta$), występujący w tak wysokich stężeniach, że jest widoczny na całkowitym chromatogramie jonowym (TIC, rys. 3a). Stosunkowo wysokie stężenia wykazuje także seria 17 β ,21 β (H) hopanów od C₂₉-C₃₂. Obecność izomerów 17 β ,21 β (H) oraz nienasyconych hopenów (głównie Δ 13(18)-neohopen i Δ 17(21)-hopen) w dystrybucji wskazuje na niski stopień przeobrażenia materii organicznej badanych węgli.

Na rysunku 3b zwraca również uwagę obecność dwóch nienasyconych izomerów oleanenu. Oleaneny i ich nasycone odpowiedniki - oleanany wskazują na obecność roślin okrytozalążkowych w deponowanym materiale biogenicznym [15]. W przypadku węgli brunatnych z Lubstowa związki te znaleziono jedynie w materiale pochodzącym z pokładu dolnego.

Większość próbek wykazuje zbyt niskie zawartości steranów, aby można je było zastosować w analizie geochemicznej.

3.2.2. Ocena stopnia przeobrażenia węgli brunatnych ze złoża "Lubstów"

W przypadku tak nisko przeobrażonej materii organicznej zasadniczo zawodzi większość stosowanych dotąd w geochemii biomarkerowych parametrów dojrzałości termicznej. Podobne zjawisko dotyczy parametrów opartych na węglowodorach aromatycznych. Stąd po



- Rys. 4. Zmiany wraz z głębokością wartości parametrów stopnia przeobrażenia: a. C₂₉ ββ hopanu do sumy wszystkich norhopanów: $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$, b. simonelitu do retenu, c. tetrahydroretenu do retenu oraz d. dehydroabietanu do retenu
- Fig. 4. Changes of maturity parameters with depth: a. $C_{29}\beta\beta$ hopane to a sum of norhopanes: $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ and $\beta\beta$, b. simonellite to retene, c. tetrahydroretene to retene and d. dehydroabietane to retene

prześledzeniu zmienności kilkunastu parametrów, w tym powszechnie stosowanych indeksów i wskaźników opartych na alkilonaftalenach i alkilofenantrenach [16,17] przedstawiono tu kilka, jak dotad nie stosowanych lub rzadko stosowanych:

- stosunek stężeń 17β,21β(H)-30-norhopanu (w skrócie: C₂₉ ββ hopan) do sumy wszystkich norhopanów: αβ, βα i ββ (rys. 4a). Związki te występują w stosunkowo wysokich stężeniach w porównaniu do C₃₀ hopanu (brak izomerów αβ i βα) oraz homohopanu C₃₁;
- 2) stosunek stężeń produktów aromatyzacji kwasu abietanowego: simonelitu, dehydroabietanu i tetrahydroretenu do retenu jako końcowego produktu szeregu przemian (rys. 4b, c i d). Stwierdzono, iż zmniejszanie się stężeń simonelitu i tetrahydroreten w stosunku do retenu wraz ze wzrostem głębokości poboru próbki, co wskazuje na postęp w aromatyzacji materii organicznej, podczas gdy dla dehydroabietanu przebieg zmian nie wykazuje określonej tendencji w stosunku do retenu, co może wiązać się z powstawaniem dehydroabietynu jako jednego z produktów pośrednich [18].

Podziękowania

Prezentowane w pracy wyniki badań zostały sfinansowane ze środków Komitetu Badań Naukowych (grant KBN nr 6 PO4D 050 18). Autorka dziękuje także Dyrekcji i pracownikom Kopalni Węgla Brunatnego "Konin" za daleko idącą pomoc okazaną podczas poboru próbek.

LITERATURA

- 1. Tissot B.P. i Welte D.H.: Petroleum Formation and Occurrence, 1984.
- 2. Peters K.E. i Moldowan J. M.: The Biomarker Guide. 1993.
- Narkiewicz M. i in.: Analiza basenów sedymentacyjnych Niżu Polskiego, sprawozdanie Komitetu Badań Naukowych, 1996.
- 4. Lu S.-T. i Kaplan I.R.: Geochim. Cosmochim. Acta, 56, 2761-2788, 1992.
- 5. Disnar J.R. i Harouna M.: Org. Geochem. 21, 143-152, 1994.
- 6. Chafee A.L.: Org. Geochem. 15, 485-488, 1990.
- 7. Ming Q. i in., Int. J. Coal Geol., 25, 65-92, 1994.

 Kwiecińska B. i Wagner M.: Typizacja cech jakościowych węgla brunatnego z krajowych złóż według kryteriów petrograficznych i chemiczno-technologicznych dla celów dokumentacji złóż oraz obsługi kopalń, Kraków 1997.

9. Piwocki M.: Prz. Geol., 40(5), 281-285, 1992.

10. Noble R.A. i in.: Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 2141-2147, 1985.

11. Langford F.F.: Blanc-Valleron M.M. AAPG Bulletin, 74, 6-12, 1990.

12. Bray E. E. i Evans E. D.: Geochim. Cosmochim. Acta, 22, 2-15, 1961.

13. Hetenyi M. i Sajgo Cs.: Org. Geochem. 16, 907-916, 1990.

14. Ourisson G. i in.: Pure Appl. Chem. 51, 709-729, 1979.

15. ten Haven H. L. i Rullkotter J., w: Srivastava S.P., Arthur M. i Clemant B. (eds),

Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 105, 233-242, 1988.

16. Radke M. i in.: Org. Geochem. 15(6), 539-663, 1990.

17. Radke M., w: Advances in Petroleum Geochemistry 2, 141-203, 1987.

18. Killops S. D. i Killops V. J.: An Introduction to Organic Geochemistry, Longman, 1993.

Recenzent: Dr hab. inż. Krystian Probierz Prof. Politechniki Śląskiej

Abstract

Ten samples of lignites from the "Lubstów" mine, various in their lithotype, were investigated. Geochemical analyses were carried with the use of pyrolytical, chromatographic and spectroscopic methods such as: ultrasonic extraction of coals, preparative thin-layer chromatography (PLC) for assessment of extract group composition, gas chromatographymass spectrometry (GC-MS) for analysis of aliphatic and aromatic hydrocarbon fractions, and infrared spectroscopy (FT-IR) and Rock-Eval Analysis for bulk analysis.

It has been found that there are significant differences in geochemical features between samples from the upper bed mainly composed of orho lignites of xylitic and xylodetritic type and samples from the lower bed (mainly detritic lignites), concerning both their maturity stage and type of primary organic material. Among them are: input of organic material of angiosperms found only in the case of lignites from the lower bed of the Lubstów mine and differences in aromatisation of diterpene derivatives. Since most of maturity biomarker parameters, commonly applied in geochemistry, are not valid for such young organic matter it has been proposed to use ratio of $C_{29} \alpha\beta$ hopane to a sum of all C_{29} hopanes, and simonellite/retene and tetrahydroretene/retene ratios to investigate changes in lignites occurring with increase of their rank.