

Rafał MORGA, Joanna KOMOREK  
Politechnika Śląska

## WPLYW SUBSTANCJI WIĄŻĄCEJ W PREPARATACH MIKROSKOPOWYCH NA KSZTAŁT KRZYWYCH SPEKTRALNYCH, UZYSKANYCH PODCZAS BADAŃ WĘGLA WE FLUORESCENCJI

**Streszczenie.** Przeprowadzono analizę fluorescencyjną dwóch próbek węgla różniącego się stopniem uwęglenia, z których wykonano preparaty z zastosowaniem różnych substancji wiążących (standardowy Duracryl, Duracryl „0”, Epofix). Stwierdzono, że każda z użytych żywic charakteryzuje się znaczącą fluorescencją. Największe względne różnice intensywności fluorescencji dla składnika fluoryzującego i żywicy wiążącej oraz składnika fluoryzującego i niefluoryzującego otrzymano stosując Duracryl „0”, który w związku z tym najbardziej, spośród badanych preparatów, nadaje się do badań fluorescencyjnych. Aby było możliwe porównywanie wyników, konieczne jest normalizowanie krzywych spektralnych badanych macerałów poprzez odjęcie od nich, jako krzywej referencyjnej, spektrum uzyskanego dla zastosowanej żywicy wiążącej lub niefluoryzującego tła.

## INFLUENCE OF MOUNTING RESIN, USED IN POLISHED MOUNTS, ON SHAPE OF SPECTRAL CURVES, OBTAINED DURING SPECTRAL FLUORESCENCE ANALYSIS OF COAL

**Summary.** Spectral fluorescence analysis of two samples of coal, characterized by different rank, was carried out. From each of the samples polished mounts were prepared with the use of selected mounting resins (Duracryl, Duracryl „0”, Epofix). Each of the resins used in the study is characterized by substantial fluorescence. The biggest relative differences of fluorescence intensity for fluorescent constituent and mounting resin, as well as for fluorescent and non-fluorescent constituents were found, when Duracryl „0” was used. Therefore this is the most suitable of the examined resins, for the aims of routine analysis. To compare results of fluorescence analysis it is necessary to normalize spectral curves, obtained for examined macerals, by subtraction of spectrum of the resin or non-fluorescent constituent, as a reference curve.

## 1. Wstęp

Badania węgla brunatnego i kamiennego we fluorescencji są istotnym elementem oceny jego stopnia uwęglenia oraz składu petrograficznego [1,2]. Dokładność uzyskanych wyników i możliwość ich porównywania w zasadniczym stopniu są jednak uzależnione od warunków pomiaru, w tym przede wszystkim rodzaju żywicy użytej do sporządzania preparatów. Żywice fluoryzujące przesycają bowiem składniki petrograficzne węgla, tym samym wpływając na kształt rejestrowanych krzywych spektralnych.

Celem badań było wykazanie różnic w kształcie krzywych spektralnych, uzyskanych w wyniku pomiarów fluorescencji na preparatach mikroskopowych, wykonanych z węgla, przy zastosowaniu różnych substancji wiążących.

## 2. Metodyka badań

Do badań wykorzystano dwie próbki węgla różniące się stopniem uwęglenia. Pierwsza pochodziła z pokładu 206/1-2 KWK „Piast” ( $R_r=0,55\%$ ), drugą pobrano w pokładzie 413/2 KWK „Zofiówka” ( $R_r=1,25\%$ ). Z każdej z tych próbek wykonano preparaty mikroskopowe (brykiety) przy użyciu różnego typu żywicy wiążącej: standardowy Duracryl, Duracryl „0”, Epofix. Następnie na ziarnach sporynitru i rezynitru (próbka z KWK „Piast”) lub wyłącznie rezynitru (próbka z KWK „Zofiówka”), a także na składnikach niefluoryzujących, tj. fuzynicie i semifuzynicie, oraz żywicach wiążących przeprowadzono analizę fluorescencyjną. Pomiary przeprowadzono w zakresie 300-700 nm, wykorzystując spektrometr firmy J&M i mikroskop Axioskop firmy Zeiss. Uzyskane krzywe spektralne normalizowano, sprowadzając je do wspólnej podstawy. Następnie zestawiono je i porównano, biorąc pod uwagę ich kształt i wyznaczone wartości:

- $\lambda_{\max}$  – długość fali, dla której przypada maksymalna intensywność fluorescencji,
- $I_{\max}$  – maksymalną intensywność fluorescencji (wyrażoną ilością zliczeń),
- $I_{wz\max}$  – maksymalną względną intensywność fluorescencji; jako 100% przyjęto osobno dla obu próbek węgla największą zaobserwowaną intensywność rezynitru  $I_{\max}$
- Q – wskaźnik „czerwień/zieleń” („red-green quotient”) – iloraz intensywności fluorescencji stwierdzonej dla długości fali 650 i 500nm.

Ponadto krzywe spektralne uzyskane dla składników niefluoryzujących i żywic wiążących odjęto od krzywych uzyskanych dla sporynitu i rezynitu oraz przedstawiono je na wspólnych wykresach. Na wykresach zbiorczych maksymalną intensywność składnika fluoryzującego przyjmowano za 100%, a następnie, względem tej wartości przeliczano intensywności fluorescencji pozostałych składników (żywicy wiążącej, niefluoryzującego tła).

### 3. Wyniki badań

Krzywe spektralne uzyskane dla sporynitu i rezynitu w pochodzącym z Kopalni „Piast” ( $R_f=0,55\%$ ) są do siebie bardzo podobne niezależnie od rodzaju zastosowanej żywicy wiążącej (rys.1). Długość fali, przy której obserwowano maksymalną intensywność fluorescencji  $\lambda_{max}$ , wynosi dla sporynitu 598 lub 602 nm, a dla rezynitu 596 lub 597 nm (tabl.1). Sporynit odznaczał się nieznacznie niższą intensywnością maksymalną (125 do 158 zliczeń) niż rezynit (132 do 166). Jednocześnie zaobserwowano, że niższe intensywności sporynitu i rezynitu wykazują w preparatach sporządzonych z zastosowaniem standardowego Duracrylu, niż kiedy użyto innych żywic (rys.1, tabl.1). Wartość wskaźnika Q dla obu badanych macerałów (z wyjątkiem próbki P1) również jest zbliżona, osiągając od 1,17 do 1,79.

Spektra otrzymane dla rezynitu występującego w węglu z KWK „Zofiówka” ( $R_f=1,25\%$ ) znacząco się natomiast od siebie różnią (rys.2, tabl.1). Długość fali odpowiadająca maksymalnej intensywności fluorescencji  $\lambda_{max}$  wynosi w tym przypadku od 554 do 585 nm, a wartość intensywności maksymalnej waha się od 179 do 419 zliczeń. Najniższą intensywnością odznacza się rezynit w preparacie zawierającym standardowy Duracryl. Wskaźnik „czerwień/zieleń” przyjmuje wartość od 2,28 do 2,79.

Stwierdzono, że każda z użytych żywic wiążących charakteryzuje się znaczącą fluorescencją. Największą jej intensywnością odznacza się Epofix (157 lub 174 zliczenia), a najmniejszą standardowy Duracryl (114 lub 117 zliczeń) (tabl.1). Wszystkie żywice charakteryzują się bardzo zbliżoną wartością wskaźnika Q, wynoszącą od 1,68 do 1,76.

W rezultacie pomiarów przeprowadzonych na składnikach z natury niefluoryzujących (semifuzynit, makrynit) również otrzymano krzywe spektralne, świadczące o istotnej fluorescencji. W tym przypadku jednak jej intensywność osiąga wartości najwyższe, gdy zastosowano standardowy Duracryl (122 lub 124 zliczenia), a najniższe, gdy użyto Epofixu

(109 lub 114 zliczeń) (tabl.1). Dla wszystkich badanych składników, niezależnie od rodzaju żywicy, uzyskano zbliżone wartości współczynnika Q, wynoszące 1,68 do 1,71. Należy przypuszczać, że na obserwowane cechy tych składników niewątpliwym wpływ miały zastosowane żywice wiążące.

W celu stwierdzenia, która z zastosowanych żywic odznacza się największą przydatnością do badań fluorescencyjnych, zestawiono ze sobą spektra uzyskane na poszczególnych preparatach.

Tablica 1

Wartości podstawowych parametrów fluorescencji dla badanych składników

Symbol	Kopalnia	Składnik	Zywica wiążąca	$\lambda_{\max}$ [nm]	$I_{\max}$	$I_{wz\max}$ [%]	Q
Składniki fluoryzujące							
P1	„Piaśt”	sporynit	Duracryl st.	602	125	75	2,08
P4	„Piaśt”	rezynit	Duracryl st.	597	132	79	1,79
P6	„Piaśt”	sporynit	Duracryl „0”	598	155	93	1,71
P7	„Piaśt”	rezynit	Duracryl „0”	596	164	99	1,75
P8	„Piaśt”	sporynit	Epofix	602	158	95	1,73
P9	„Piaśt”	rezynit	Epofix	597	166	100	1,73
Z1	„Zofiówka”	rezynit	Duracryl st.	577	179	43	2,29
Z4	„Zofiówka”	rezynit	Duracryl „0”	554	419	100	2,28
Z6	„Zofiówka”	rezynit	Epofix	585	318	75	2,79
Żywica wiążąca							
PD1	„Piaśt”	-	Duracryl st.	651	117	-	1,70
PD3	„Piaśt”	-	Duracryl „0”	657	147	-	1,68
PD5	„Piaśt”	-	Epofix	656	157	-	1,68
ZD1	„Zofiówka”	-	Duracryl st.	647	114	-	1,70
ZD3	„Zofiówka”	-	Duracryl „0”	656	146	-	1,71
ZD6	„Zofiówka”	-	Epofix	581	174	-	1,76
Składniki niefluoryzujące							
T9	„Piaśt”	-	Duracryl st.	654	122	-	1,69
T5	„Piaśt”	-	Duracryl „0”	654	117	-	1,69
T1	„Piaśt”	-	Epofix	651	109	-	1,71
T11	„Zofiówka”	-	Duracryl st.	651	124	-	1,68
T7	„Zofiówka”	-	Duracryl „0”	651	121	-	1,69
T3	„Zofiówka”	-	Epofix	643	114	-	1,69

Złożenie krzywych otrzymanych na preparacie sporządzonym z węgla pochodzącego z KWK „Piaśt” dla sporynitu (P1), składnika niefluoryzującego (PD1) i standardowego Duracrylu (T9) pokazuje, że różnią się one w niewielkim stopniu (rys.3). Świadczą o tym krzywe uzyskane z odejmowania poszczególnych widm (P1-PD1) i (P1-T9), z których wynika, że maksymalna względna różnica intensywności fluorescencji pomiędzy sporynitem

i żywicą wynosi ok. 12%, natomiast pomiędzy sporynitem a składnikiem niefluoryzującym ok. 7%.

Nieco wyraźniejszą różnicę otrzymano dla tego samego preparatu podczas pomiarów fluorescencji rezynitu (P4) (rys.4), dla których wspomniane wcześniej różnice wynoszą odpowiednio ok.15% i 12%.

Większe zróżnicowanie kształtu krzywych, a zwłaszcza maksymalnych intensywności fluorescencji, zaobserwowano w trakcie wykonywania pomiarów na preparacie zawierającym ten sam węgiel, ale spojony Duracrylem „0”. Różnica intensywności fluorescencji dla sporynitu (P6) i Duracrylu „0” (PD3) sięga maksymalnie 10%, jednak dla sporynitu i składnika niefluoryzującego (T5) wynosi już ok. 30% (rys.5). Gdy pomiary wykonywano na rezynicie (P7), różnice te wyniosły odpowiednio ok. 18% i 35% (rys.6).

Pomiary przeprowadzone na preparatach sporządzonych przy użyciu Epofixu dowiodły, że spektra sporynitu (P8) i tej żywicy są niemal identyczne (rys.7). Natomiast maksymalna różnica intensywności stwierdzona dla spektrum sporynitu i składnika niefluoryzującego wynosi ok. 33%. Podobnie jak w poprzednich sytuacjach opisywane różnice są większe w odniesieniu do rezynitu (P9) (odpowiednio 13% i 40% - rys.8).

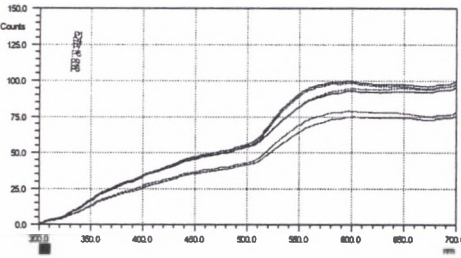
Zestawienie krzywych spektralnych uzyskanych w wyniku pomiarów przeprowadzonych na węglu pochodzącym z KWK „Zofiówka” dało inne wyniki. Widmo rezynitu w zasadniczy sposób (kształt, maksymalna intensywność) różni się od widma żywicy wiążącej (niezależnie od jej rodzaju) jak i widma składnika niefluoryzującego (rys.9-11). Maksymalna różnica intensywności fluorescencji rezynitu (Z1) i standardowego Duracrylu (ZD1) wynosi ok. 40%, a dla rezynitu i składnika niefluoryzującego (T11) ok.35% (rys.9).

Przy zastosowaniu Duracrylu „0” różnica ta dla rezynitu (Z4) i żywicy (ZD4) wynosi ok. 71%, a dla rezynitu i składnika niefluoryzującego (T7) 76% (rys.10).

Na preparatach wykonanych z użyciem Epofixu różnica intensywności fluorescencji rezynitu (Z6) i żywicy (ZD6) osiąga ok. 44%, dla rezynitu i składnika niefluoryzującego 64% (rys.11).

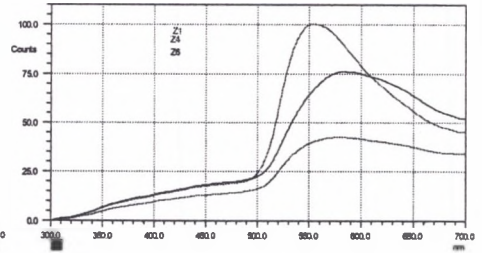
#### 4. Podsumowanie

Żywica stosowana do sporządzania preparatów do badań we fluorescencji powinna charakteryzować się możliwie najniższą fluorescencją własną i jednocześnie posiadać takie



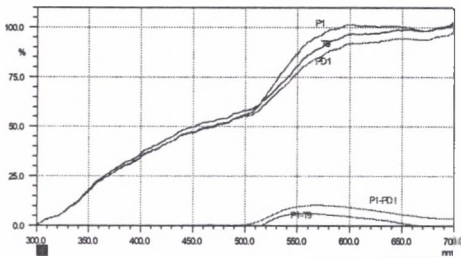
Rys. 1. Krzywe spektralne sporynitu i rezynitu w węglu z KWK "Piast"

Fig. 1. Spectral curves for sporinite and resinite in coal from the "Piast" mine



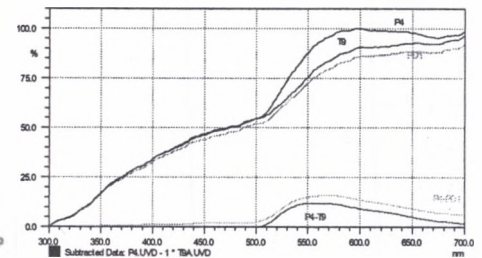
Rys. 2. Krzywe spektralne rezynitu w węglu z KWK "Zofiówka"

Fig. 2. Spectral curves for resinite in coal from the "Zofiówka" mine



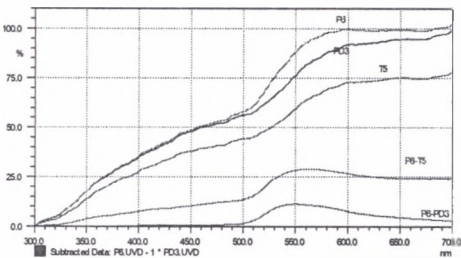
Rys. 3. Krzywe spektralne sporynitu (P1), składnika niefluoryzującego (T9) i standardowego Duracrylu (PD1) oraz krzywe różnicowe (P1-PD1), (P1-T9)

Fig. 3. Spectral curves for sporinite (P1), non-fluorescent constituent (T9) and Duracryl (PD1), as well as differential curves (P1-PD1), (P1-T9)



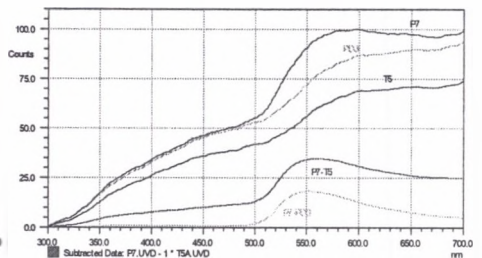
Rys. 4. Krzywe spektralne dla rezynitu (P4), składnika niefluoryzującego (T9) i standardowego Duracrylu (PD1) oraz krzywe różnicowe (P4-PD1), (P4-T9)

Fig. 4. Spectral curves for resinite (P4), non-fluorescent constituent (T9) and Duracryl (PD1), as well as differential curves (P4-PD1), (P4-T9)



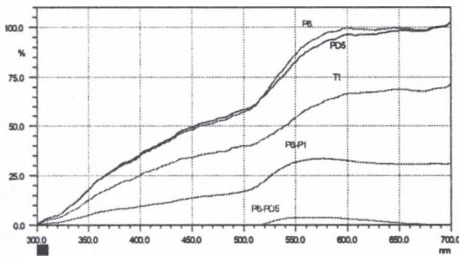
Rys. 5. Krzywe sporynitu (P6), składnika niefluoryzującego (T5) i Duracrylu „0” (PD3) oraz krzywe różnicowe (P6-PD3), (P6-T5)

Fig. 5. Spectral curves for sporinite (P6), non-fluorescent constituent (T5) and Duracryl „0” (PD3), as well as differential curves (P6-PD3), (P6-T5)



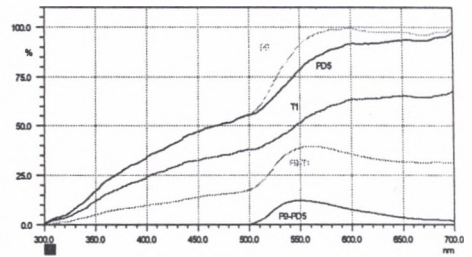
Rys. 6. Krzywe spektralne rezynitu (P7), składnika niefluoryzującego (T5) i Duracrylu „0” (PD3) oraz krzywe różnicowe (P7-PD3), (P7-T5)

Fig. 6. Spectral curves for resinite (P7), non-fluorescent constituent (T5) and Duracryl „0” (PD3), as well as differential curves (P7-PD3), (P7-T5)



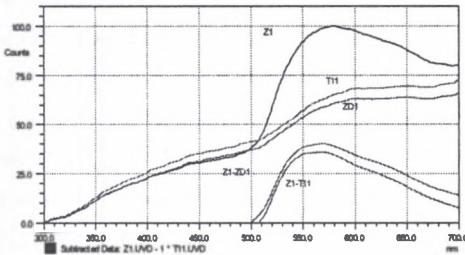
Rys.7. Krzywe spektralne sporynitu (P8), składnika niefluorującego (T1) i Epofixu (PD5) oraz krzywe różnicowe (P8-PD5), (P8-T1)

Fig.7. Spectral curves for sporinite (P8), non-fluorescent constituent (T1) and Epofix (PD5), as well as differential curves (P8-PD5), (P8-T1)



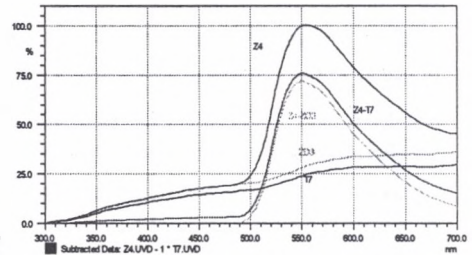
Rys.8. Krzywe spektralne rezynitu (P9), składnika niefluorującego (T1) i Duracrylu „0” (PD5) oraz krzywe różnicowe (P9-PD5), (P9-T1)

Fig.8. Spectral curves for resinite (P9), non-fluorescent constituent (T1) and Duracryl „0” (PD5), as well as differential curves (P9-PD5), (P9-T1)



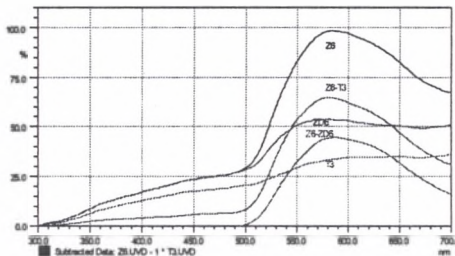
Rys.9. Krzywe spektralne rezynitu (Z1), składnika niefluorującego (T11) i standardowego Duracrylu (ZD1) oraz krzywe różnicowe (Z1-ZD1), (Z1-T11)

Fig.9. Spectral curves for resinite (Z1), non-fluorescent constituent (T11), and Duracryl (ZD1), as well as differential curves (Z1-ZD1), (Z1-T11)



Rys.10. Krzywe rezynitu (Z4), składnika niefluorującego (T7) i Duracrylu „0” (ZD3) oraz krzywe różnicowe (Z4-ZD3), (Z4-T7)

Fig.10. Spectral curves for resinite (Z4), non-fluorescent constituent (T7) and Duracryl „0” (ZD3), as well as differential curves (Z4-ZD3), (Z4-T7)



Rys.11. Krzywe spektralne rezynitu (Z6), składnika niefluorującego (T3) i Epofixu (ZD6) oraz krzywe różnicowe (Z6-ZD6), (Z6-T3)

Fig.11. Spectral curves for resinite (Z6), non-fluorescent constituent (T3) and Epofix (ZD6), as well as differential curves (Z6-ZD6), (Z6-T3)

właściwości (odpowiednią gęstość, lepkość, czas wiązania), które by nie wpływały na wzrost intensywności fluorescencji macerałów węgla poprzez ich impregnację lub wypełnienie.

Kierując się tymi przesłankami stwierdzono, że największe względne różnice intensywności fluorescencji dla składnika fluoryzującego i żywicy wiążącej oraz składnika fluoryzującego i niefluoryzującego otrzymano stosując preparat Duracryl „0”. Jednocześnie zauważono, że nadaje się on przede wszystkim do badania macerałów odznaczających się silną fluorescencją, takich jak rezynit w próbce węgla pochodzącej z KWK „Zofiówka” (rys.10). Znacznie gorsze rezultaty otrzymano bowiem wykorzystując go podczas badań próbki pobranej w Kopalni „Piast”, w której występowały składniki o słabszej fluorescencji (rys.5, 6).

Preparat Epofix, który odznacza się najsilniejszą wśród badanych żywic fluorescencją, może być stosowany jedynie do badań składników o intensywnej fluorescencji (rys.7, 8, 11).

Duracryl, wykorzystywany do sporządzania standardowych brykietów mikroskopowych, nie powinien być stosowany do badań we fluorescencji, gdyż jego widmo ma cechy zbliżone do cech krzywych spektralnych badanych macerałów, zwłaszcza jeśli odznaczają się one fluorescencją o niższej intensywności (rys.3,4,9).

Przeprowadzone analizy dowodzą również, że aby było możliwe porównywanie wyników, otrzymanych przez różnych autorów, konieczne jest normalizowanie krzywych spektralnych badanych macerałów przez odjęcie od nich, jako krzywej referencyjnej, spektrum uzyskanego dla zastosowanej żywicy wiążącej lub niefluoryzującego tła. Wynika to z istotnego zróżnicowania własności, jakimi odznaczają się żywice, powszechnie wykorzystywane w preparatyce mikroskopowej.

## 5. Wnioski

Z przeprowadzonych prac wynikają następujące wnioski:

1. Żadna z badanych żywic nie nadaje się w pełni do standardowego sporządzania preparatów do analizy fluorescencyjnej.
2. Największą przydatnością spośród trzech testowanych żywic odznacza się Duracryl „0”.
3. Rodzaj zastosowanej żywicy ma szczególne znaczenie w badaniach składników o słabszej fluorescencji, wyniki analizy fluorescencyjnej muszą przedstawiać krzywe spektralne powstałe przez odjęcie widma żywicy wiążącej lub niefluoryzującego tła od widma badanego składnika.



## LITERATURA

1. Kruszewska K., Dybova – Jachowicz S.: Zarys petrologii węgla. Skrypty UŚ nr 225, Katowice 1997.
2. Taylor G.H., Teichmüller M., Davis A., Diessel C.F.K., Littke R., Robert P.: Organic Petrology, Gebr. Borntraeger, Berlin – Stuttgart 1998.

Recenzent: Dr hab. inż. Marian Wagner, prof. nzw. w AGH

**Abstract**

The aim of the study was to determine differences in shapes of spectral curves obtained during fluorescence analysis, performed on polished mounts prepared from coal with the use of different mounting resins. The samples of coal were collected in seam 206/1-2 of the „Piaś” mine ( $R_f=0,55\%$ ) and seam 413/2 of the „Zofiówka” mine ( $R_f=1,25\%$ ). From each of them polished mounts were prepared with the use of selected resins (Duracryl, Duracryl „0”, Epofix). Fluorescence analysis was carried out within the range of 300-700 nm on sporinite and resinite grains as well as on non-fluorescent constituent and mounting resins. Spectral curves were normalized and compared. Values of basic spectral parameters ( $\lambda_{max}$ ,  $I_{max}$ ,  $I_{wzmax}$ , Q ratio) were determined. The spectral curves obtained for non-fluorescent constituents and mounting resins were subtracted from the curves obtained for sporinite and resinite, and depicted.

Each of the resins used in the research is characterized by substantial fluorescence intensity. The biggest relative differences of fluorescence intensity for fluorescent constituent and mounting resin, as well as for fluorescent and non-fluorescent constituents were found, when Duracryl „0” was used. Therefore, this is the most suitable of the examined resins, for the aims of routine analysis. To compare results of fluorescence analysis it is necessary to normalize spectral curves, obtained for examined macerals, by subtraction of spectrum of the used resin or non-fluorescent constituent, as a reference curve.