

Monika FABIAŃSKA  
Uniwersytet Śląski, Katowice

## MATERIA ORGANICZNA WĘGLI BRUNATNYCH Z TUROWA W ŚWIETLE BADAŃ GEOCHEMICZNYCH

**Streszczenie.** Przeprowadzono badania 17 próbek węgla brunatnych oraz skał towarzyszących, pochodzących ze złoża „Turów”, wykorzystując nowoczesne metody chromatograficzne i spektroskopowe, w tym: ekstrakcję rozpuszczalnikową, preparatywną chromatografię cienkowarstwową (PLC) oraz chromatografię gazową sprzężoną ze spektrometrią mas (GC-MS). Na podstawie biomarkerów występujących w ekstraktach węgla brunatnych, zidentyfikowano główne źródła biologiczne materii organicznej oraz oszacowano stopień jej przeobrażenia.

## ORGANIC MATTER OF THE TURÓW BROWN COALS IN A VIEW OF GEOCHEMICAL INVESTIGATION

**Summary.** Investigation of 17 brown coals samples and host rocks from the „Turów” brown coal mine of the present mine profile was carried out applying the following modern chromatographic and spectroscopic methods: solvent extraction, preparative thin-layer chromatography (PLC), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). Using distributions of biomarkers occurring in the brown coals the main biological sources and rank or organic matter were assessed.

### 1. Wprowadzenie

Instrumentalne metody chromatograficzne, spektroskopowe i optyczne, stosowane we współczesnej geochemii organicznej, pozwalają na identyfikację biologicznego źródła materiału organicznego zdeponowanego w osadzie (często włącznie z identyfikacją gatunków), określenie warunków jego depozycji (w tym zawartości tlenu) i ocenę stopnia przeobrażenia materii organicznej [1-3]. Metody oparte na ocenie dystrybucji biomarkerów rozwijają się szczególnie dynamicznie dzięki wykorzystaniu chromatografii gazowej

sprężonej ze spektrometrią mas (GC-MS). Opracowane początkowo dla celów poszukiwania i oceny złóż ropy naftowej, w ostatnich latach znalazły zastosowanie w problematyce genezy i termicznej ewolucji węgla, w tym także węgla brunatnych [np. 4-7]. Poniższe opracowanie przedstawia przykładowe zastosowanie tych metod w odniesieniu do wybranych miocenijskich węgla brunatnych pochodzących ze złoża „Turów”, położonego we wschodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Ekonomicznie umotywowany stały wzrost wykorzystywania w gospodarce, a przede wszystkim w energetyce, kaustobiolitów o niskim stopniu przeobrażenia niesie ze sobą szereg zagrożeń środowiska naturalnego [8, 9]. Wśród tych kaustobiolitów główne miejsce zajmują wydobywane odkrywkowo miocenijskie węgle brunatne z takich zagłębi, jak Górnośląskie Zagłębie Węglowe, czy Konińskie Zagłębie Węglowe. Niski stopień przeobrażenia materii organicznej tych węgla powoduje, że w stosunkowo wysokich stężeniach występują w nich liczne substancje o wysokim stopniu agresywności środowiskowej, jak węglowodory aromatyczne postawione grupami funkcyjnymi hydroksylowymi, aminowymi, czy tiolowymi oraz aromatyczne związki heterocykliczne tlenu, azotu i siarki. Znaczna ilość tych substancji wykazuje właściwości kancero-, terato- i mutagenne, a także alergizujące. Cechując się znaczną polarnością, a więc stosunkowo dobrze rozpuszczalne, związki te mogą wraz z wodami gruntowymi przedostawać się do gleb i ujęć wodnych z obszaru odkrywki węgla brunatnego, a także stanowić substraty dla innych substancji tworzących się w trakcie spalania węgla brunatnych [9-12]. Stąd oszacowanie składu chemicznego oraz stopnia przeobrażenia wyjściowych węgla brunatnych stanowi jedno z podstawowych zadań współczesnej geochemii organicznej.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Opis próbek i ich charakterystyka

Pobrano 17 próbek węgla brunatnych oraz skał im towarzyszących (iły ze znaczną zawartością materii organicznej) z obecnego profilu odkrywki „Turów” w Bogatyni, w tym z dolnego pokładu kopalni (I) 4 próbki, z pokładu środkowego (II) - 8 próbek oraz z pokładu górnego (III) - 5 próbek. Tablica 1 przedstawia ogólny opis badanych węgla oraz uzysk ekstraktu.

Tablica 1

Ogólna charakterystyka próbek badanych węgla brunatnych ze złoża „Turów”

Próbka	Opis węgla brunatnego	Wydajność ekstrakcji %
I-1	Ciemnobrązowy il z ziarnami pirytu i licznymi fragmentami organicznymi, wkładki ksylitowe spirytyzowane	0,10
I-2	Węgiel ksylitowy, pobrany z warstw ilów, ksylit ciemnobrunatny zżelifikowany. Niewielkie fragmenty detrytyczne jasnożółte, kruche	1,50
I-3	Węgiel ksylitowy, ksylit jasnobrunatny, rozsypliwy	1,22
I-4	Węgiel ksylitowy, ksylit brunatny, rozsypliwy, częściowo słabo zżelifikowany	20,87
II-1	Węgiel ksylitowy, ksylit kruchy, zżelifikowany, ciemnobrunatny	1,61
II-2	Węgiel ksylitowy, kruchy, ciemnobrunatny, częściowo zżelifikowany	1,45
II-3	Węgiel ksylitowy, szczapowy, ciemnobrunatny	1,56
II-4	Węgiel fuzynowy, rozsypliwy, czarny	3,01
II-5	Węgiel detrytowy, zwięzły, szarobrunatny, na przelamie skupienia fuzynu	3,36
II-6	Il stropowy pokładu, wkładki ksylitowe z ilem	2,23
II-7	Węgiel detroksylitowy, ciemnobrunatny. Ksylity częściowo zżelifikowane, skupienia fuzynu	3,48
II-8	Węgiel detrytowy, ciemnobrunatny, zwięzły, częściowo zżelifikowany, smugi materiału ilastego	6,30
III-1	Węgiel ksylitowy, zwięzły, jasnobrunatny, zżelifikowany	1,63
III-2	Węgiel ksylitowy, ksylit zżelifikowany ze skupieniami węgla fuzynowego oraz wkładkami węgla detrytowego, szarozółtego	2,45
III-3	Węgiel ksylitowy, ksylit słabo zżelifikowany, ciemnobrunatny	1,88
III-4	Węgiel ksylitowy, ksylit rozszczepialny, szczapowaty, jasnobrunatny,	0,35
III-5	Węgiel ksylitowy, ksylit rozszczepialny, szczapowaty, brunatny	1,63

## 2.2. Ekstrakcja i preparatywna chromatografia cienkowarstwowa

Zmielone próbki ekstrahowano macerując je w mieszaninie chlorek metylenu: etanol = 4 : 1 (v : v), wspomagając ekstrakcję ultradźwiękami. Wydajność ekstrakcji przedstawia tablica 1.

Skład grupowy ekstraktów określono metodą 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 chromatogramu: 40 min. Frakcje wydzielano kierując się barwą fluorescencji w świetle UV pasm reprezentujących poszczególne frakcje: alifatyczną (brak fluorescencji), aromatyczną (niebieska i fioletowa) i związków polarnych (brązowa) oraz porównując wartości  $R_f$  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).

## 2.3. Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas

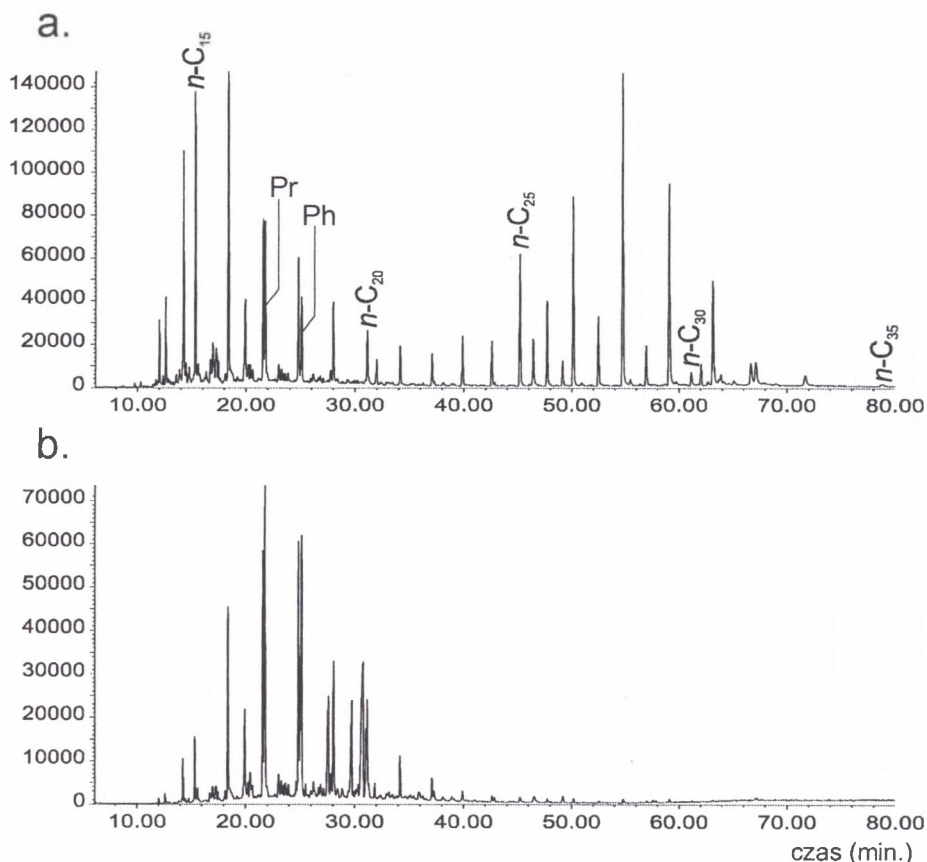
Do analizy frakcji węglowodorów alifatycznych i aromatycznych zastosowano chromatograf gazowy HEWLETT-PACKARD HP 5890 II wyposażony w kolumnę kapilarną HP-5 ( $l = 60$  m,  $\phi_{wew} = 0.25$  mm, gr. filmu fazy stacj. - 0.25  $\mu$ m). Gaz nośny - He. Program temp.: 50°C (2 min), narost temperatury 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 pentacyklicznych oraz steroanów, a spośród węglowodorów aromatycznych wybrane grupy alkilonaftalenów i alkilofenantrenów.

### 3. Wyniki i ich dyskusja

#### 3.1. Główne grupy związków występujących w ekstraktach węgla brunatnych odkrywki „Turów”

Fracje węglowodorów alifatycznych badanych węgla są zdominowane przez *n*-alkany, występujące w zakresie *n*-C<sub>14</sub> - *n*-C<sub>35</sub>. Dystrybucja tych związków w większości próbek jest bimodalna, z maksimami stężeń dla *n*-C<sub>16</sub> - *n*-C<sub>17</sub> oraz *n*-C<sub>25</sub> - *n*-C<sub>27</sub>. *n*-Alkany pochodzą z kwasów tłuszczowych zawartych w woskach kutikularnych, a charakterystyczna przewaga zawartości *n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce jest cechą odziedziczoną po materiale biologicznym lądowych roślin naczyniowych (rys. 1a). Taka dystrybucja jest charakterystyczna dla większości węgla brunatnych, niezależnie od ich litotypu [15, 16]. Stwierdzono jednak, że niektóre ekstrakty zawierają znaczne ilości diterpanów, przy jedynie niewielkiej zawartości *n*-alkanów o krótkich łańcuchach (do *n*-C<sub>20</sub>, rys. 1b) oraz braku związków alifatycznych o wyższych masach cząsteczkowych (próbki: I-2 - I-4, II-1, III-4 i w pewnym stopniu również II3). Niska zawartość *n*-alkanów lub ich brak jest spotykana w węglach zwietrzałych, co potwierdza obniżona wydajność ekstrakcji tych próbek (0,35-1,63%) oraz ubogi skład chemiczny frakcji związków aromatycznych. Również dystrybucja diterpenoidów składa się ze związków lżejszych, które utraciły niektóre grupy metylowe, zapewne w procesach wietrzeniowych. W tej grupie próbek jedynie I-4 wykazuje bardzo wysoką ekstrahowalność (ponad 20%) oraz frakcję związków aromatycznych o złożonym składzie, co nie pozwala uznać jej za próbkę zwietrzałą.

Obok *n*-alkanów, izoprenoidów liniowych oraz diterpenoidów tri- i tetracyklicznych w większości ekstraktów występują triterpany i triterpeny pentacykliczne, w tym hopany, hopeny, moretany i oleaneny. Typowa dystrybucja tych biomarkerów pokazana na rys. 2a zawiera związki od 29 do 31 węgla w cząsteczce, co stanowi dość ograniczony przedział tych związków, nawet w przypadku miękkich węgla brunatnych. Dominują diatereomery 17β(H),21α(H)-hopanów (w skrócie opisywane jako ββ). Jedynie 17α(H),21α(H)-29-homohopan 22R (w skrócie: C<sub>31</sub> αβ 22R) stwierdzono w wyższych stężeniach, co jest cechą typową dla węgla brunatnych. Oleaneny (głównie oleanen-12), widoczne na tym samym chromatogramie jonowym (*m/z* = 191; Rys 2b), znaleziono w następujących próbkach: I-1 (wysokie stężenie i bogata dystrybucja obejmująca m.in. ursen-12, oleanen-12, oleanen-13 (18), D:A-friedooleanen-6), II-2, II-3 oraz w II-7 i III-1 w bardzo niskich stężeniach. W pozostałych próbkach oleaneny nie występowały.

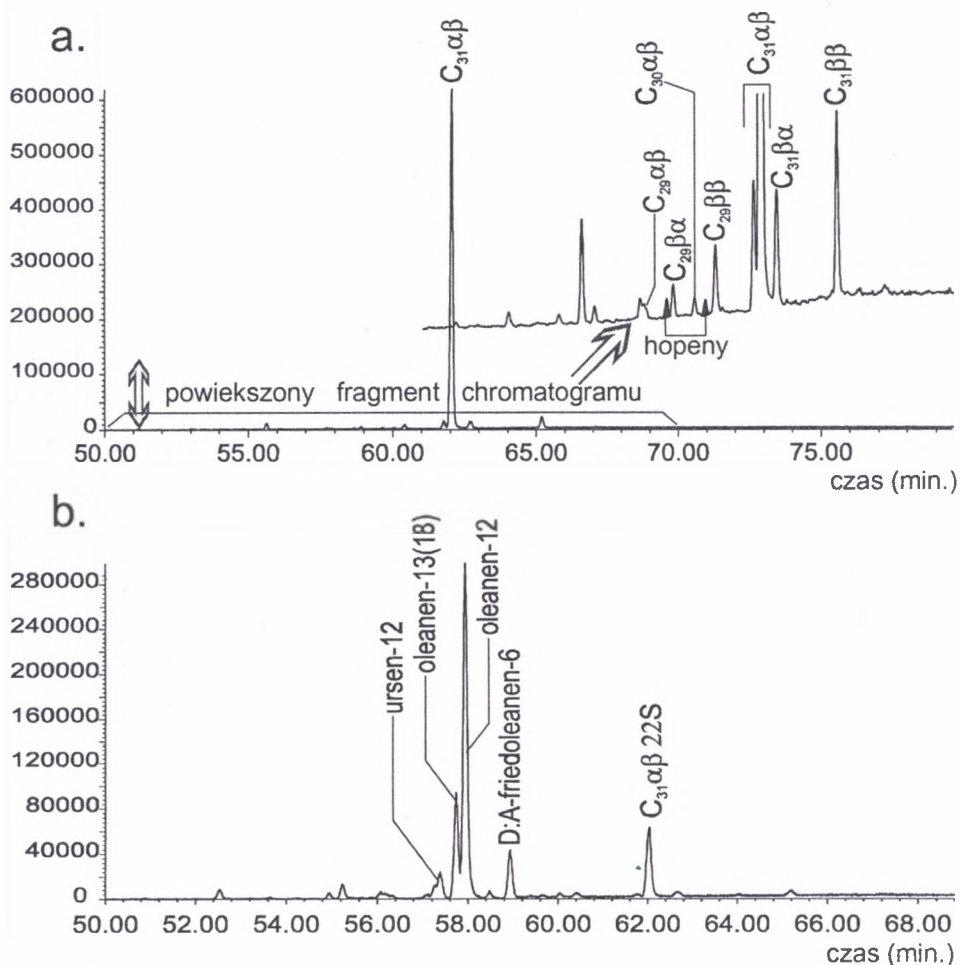


Rys. 1. Dystrybucja *n*-alkanów w ekstraktach węgla brunatnych ze złoża „Turów”: a. próbka II-5 o pełnym zakresie związków alifatycznych (Pr - pristan, Ph - fitan), b. próbka I-3 zwietrzała  
 Fig. 1. Distribution of *n*-alkanes in the extracts of the „Turów” brown coals: a. the II-5 sample with complete distribution of aliphatic compounds (Pr-pristane, Ph-phytane), b. the weathered sample I-3

Fracje związków aromatycznych wyodrębnione z ekstraktów zawierają szeroki zakres związków od węglowodorów aromatycznych z grupy bifenyli, alkilonaftalenów (do C<sub>10</sub> naftalenów włącznie) i alkilofenantrenów, po występujące w wysokich stężeniach związki podstawione zawierające grupy hydroksylowe, ketonowe, eterowe, estrowe oraz związki heterocykliczne, głównie tlenowe. Taki skład tych frakcji wskazuje na niski stopień przeobrażenia materii organicznej badanych węgla. Wśród węglowodorów aromatycznych dość wysokie stężenia wykazują kalameneny (1,2,3,4-tetrahydro-1,6-dimetylo-4-(1-metyloetylo)-naftaleny), kadinatrieny oraz kadalen, pochodzące z rozkładu



polikadinanów. W bardzo wysokim stężeniu występuje reten będący produktem aromatyzacji kwasu abietanowego i fylokladanu. Szczególnie bogate w te związki są próbki pokładu 1 i 2.



Rys. 2. Wybrane grupy biomarkerów występujące w ekstraktach węgli brunatnych ze złoża „Turów”:

a. typowa dystrybucja triterpanów pentacyklicznych w ekstraktach węgla ksylicznych ( $m/z = 191$ ), próbka II-4, b. dystrybucja oleanenów (próbka I-1),  $m/z = 191$

Fig. 2. Selected groups of biomarkers occurring in the brown coal extracts from the „Turów” seam:

a. typical distribution of pentacyclic triterpanes in the extracts of xylithic brown coals ( $m/z = 191$ ), the II-4 sample, b. distribution of oleanenes (the I-1 sample),  $m/z = 191$

### 3.2. Źródła biologiczne materii organicznej badanych węgli brunatnych

Można uznać, że węgle brunatne, zawierające znaczne ilości pochodnych oleananu, tj. takie związki jak ursen-12, oleanen-12, oleanen-13(18), D:A-friedooleanen-6, powstały w znacznej części z materii organicznej roślin okrytozalążkowych (próbki I-1, I-2, III-1, III-2, III-3) (rys. 2b). Wszystkie te węgle, z wyjątkiem próbki I-2, charakteryzują się detrytowym lub detrytowo-ksylitowym składem. Pozostałe węgle ksylitowe nie mają w swoim składzie tych pochodnych, co wyklucza rośliny okrytozalążkowe jako ich źródło biologiczne. Obecność szerokiego zakresu diterpenoidów wskazuje, że w przypadku węgli ksylitowych zasadniczym źródłem biologicznym były drzewa iglaste. Wszystkie badane węgle brunatne zawierają diterpany tetracykliczne pochodzące z takich rodzin, jak zatrzalinowate - *Podocarpaceae* (16 $\beta$ (H)-fylokładan) oraz igławowce - *Araucarideae* (związki o strukturze kauranu). 16 $\beta$ (H)-Fylokładan występował we wszystkich badanych próbkach, niezależnie od ich litotypu, z wyjątkiem próbek T1p oraz T3h, w których stwierdzono obecność pochodnych diterpenoidowych o strukturze kauranu, głównie 16 $\alpha$ (H)-kauran, co pozwala uznać, że ksylity te są kopalnym drewnem drzewa z rodziny *Araucaridae*. Znaczna część badanych próbek zawierała również kuparen, powstający przez aromatyzację cederenu, wskaźnika obecności drzew iglastych z rodzin cyprysowatych (*Cupressaceae*) lub cypryśnikowatych (*Taxodiaceae*), natomiast nie stwierdzono obecności prekursora tego związku -  $\alpha$ -cedrenu. W ekstraktach badanych węgli brunatnych w wysokich stężeniach występują związki z grupy hopenów, pochodzące z bakterii rozkładających materiał roślinny. Jedynie próbka I-3 zawiera bardzo niewielkie ilości tych związków, głównie ze względu na znaczne ilości diterpenoidów dominujących we frakcji związków alifatycznych.

### 3.3. Oszacowanie stopnia przeobrażenia materii organicznej węgli brunatnych na podstawie parametrów opartych na biomarkerach

Stopień przeobrażenia geochemicznego badanych węgli brunatnych z odkrywki Turów jest bardzo niski, na tle innych badanych przez autorkę polskich węgli brunatnych [15,16]. Wskazują na to zarówno parametry geochemiczne oparte na biomarkerach, jak i ogólny charakter dystrybucji takich związków występujących w ekstraktach jak *n*-alkany, diterpenoidy i triterpenoidy. W dystrybucji *n*-alkanów zaznacza się znaczna przewaga



*n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, co wyrażają wartości Carbon Preference Index (CPI) będące w przedziale 1,24-7,41 (tablica 2).

W dystrybucji triterpanów pentacyklicznych dominują związki o stereometrii biochemicznej 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-hopanów (w skrócie opisywane jako  $\beta\beta$ ), wskazując na bardzo niski stopień przeobrażenia materii organicznej badanych węgla. Diastereomery geochemiczne:  $\beta\alpha$  i  $\alpha\beta$  stwierdzono jedynie w niewielkich stężeniach, z wyjątkiem C<sub>31</sub>  $\alpha\beta$  22R (rys. 2a). Stosunek C<sub>31</sub>  $\alpha\beta$  22R do C<sub>31</sub>  $\alpha\beta$  22S (produkt geochemiczny) przyjmuje bardzo niskie wartości, średnio w przedziale 0,02-0,05 (tablica 2). Wyjątkiem jest próbka II-6 o znacznie wyższych wartościach tego parametru (0,30), jednak żaden inny parametr nie potwierdza jej wyższego przeobrażenia. Podobnie niskie są stężenia 16 $\alpha$ (H)-fylokładanu tworzącego się ze swojego biochemicznego diastereomeru 16 $\beta$ (H)-fylokładanu, a ich stosunek stężeń dla wszystkich próbek mieści się w granicach 0,01-0,05. Całkowity brak steroidów (sterenów lub steranów) jest również cechą materii o niskim stopniu przeobrażenia, gdyż na tym etapie substancje te albo stanowią część makromolekuły węgla, albo jeszcze nie utraciły grup funkcyjnych, co potwierdza obecność cholestanonu w jednej z próbek węgla (III-3).

### 3.4. Substancje stanowiące zagrożenia dla środowiska w ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki „Turów”

Ekstrakty badanych węgla z odkrywki „Turów” zawierają szereg grup związków obecnie rozpoznanych jako agresywne dla środowiska oraz monitorowanych lub proponowanych do monitoringu w badaniach środowiskowych. W większości frakcji związków aromatycznych dominuje reten (1-metylo-7-(1-metyloetylo)-fenantren), choć stwierdzono obecność również innych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, jak perylen, benzopiren, benzofluoranteny, benzantracen i chryzen, oraz częściowo uwodornionych produktów niepełnej aromatyzacji związków cyklicznych, jak simonelit, 9-fenylobenzocykloheksan i tetrahydropicen. Węglowodory aromatyczne o kondensacji pierścieni typu *kata* są uważane za potencjalne kancerogeny, a wiele z nich jest obiektem monitoringu.

Ze względu na niski stopień przeobrażenia wyjściowych węgla brunatnych frakcje aromatyczne zawierają liczne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne podstawione grupami funkcyjnymi. Jako przykłady takich związków można wymienić: 9-hydroksyfluoren, kwas etylo-4-bifenylokarboksylowy i liczne pochodne fenolu. Na szczególną uwagę ze względów środowiskowych zasługuje obecność takich alifatycznych pochodnych związków heterocyklicznych, jak benzotiazol, dibenzotiofen oraz benzofuran.

Tablica 2

Wybrane parametry biomarkerów, charakteryzujące materię organiczną węgla brunatnych ze złoża „Turów”

Próbka	Pr/Ph 1)	Pr/n-C <sub>17</sub> 2)	Σ1/Σ2 3)	CPI 4)	C <sub>29</sub> β $\alpha$ / ( $\alpha\beta$ + $\beta\alpha$ ) 5)	C <sub>29</sub> β $\beta$ / ( $\alpha\beta$ + $\beta\alpha$ + $\beta\beta$ ) 6)	C <sub>31</sub> $\alpha\beta$ 22S/ (22S+22R) 7)
I-1	2,57	0,86	2,28	7,41	0,52	0,12	0,04
I-2	1,30	0,60	3,26	1,84	-	-	0,05
I-3	1,22	1,22	18,10	-	-	-	0,03
I-4	2,38	0,86	18,00	1,68	-	-	0,02
II-1	1,09	0,70	1,87	2,38	0,35	0,51	0,04
II-2	2,42	0,83	0,76	3,34	0,59	0,58	0,02
II-3	1,00	0,73	4,16	1,27	-	-	0,18
II-4	1,96	0,94	0,96	4,06	0,68	0,59	0,03
II-5	0,93	0,68	0,26	2,93	0,55	0,47	0,05
II-6	1,05	0,83	0,70	2,75	0,66	0,50	0,30
II-7	2,36	0,81	1,66	3,64	0,22	0,29	0,02
II-8	1,33	0,69	0,31	1,88	0,37	0,24	0,06
III-1	1,53	0,70	0,33	1,68	0,25	0,31	0,03
III-2	0,85	0,56	0,62	2,96	0,37	0,42	0,03
III-3	1,00	1,83	0,45	1,47	0,14	0,63	0,08
III-4	0,80	0,64	1,46	3,22	0,33	0,71	0,05
III-5	2,74	1,00	0,10	3,35	-	-	0,05

<sup>1)</sup> Pr/Ph = pristan/fitan;

<sup>2)</sup> Pr/n-C<sub>17</sub> = pristan/n-heptadekan

<sup>3)</sup>  $\Sigma 1/\Sigma 2 = [\Sigma (\text{od } n\text{-C}_{13} \text{ do } n\text{-C}_{22})] / [\Sigma (\text{od } n\text{-C}_{23} \text{ do } n\text{-C}_{35})]$ ;

<sup>4)</sup>  $\text{CPI} = 1/2 \{ [(n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33}) / (n\text{-C}_{24} + n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32})] + [(n\text{-C}_{25} + n\text{-C}_{27} + n\text{-C}_{29} + n\text{-C}_{31} + n\text{-C}_{33}) / (n\text{-C}_{26} + n\text{-C}_{28} + n\text{-C}_{30} + n\text{-C}_{32} + n\text{-C}_{34})] \}$ ; Carbon Preference Index;

<sup>5)</sup>  $\text{C}_{30} \beta\alpha / (\beta\alpha + \alpha\beta) = 17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})\text{-hopan} / (17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})\text{-hopan} + 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-hopan})$ ;

<sup>6)</sup>  $\text{C}_{30} \beta\beta / (\beta\alpha + \alpha\beta + \beta\beta) = 17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})\text{-hopan} / (17\beta(\text{H}), 21\alpha(\text{H})\text{-hopan} + 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-hopan} + 17\beta(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-hopan})$ ;

<sup>7)</sup>  $\text{C}_{31}\alpha\beta 22\text{S} / (22\text{S} + 22\text{R}) = 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-29-homohopan 22S} / (17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-29-homohopan 22S} + 17\alpha(\text{H}), 21\beta(\text{H})\text{-29-homohopan 22R})$ ;

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone badania nad składem chemicznym ekstraktów węgla brunatnych ze złoża „Turów” pozwoliły na identyfikację szerokiej grupy biomarkerów stanowiących wskaźniki źródła biologicznego materii organicznej oraz określenie jej stopnia przeobrażenia. Wśród głównych źródeł biologicznych wskazano na drzewa iglaste z rodzin zatrzaźlinowatych (*Podocarpaceae*) oraz cyprysowatych (*Cupressaceae*) lub cypryśnikowatych (*Taxodiaceae*). Stosunkowo niewielki był udział roślin okrytozalążkowych, z wyjątkiem węgla detrytycznych. Stopień przeobrażenia próbek węgla ze złoża „Turów” był niski.

Ekstrakty badanych węgla brunatnych zawierają znaczne ilości licznych substancji potencjalnie zagrażających środowisku naturalnemu lub o stwierdzonej toksyczności. Większość z tych związków cechuje się średnią (wielopierscieniowe węglowodory aromatyczne) lub wysoką polarnością (WWA podstawione polarnymi grupami funkcyjnymi i aromatyczne heterozwiązki), co sprzyja przedostawaniu się ich do wód gruntowych z odkrywek i miejsc składowania.

#### LITERATURA

1. Tissot B.P., Wetle D.H.: *Petroleum Formation and Occurrence*, Berlin, 1984.
2. Peters K.E., Moldowan J.M.: *The Biomarker Guide*, Prentice Hall, New Jersey, 1993.
3. Volkman, J. K.: The biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks. W: Fleet, A.J., Kelts, K., Talbot, M.R. (Eds) *Lacustrine Petroleum Source Rocks*, Geol. Soc. Spec. Publ. 1988.
4. Lu S.-T. i Kaplan I.R.: Diterpanes, triterpanes steranes and aromatic hydrocarbons in natural bitumens and pyrolysates from different humic coals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2761-2788, 1992.
5. Disnar J.R. i Harouna M.: Biological origin of tetracyclic diterpanes, *n*-alkanes and other biomarkers found in Lower Carboniferous Gondwana coals (Niger). *Org. Geochem.* 21, 143-152, 1994.
6. Chafee A.L.: Molecular indicators of diagenesis in lignite diastereometric configuration of triterpenoid derived aromatic hydrocarbons, *Org. Geochem.* 15, 485-488, 1990.
7. Ming Q., Xilin R., Dazhong T., Jian X., Wolf M.: Petrographic and geochemical characterisation of pale and dark brown coal from Yunnan Province, China, *Int. J. Coal Geol.*, 25, 65-92, 1994.
8. Bojakowska I. i Sokołowska G.: Polycyclic aromatic hydrocarbons in brown coals from Poland, *Geological Quarterly* 45(1), 93-98, 2001.
9. Simoneit B.R.T.: Biomarker PAHs in the environment. W: *PAHs and Related Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 176-221, 1998.
10. Harvey R.: Environmental chemistry of PAHs. W: *PAHs and Related Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1-54, 1998.

11. Fabiańska M. i Nowak I.: Badanie procesu wymywania wodą materii organicznej jako źródła potencjalnego zagrożenia dla środowiska, *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, seria Górnictwo, z. 249, s.19-28, 2001.
12. Janoszka B., Bodzek D., Szotek A., Warzecha L.: HPLC and TLC identification of nitrogen-containing polynuclear aromatic compounds in airborne particulate matter, *Acta Chromatographica* 7, 149-158, 1997.
13. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data, 2000.
14. Philp R. P.: Fossil Fuel Biomarkers. Application and Spectra. Elsevier, Amsterdam, 1985.
15. Fabiańska M.: Charakterystyka geochemiczna węgla brunatnych ze złoża "Lubstów", *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej*, seria Górnictwo, z. 249, 6-18, 2001.
16. Fabiańska M.: Pyrolytic, chromatographic and spectroscopic methods in geochemical research of low maturity organic matter, *Ann Pol. Chem. Soc.*, 48-49, 2001.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl

### Abstract

Geochemical investigation seventeen samples of brown coals, various in their lithotype, and host rocks from the „Turów” seam of the brown coal mine in “Bogatynia” was carried out. The samples were taken from the present mine outcrop. The following modern chromatographic and spectroscopic methods were applied in the research: ultrasonic solvent extraction, preparative thin-layer chromatography (PLC) to assess group composition of the extracts and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for analysis of aliphatic and aromatic hydrocarbon fractions separated from the extracts. An Agilent gas chromatograph with HP-5 column (60 m x 0.25 mm i.d.), coated by 0.25  $\mu\text{m}$  stationary phase film coupled to a mass spectrometer was used. The mass spectrometer was operated in the electron impact ionisation mode at 70 eV and scanned from 50 to 650 da. Data were acquired in a full scan mode and processed with the Hewlett Packard Chemstation software. The distributions of several biomarker groups were investigated such as *n*-alkanes, tri- and tetracyclic diterpenoids, pentacyclic triterpanes (hopanoids and oleanenes) to assess the main biological sources and rank of organic matter of brown coals and host rocks.

It has been found that organic matter of several samples show features indicating its weathering. It may be testified by low extract yields, the absence or low concentration of long-chain *n*-alkanes with high concentration of diterpenoids, especially demethylated ones, and chemical composition of aromatic hydrocarbon fractions poor in compounds. Occurrence of oleanenes in detritic-type brown coals and some of host rocks indicates participation of angiosperms input in their primary organic matter. Most of xylithic-type samples contain a wide distribution of diterpenoids with dominating phyllocladane (the indicator of

*Podocarpaceae* family) deriving from conifer resins. Cuparene (the indicator *Cupressaceae* or/and *Taxodiaceae* families) was found in most of aromatic hydrocarbon fractions while its precursor,  $\alpha$ -cedrane was absent. Calculated biomarker parameters indicate that thermal maturity of the "Turów" brown coals is very low comparing to the other Polish brown coals investigated by the author.

Investigated brown coal extracts contain numerous substances hazardous to the environment characterized with moderate (polycyclic aromatic hydrocarbons) or high polarity (PAHs substituted with functional groups and aromatic heterocyclic compounds). These feature enable them to dissolve in water and to be transported to soil and groundwater.