

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

BADANIE PROCESU WYMYWANIA WODĄ MATERII ORGANICZNEJ SKAŁ JAKO ŹRÓDŁA POTENCJALNEGO ZAGROŻENIA ŚRODOWISKA

Streszczenie. Metodą laboratoryjnej symulacji prześlędzono przebieg procesu wymywania wodą pod kątem: zmian w składzie chemicznym frakcji bitumicznej, rodzaju usuwanych związków oraz zależności tych dwóch efektów od typu sedymentacyjnej materii organicznej. Istotnym elementem badań było określenie charakterystycznych cech identyfikujących materię organiczną wymytą wodą oraz potencjalne zagrożenie środowiskowe zjawiska. Wykorzystano w badaniach metody chromatograficzne (PLC i GC-MS), a za obiekt badań posłużyły węgle: kamienny i brunatny, humusowy i węglowy oraz bitumiczny wapień morski.

INVESTIGATION OF WATER-WASHING PROCESS IN SEDIMENTARY ORGANIC MATTER AS A SOURCE OF POTENTIAL ECOLOGICAL HAZARD

Summary. Laboratory simulation of water-washing process was applied to investigate changes in chemical composition of bitumen fraction, type of removed compounds and relationship of these two effects with type of sedimentary organic matter. Important part of research was determination of characteristic features indicating water-washed organic matter and probable environmental hazard of the phenomenon. Chromatographic methods were used (PLC, GC-MS), and lignite, bituminous coal, mixte and bituminous marine limestone were taken as the analytical objects.

1. Wstęp

Wymywanie wodą jest procesem usuwania łatwiej rozpuszczalnych, hydrofilowych związków z ropy naftowej, węgla lub z bituminów występujących w skałach. Proces ten powoduje koncentrację substancji o wysokich masach cząsteczkowych oraz posiadających własności hydrofobowe. Wymywanie wodą jest, podobnie jak biodegradacja, inicjowane przez działalność bogatych w tlen i bakterie aerobowe wód podpowierzchniowych [1,2].

Pojawia się zarówno w zbiornikach ropy naftowej po jej nagromadzeniu, na drogach migracji bituminów, oraz w skałach zbiornikowych [2,3]. Również wiele węgla kamiennych wykazuje cechy materii organicznej wymytej wodą [4]. Generalnie uważane za zjawisko negatywne z punktu widzenia gospodarki człowieka, wymywanie wodą powoduje pogorszenie własności ropy i bituminów przez usunięcie z nich frakcji lżejszej i zwiększenie zawartości siarki, a w przypadku węgla spadek własności koksowniczych, grzewczych i ich plastyczności. Dodatkowo, wymywanie wodą może negatywnie wpływać na środowisko naturalne, gdy wymyta materia organiczna dostanie się do ujęć wody zanieczyszczając ją.

Proces wymywania wodą posiada stosunkowo ubogą literaturę w przeciwieństwie do biodegradacji dobrze udokumentowanej zarówno w naturze, jak i w symulacjach laboratoryjnych. Przyczyną jest trudność badania wymywania wodą w warunkach naturalnych, gdzie te dwa procesy, to jest wymywanie wodą i biodegradacja, towarzyszą sobie, a ich połączone efekty są trudne do rozróżnienia. Stąd szczególną wagę mają laboratoryjne badania symulujące proces wymywania wodą, pozwalające na oszacowanie jego wpływu na skład chemiczny materii organicznej [5-9]. Jednak najczęściej takie badania skupiają się nad związkiem efektów wymywania wodą z rozpuszczalnością poszczególnych związków, jedynie w nielicznych wypadkach biorąc pod uwagę sorpcyjny wpływ matrycy mineralnej i samej macierzystej materii organicznej [10].

Celem przedstawionej poniżej pracy było laboratoryjne przesłedzenie przebiegu procesu wymywania wodą pod kątem wywoływanych przez nie zmian w składzie chemicznym frakcji materii organicznej o niskiej masie cząsteczkowej, rodzaju usuwanych związków oraz zależności tych dwóch efektów od typu sedymentacyjnej materii organicznej. Istotnym elementem badań było określenie charakterystycznych cech identyfikujących materię organiczną wymytą wodą oraz potencjalne zagrożenie środowiskowe.

2. Część eksperymentalna

2.1. Opis próbek i laboratoryjnej symulacji procesu wymywania wodą

Badaniom poddano cztery typy skał zawierające materię organiczną o różnym stopniu przeobrażenia i pochodzeniu biologicznym, tj. węgiel kamienny, miękki węgiel brunatny, ił towarzyszący węglom brunatnym i wapień morski o wysokiej zawartości substancji bitumicznych. Opis próbek i ich własności techniczne przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Opis próbek i ich charakterystyka techniczna

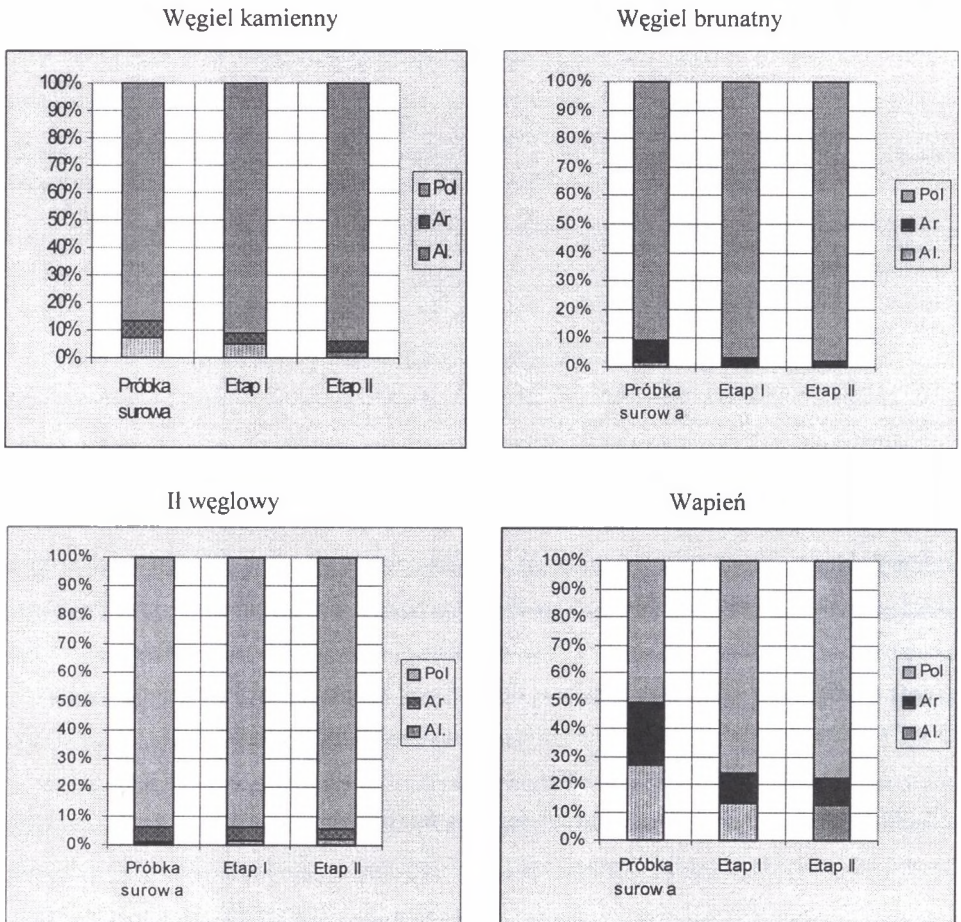
PRÓBKKA	Opis	Skład elementarny		Wilgość [%]	Popiół [%]	Wydajność ekstrakcji [%]
		C ^{dat} [%]	H ^{dat} [%]			
Węgiel kamienny	węgiel kamienny z KWK „Siersza”, R _o = 0,56%	71,4	5,5	8,9	3,8	1,2
Węgiel brunatny	węgiel ksylicowy z KWB „Belchatów”	56,9	5,4	14,4	10,0	6,1
Il węglowy	ił o wysokiej zawartości szczątków roślinnych z KWB „Belchatów”	54,8	11,2	7,3	68,0	0,2
Wapień	wapień o wysokiej zawartości m.o., morskiej, kamieniołom „Kowala”	48,8	15,9	0,3	95,3	1,7

Okolo 30 g próbki zmielonej do ziarna analitycznego umieszczono w preparatywnej kolumnie chromatograficznej ($l = 20$ cm, $\phi_{\text{wew}} = 2,4$ cm) i wymywano roztworem wodnym o składzie naśladowującym naturalne wody podpowierzchniowe pod ciśnieniem i przy prędkości przepływu $13,6$ cm³/min. Symulację przeprowadzono w dwóch etapach, odbierając części próbki po wymyciu jej 5 dm³ roztworu. Pozostałą w kolumnie próbkę wymyto kolejnymi 5 dm³ roztworu, co dało materię organiczną o wysokim stopniu wymycia wodą.

2.2. Ekstrakcja i preparatywna chromatografia cienkowarstwowa

Zmielone próbki surowe (tj. nie poddane procesowi wymywania wodą) oraz po pierwszym i drugim etapie wymywania wodą ekstrahowano w aparacie Soxhleta mieszaniną chlorek metylenu : etanol = 9 : 1 (v:v). Wydajność ekstrakcji zamieszczono w tabeli 1.

Skład grupowy ekstraktów zbadano wydzielając trzy frakcje: węglowodorów alifatycznych, węglowodorów aromatycznych i frakcję związków polarnych na preparatywnych płytkach TLC pokrytych żelazem krzemionkowym (Kieselgel 60, Merck) aktywowanych w 105°C (30 min). Roztwory próbek w chlorku metylenu o stężeniu $\sim 1,5\%$ nanoszono jako pasma (30-50 mg); faza ruchoma - *n*-heksan. Płytki rozwijano w komorach stojących, w atmosferze par fazy ruchomej. Czas rozwijania: 40 min. Frakcje wydzielano na podstawie fluorescencji w świetle UV pasm poszczególnych frakcji: alifatycznej (brak fluorescencji), aromatycznej (niebieska i fioletowa) i związków polarnych (brązowa) oraz porównując wartości R_f związków wzorcowych (*n*-eikozan, fenantren i chinolina). Frakcje eluowano chlorkiem metylenu (frakcje alifatyczna i aromatyczna) lub DCM : MeOH = 80:20 (v:v) (związki polarne). Skład grupowy ekstraktów przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Zmiany w składzie grupowym ekstraktów zachodzące w wyniku symulowanego procesu wymywania wodą

Fig. 1. Changes in group composition of extracts occurring as a result of water-washing simulation

2.3. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas

Fracje węglodorów alifatycznych i aromatycznych badano przy użyciu chromatografu gazowego HEWLETT-PACKARD HP 5890 II z kolumną HP-5 ($l = 25$ m, $\phi_{\text{wew}} = 0.20$ mm, gr. filmu - $0.25 \mu\text{m}$). Gaz nośny - He. Program temp.: 50°C (0 min), narost do 110°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), do 290°C ($3^\circ\text{C}/\text{min}$), izotermiczne utrzymanie temperatury w 290°C (30 min). Chromatograf współpracował z detektorem mas HP 5971A (EI, 70eV). Badano zmiany w dystrybucji: *n*-alkanów, izoprenoidów liniowych, alkilocykloheksanów, triterpanów tri-, tetra- i pentacyklicznych i steranów, a spośród węglodorów aromatycznych wybrane grupy alkilonaftalenów, alkilofenantrenów, WWA i heterocyklicznych związków siarki.

3. Wyniki i ich dyskusja

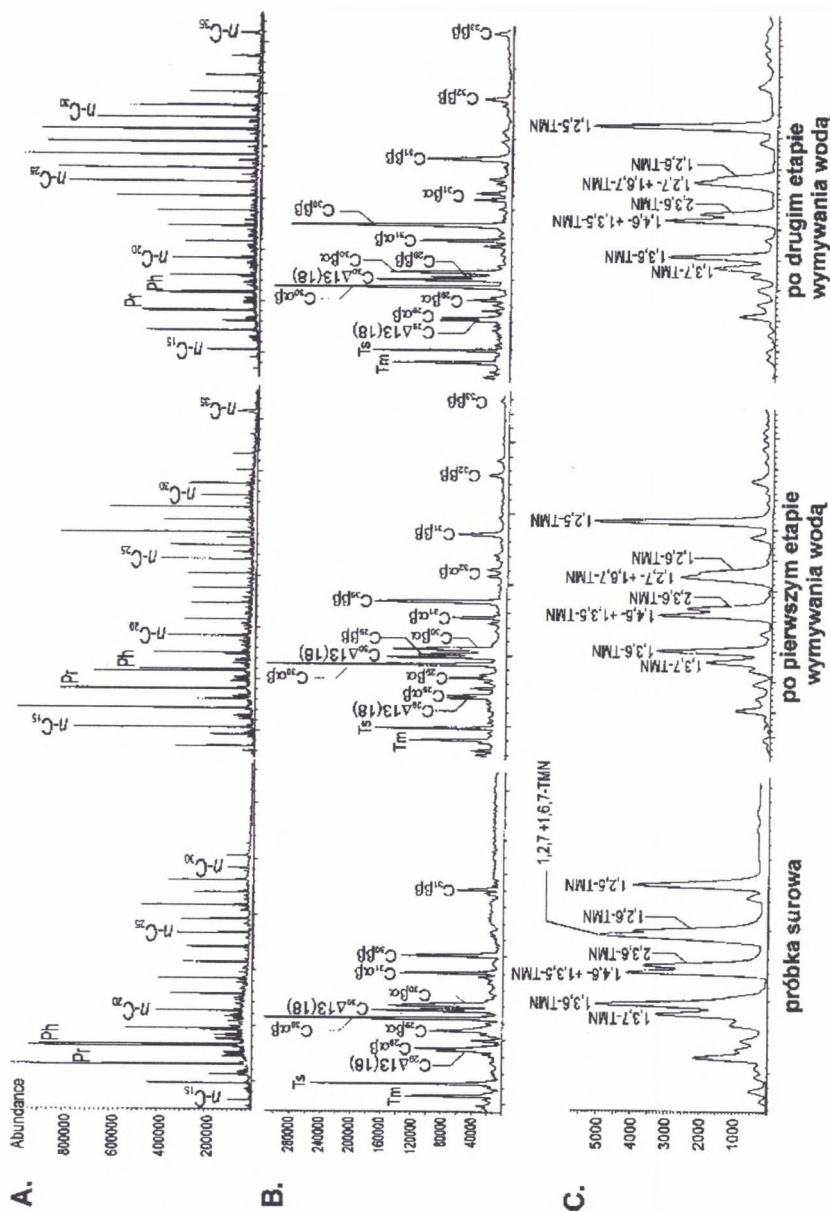
3.1. Zmiany w składzie grupowym ekstraktów

Zmiany w wydajności ekstrakcji pokrywają się z tymi, które opisano w literaturze [2,5], tj. znaczna część bituminu została usunięta już w pierwszym etapie wymywania wodą, prawdopodobnie pozostawiając jedynie frakcję związaną sorpcyjnie z matrycą mineralną i organiczną. Ogólny typ zmian składu grupowego ekstraktów, niezależnie od rodzaju wyjściowej materii organicznej, jest podobny, tj. zaznacza się wyraźnie zmniejszenie zawartości związków aromatycznych w stosunku do węglodorów alifatycznych (rys. 1). Te ostatnie także są usuwane, choć w mniejszym zakresie (gorsza rozpuszczalność). Dość znaczną utratę związków aromatycznych stwierdzono dla węgla brunatnego, którego ekstrakt zawiera głównie lżejsze węglowodory aromatyczne, a najmniejszą w przypadku łu węglowego, co wskazuje na wpływ sorpcyjny minerałów ilastych.

3.2. Zmiany w składzie chemicznym frakcji alifatycznych

Szczególne silnie zaznaczającą się cechą frakcji alifatycznych z materii wymytej jest zmniejszenie stężeń *n*-alkanów o krótszych łańcuchach (do *n*-C₁₆), z charakterystycznym „ściętym” obrysem chromatogramu (rys. 2a), ogólne zmniejszenie stężenia *n*-alkanów w stosunku do alkilocykloheksanów i mniejsza dominacja *n*-alkanów o nieparzystej ilości węgla w łańcuchu cząsteczki (CPI). Mniej wyraźny jest ubytek liniowych izoprenoidów (pristan, fitan) w stosunku do *n*-alkanów tworzących z nimi dublety na chromatogramie (*n*-heptadekan i *n*-oktadekan), przy czym fitan był intensywniej usuwany niż pristan, oraz zmniejszanie się stężeń cyklicznych alkanów, w tym m.in. hopenów, steranów i diterpanów.

Wśród hopenów i moretanów (*m/z* = 191) związki o niższej masie cząsteczkowej (izomery C₂₉ hopenu) są wymywane intensywniej niż izomery C₃₀ hopenu, a izomery ββ i βα są wymywane mniej efektywnie niż izomery αβ. Na skutek usunięcia hopenów pozornie wzrasta stężenie hopenów (rys. 2b). Wśród steranów, których wymywanie doprowadziło do całkowitego ich zaniku w mniej dojrzałych termicznie próbkach, najszybciej były wymywane izomery cholestanu (C₂₇), a najwolniej stigmastanu (C₂₉).



Rys. 2. Dystrybucja wybranych grup związków we frakcjach alifatycznych i aromatycznych węgla kamiennym: A. *n*-alkanów ($m/z = 71$); B. hopenów i moretanów ($m/z = 19$); C. trimetylnaftalenów ($m/z = 170$)

Fig. 2. Distribution of chosen compound groups in aliphatic and aromatic fractions of the bituminous coal: A. *n*-alkanes ($m/z = 71$); B. hopenes and moretanes ($m/z = 19$); C. trimethylnaphthalenes ($m/z = 170$)

Tabela 2

Wybrane parametry geochemiczne stopnia dojrzałości termicznej i źródła/środowiska depozycji oraz zmiany ich wartości wywołane wymywaniem wodą

PRÓBKKA		CPI ²⁾	Pr/Ph ³⁾	Pr/n-C ₁₇ ⁴⁾	C ₂₉ ααα20S / (S+R) ⁵⁾	ΣC ₂₇ /ΣC ₂₉ ⁶⁾	Fen/Ch ⁷⁾	MPI-1 ⁸⁾	TNR-1 ⁹⁾
Węgiel kamienny	P. surowa ¹⁾	1,5	1,1	0,5	0,14	0,94	3,64	0,14	1,13
	Etap I	1,2	1,6	0,8	0,27	0,92	2,80	0,14	0,73
	Etap II	1,1	1,3	0,9	0,29	1,39	1,59	0,13	0,66
Węgiel brunatny	P. surowa ¹⁾	4,9	0,8	0,5	0,11	0,31	3,88	0,25	1,25
	Etap I	4,2	0,5	0,4	-	-	0,29	0,17	-
	Etap II	3,6	0,5	0,3	-	-	1,05	0,23	1,07
Il węglowy	P. surowa ¹⁾	3,1	1,0	0,5	0,24	0,23	0,33	0,74	-
	Etap I	2,4	1,3	0,4	-	-	0,14	0,44	1,00
	Etap II	2,3	0,9	0,3	-	-	3,00	0,33	0,71
Wapień	P. surowa ¹⁾	1,2	2,1	4,0	0,20	1,55	2,91	0,84	0,08
	Etap I	1,1	2,4	2,0	0,25	1,23	2,04	0,27	1,08
	Etap II	0,9	2,4	0,9	0,32	0,63	1,93	0,26	1,00

▲ - wartość parametru maleje w wyniku procesu wymywania wodą ▲ - wartość parametru rośnie w wyniku procesu wymywania wodą

¹⁾ próbka nie poddana procesowi wymywania wodą

²⁾ CPI wg [15]

³⁾ Pr/Ph = pristan / fitan, m/z = 71

⁴⁾ Pr/n-C₁₇ = pristan / n-heptadekan; m/z = 71

⁵⁾ C₂₉ααα20S/(20S+20R) = 5α(H), 14α(H), 17α(H) C₂₉ steran 20S / (5α(H), 14α(H), 17α(H)C₂₉ steran 20S + 5 α(H), 14α(H), 17α(H)C₂₉ steran);

⁶⁾ ΣC₂₇/ΣC₂₉ = suma 5α(H), 14α(H), 17α(H) C₂₇ steranów / suma 5α(H), 14α(H), 17α(H) C₂₉ steranów; m/z = 217

⁷⁾ Fen/Ch = fenantren/chryzen

⁸⁾ MPI-1 (Methylphenantrene Index -1) = 1,5 (2-MP + 3-MP) / (P + 1-MP + 9-MP); gdzie P - fenantren

⁹⁾ TNR-1 (Trimethylnaphthalene Ratio 1) = 2,3,6-trimetylnaftalen / (1,3,5-trimetylnaftalen + 1,4,6-trimetylnaftalen)

Taki typ zmian ma znaczący wpływ na wartości szeregu parametrów opartych na dystrybucji biomarkerów [11,12] (patrz tabela 2), co może prowadzić do poważnych błędów przy interpretacji źródła materii organicznej lub stopnia dojrzałości termicznej, opierającej się na tych związkach. Dla wielu parametrów zauważono charakterystyczne kierunki zmian, przy czym najtrudniej je dostrzec w przypadku węgla brunatnego, a najłatwiej dla wapienia.

3.3. Zmiany w składzie chemicznym frakcji aromatycznych

Frakcje aromatyczne utraciły w procesie wymywania wodą przede wszystkim lżejsze węglowodory aromatyczne, w tym metylowe, etylowe i dimetylowe pochodne naftalenu. Stosunkowo najmniej zmieniają się dystrybucje cięższych policyklicznych węglodorów aromatycznych i ich pochodnych alkilowych. W praktyce geochemicznej właśnie lżejsze 2-,3-pierścieniowe węglowodory aromatyczne są stosowane w indeksach dojrzałości termicznej, stąd należałoby unikać ich stosowania w przypadku materii organicznej poddanej silnemu wymywaniu wodą [13-14]. Za najbardziej wiarygodne w takich wypadkach można uznać indeksy oparte na metylo- i dimetylofenantrenach (tabela 2).

3.4. Wymywanie wodą jako proces o potencjalnym zagrożeniu dla środowiska

Wykonane badania wskazują, że substancje najsilniej usuwane z wodą z materii organicznej to przede wszystkim węglowodory aromatyczne, na co wskazuje utrata frakcji aromatycznej aż do 80% jej pierwotnej zawartości w ekstrakcie, stanowiące substancje kancerogenne. Dodatkowo ta frakcja zawiera w różnych stężeniach heterocykliczne związki siarki (głównie pochodne tiofenu, benzotiofenu, dibenzotiofenu), cechujące się silną toksycznością środowiskową oraz odpornością na procesy biodegradacji. Z tych powodów wymywanie wodą może, przy sprzyjających warunkach, stać się znaczącym źródłem zanieczyszczeń wód gruntowych.

LITERATURA

1. Palmer S.E., w: Engel M.H. i Macko S.A. (eds.) *Organic Geochemistry. Principles and Applications*, 1993.
2. North F.K., *Petroleum Geology*, 1990.
3. Tissot B.P., Wetle D.H., *Petroleum Formation and Occurrence*, 1984.
4. Disnar J.R. i Harouna M., *Org. Geochem.* **21**, 143-152, 1994.

5. Albaiges J. i Cuberes M.R., *Chemosphere*, **9**, 539-545, 1980.
6. Farrington J.W., w: *Petroleum in Marine Environment*, 1-22, 1980.
7. McAuliffe G.D., w: *Petroleum in Marine Environment*, 193-218, 1980.
8. May W.E. i in., *Anal Chem.*, **50**, 175-179, 1978.
9. Lafargue E. i Barker C., *AAPG Bull.* **72**, 263-276, 1988.
10. Kuo L.-Ch., *Org. Geochem.* **21**, 465-479, 1994.
11. Peters K.E. i Moldowan J. M., *The Biomarker Guide*. 1993.
12. Volkman J. K., w: Fleet A.J., Kelts K., Talbot M.R.(eds.), *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, **40**, 103-122, 1988.
13. Radke M., w: *Advances in Petroleum Geochemistry 2*, 141-206, 1987.
14. Radke M. i in., *Org. Geochem.* **15**(6), 539-663, 1990.
15. Bray E. E. i Evans E. D., *Geochim. & Cosmochim. Acta*, **22**, 2-15, 1961

Recenzent: Prof.dr hab.inż. Wiesław Gabzdyl

Abstract

Laboratory simulation of water-washing process was applied to investigate changes in chemical composition of bitumen fraction and prevailing groups of compounds removed with water. Relationship of these two effects with type of sedimentary organic matter and mineral matrix were also investigated. Important part of research was determination of characteristic features indicating water-washed organic matter and probable environmental hazard of the phenomenon.

Four different types of sedimentary organic matter were taken to analysis: bituminous coal, mixte, brown coal and marine limestone containing high concentration of bituminous substances. Two-stage laboratory simulation of water-washing process was applied giving material which properties were compared with those found for the crude samples. Both the water-washed organic material and the crude samples were extracted and the extracts separated by thin layer chromatography to find alterations in group composition of low-molecular-weight fraction of organic matter. Aliphatic and aromatic fractions were analysed by gas chromatography-mass spectrometry in full scan mode to investigate distribution of main compound groups, among them: *n*-alkanes, alkilcyclohexanes, common biomarkers

(acyclic isoprenoids, hopanes, steranes), alkylnaphthalenes, alkylphenantrenes, polyaromatic hydrocarbons and chosen heterosulphur compounds. Values of several biomarker parameters were calculated to show main trends in changes and find these parameters which values were not or only slightly altered.

It was found that predominant water-washed compounds belong to aromatic hydrocarbons, with removal of their fractions up to 80%. Severe removal occurred in the case of steranes, especially for less mature samples. Significant changes in distribution of *n*-alkanes, hopanes, alkylnaphthalenes and alkylphenantrenes applied in ratios indicating thermal maturity or source/depositional environment may mislead to invalid information in these respects. Since among aromatic hydrocarbons distributions of low-weight ones were affected in larger extent than the heavier ones it is recommended to use the latter in geochemical interpretation.

Type of removed compounds (aromatic hydrocarbons and sulphur compounds) indicate that water washing can be recognised as a process of possible high hazard to the environment.