



UKD 550.4:547.912:542.61:552.574.12:551.251(438.232 Niedobczyce IG 1)

Project 166

Izabella GROTEK, Ewa KLIMUSZKO

Badania geochemiczne składników labilnych ekstrahowanych z węgla kamiennych (otwór wiertniczy Niedobczyce IG 1)

Przedstawiono dane otrzymane w wyniku jakościowej i ilościowej analizy geochemicznej związków labilnych, wydzielonych z węgla kamiennych pochodzących z otworu wiertniczego Niedobczyce IG 1. Szczególną uwagę zwrócono na zmiany zachodzące w węglowodorach n-parafinowych wraz ze wzrostem stopnia metamorfizmu węgla.

Stwierdzono, że w większości próbek dystrybucja n-alkanów ma charakter bimodalny. Badania wykazały obecność węglowodorów izoprenoidowych we wszystkich próbkach, a ich rozkład i zawartość nie zmienia się wraz z metamorfizmem badanych węgla.

WSTĘP

Badania głębszych stref karbonu produktywnego na obszarze GZW prowadzone są w celu prześledzenia metamorfizmu węgla kamiennych. Analizowano geochemiczne związki labilne wydzielone z węgla. Do badań zaadaptowane zostały metody stosowane w geochemii rop naftowych i bituminów wydzielanych z substancji organicznej rozproszonej w skałach osadowych. Możliwość wykorzystania tych badań opiera się na podobieństwie powstawania składników labilnych w węglach oraz bituminów w ropach naftowych.

Analizy wykonano w Pracowni Geochemii Bituminów Zdyspergowanych i Kerogenu Instytutu Geologicznego w Warszawie. Badaniami objęto próbki tylko z jednego otworu wiertniczego – Niedobczyce IG 1 – położonego w Rybnickim Okręgu Węglowym w miejscowości Radziejów.

METODY ANALITYCZNE

Zbadano 19 próbek pochodzących z wkładek i pokładów węgla występujących w otworze wiertniczym Niedobczyce IG 1 na głęb. 101,4–1281,95 m. Próbki pochodzą z warstw jakłowieckich (namur A), warstw załęskich (westfal A) oraz warstw

rudzkich i siodłowych (namur C). Przed przystąpieniem do badań próbki rozdzielono do wielkości ziarna 0,25 mm.

Składniki labilne z węgla ekstrahowano przy użyciu chloroformu w temperaturze 40°C. Bituminy wydzielono stosując mieszadło magnetyczne w ciągu jednej godziny (J.C. Monin i in. 1978).

Otrzymane ekstrakty poddane zostały analizie spektrofotometrycznej w podczerwieni. Badania wykonano na spektrofotometrze UR-10 firmy C. Zeiss w zakresie częstotliwości 700–3600 cm⁻¹. Substancja była badana w roztworze czterochlorku węgla.

Badania miały charakter przeglądowy. Analizę jakościową bituminów przeprowadzono na podstawie ogólnego kształtu krzywych absorpcji, a celem jej jest przede wszystkim określenie struktury chemicznej ekstraktów. Metoda polega na identyfikacji poszczególnych grup funkcyjnych.

W celu przygotowania próbek bituminów do oznaczenia zawartości węglowodorów n-parafinowych rozdziela się ekstrakty metodą chromatografii kolumnowej na frakcję węglowodorów nasyconych i aromatycznych.

Dokładne oznaczenie jakościowe i ilościowe n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych wykonano jedynie na kilku wytypowanych próbkach na aparacie Gas Chromatograph Chrom 4 z użyciem detektora płomieniowo-jonizacyjnego. Rozdziału chromatograficznego dokonano na kolumnie 3,0 m długości o średnicy 3 mm. Wypełnieniem kolumny stanowi Sorbent Gas Chrom P z fazą ciekłą – olejem silikonowym SE 52 w ilości 5%. Ciśnienie gazu nośnego – argonu wynosi 0,3 MPa, o prędkości przepływu 30 ml/mm. Ogrzewanie prowadzono w temperaturze 100–300°C, przy przyroście temperatury 3°C/min.

Poza szczegółowymi analizami składników labilnych oznaczono zawartość kwasów humusowych metodą kolorymetryczną. Wyniki wykorzystano do celów porównawczych.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Zawartości wyekstrahowanych bituminów nie wykazują konkretnych zależności między ilością składników labilnych a składem maceralnym, czy też wiekiem geologicznym badanych węgla (tab. 1).

W węglach pochodzących z górnej strefy warstw załęskich stwierdzono podwyższone zawartości kwasów humusowych 0,4–0,5, co wiąże się jednocześnie z obniżoną nieco zawartością bituminów w stosunku do innych próbek. Zawartość kwasów humusowych w pozostałych węglach wynosi ok. 0,15–0,01 i obniża się wraz z głębokością. Zaobserwowany spadek kwasów humusowych związany jest ściśle z wiekiem geologicznym badanych węgla. Potwierdzeniem tego przypuszczenia jest niższa zawartość wymienionych kwasów w starszych warstwach jakłowieckich nasuniętych na młodsze warstwy załęskie (0,06–0,08).

Analiza widm absorpcji w podczerwieni wykazała znaczne podobieństwo bituminów wyekstrahowanych z węgla, niezależnie od ich stopnia uwęglenia scharakteryzowanego wartością współczynnika refleksyjności wityrynytu R_v . W celach porównawczych wykorzystano oznaczenie tego współczynnika pochodzące z materiałów archiwalnych (E. Swadowska). We wszystkich próbkach zarejestrowano obecność charakterystycznych pasm dla węglowodorów aromatycznych i alifatycznych, a także występowanie aromatycznych struktur silnie skondensowanych (pasmo 3000–3100 cm⁻¹) niezależnie od głębokości występowania badanych węgla. Na fig. 1 przedstawione są widma próbek z głębokości 541,95–542,8 m oraz 1275,8–1281,95 m.

Wyniki analiz składników labilnych wydzielonych z węgla kamiennych (otwór wiertniczy Niedobczyce IG 1)

Stratygrafia		L.p.	Głębokość pobrnięcia próbki w m	Bituminy %	Kwasy humusowe %	Suma węglo- wodorów	Skład węglo- wodorów %		CPI	Współczyn- nik reflek- syjności witrynitu R _o %
							nasycone	aromaty		
NAMUR A	warstwy jakowieckie	1	101,4 – 102,3	0,2363	0,06	19	45	54	1,01	0,88
		2	137,6 – 138,3	0,2634	0,08	19	41	59		0,90
WESTFAL A	warstwy załęskie	3	352,1 – 352,9	0,2279	0,40	16	53	47	0,95	0,79
		4	378,2 – 379,2	0,1802	0,50	15	49	51	1,02	0,81
		5	403,4 – 404,3	0,2154	0,50	14	55	45		0,82
		6	415,9 – 416,4	0,2876	0,15	9	46	54		0,80
		7	497,5 – 499,0	0,2894	0,15	12	62,5	37,5		0,82
		8	541,95 – 542,8	0,2686	0,15	16	47	53		0,81
		9	589,4 – 592,7	0,3351	0,10	11	40	60	1,09	0,81
		10	617,5 – 618,3	0,4152	0,06	5	45	55		0,83
		11	717,7 – 718,6	0,3504	0,04	13	55	45		0,87
		NAMUR C	warstwy rudzkie	12	962,6 – 963,1	0,5463	0,04	12	27	73
13	967,95 – 968,5			0,2999	0,04	16	40	60	1,00	0,92
14	1019,25 – 1020,1			0,2900	0,02	14	52	48	0,98	0,97
15	1083,37 – 1083,92			0,2408	0,01	12	27,5	62,5		0,96
16	1092,95 – 1093,5			0,3155	0,01	15	26	74	1,08	0,98
	1110,41 – 1111,16			0,2002	0,01	12	46	54		0,99
18	1148,3 – 1149,1			0,2618	0,01	14	29	71		1,01
	1275,8 – 1281,95			0,2443	0,015	14	35	65	1,02	1,05
	warstwy siódłowe	19	1275,8 – 1281,95	0,2443	0,015	14	35	65	1,02	1,05

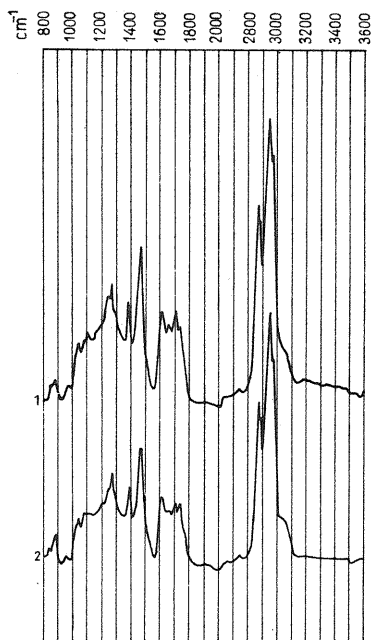


Fig. 1. Absorpcja w podczerwieni 2 próbek bituminów wyekstrahowanych z węgla kamiennych (otwór Niedobczyce IG 1)

Infrared absorption spectra for 2 samples of bitumens extracted from black coals (borehole Niedobczyce IG 1)

1 – głębokość (depth) 541,95–542,80 m; 2 – głębokość (depth) 1275,8–1281,95 m

Wszystkie węgle wykazują stosunkowo niewielki udział procentowy węglowodorów w bituminach śr. 10–15% (tab. 1). Generalnie stwierdzono przewagę węglowodorów aromatycznych nad nasyconymi. Należy nadmienić, że zawartości węglowodorów nasyconych w starszych warstwach rudzkich są niższe niż w młodszych warstwach załęskich. Otrzymany w wyniku analizy chromatograficznej skład węglowodorów n-parafinowych przedstawiono w tab. 2, a ich obraz graficzny ilustruje fig. 2.

Metamorfizm węgla nie znajduje odbicia w rozmieszczeniu n-alkanów. Pomimo zauważalnych różnic w pomierzonych wartościach współczynnika R_o (0,79–1,05%) wszystkie analizowane próbki znajdują się w stopniu zmetamorfizowania węgla płomiennie-gazowych, co odpowiada głównemu stadium tworzenia się węglowodorów (N.B. Wassojewicz i in., 1969).

W większości próbek rozmieszczenie n-alkanów jest bimodalne, przy czym występujące podwójne maxima umiejscowione są zarówno przy nieparzystym C_{25} , jak i parzystym C_{30} . Bimodalny charakter rozkładu n-alkanów może być tłumaczony katalitycznym krakingiem i jest charakterystyczny dla uwęglenia 0,9–1,0% R_o (P. Albrecht i in., 1976; M. Radke i in., 1980). Jedynie próbka pochodząca z warstw siodłowych (1275,8–1281,95 m) będąca na najwyższym, występującym w analizowanych utworach stopniu zmetamorfizowania (R_o – 1,05%) wykazuje odmienną dystrybucję n-alkanów z maksimum wypadającym na C_{25} . Wartości CPI_{25-31} wahają się od 0,98 do 1,17 (tab. 1) i nie zmieniają się wraz ze wzrostem refleksyjności (fig. 3).

We wszystkich próbkach stwierdzono występowanie węglowodorów izoprenoidowych. Rozdział izoprenoidów przedstawia fig. 2. Nie stwierdzono spadku koncentracji pristanu i fitanu wraz ze wzrostem uwęglenia. Interpretacja otrzymanych wyników utrudniona jest ze względu na niewielką ilość posiadanego materiału.

Tabela 2

Rozmieszczenie węglowodorów n-parafinowych w bituminach wyekstrahowanych z węgla kamiennych (otwór wiertniczy Niedobczyce IG 1)

L.p.	Głębokość pobrania próbki w m	C ₁₇	C ₁₈	C ₁₉	C ₂₀	C ₂₁	C ₂₂	C ₂₃	C ₂₄	C ₂₅	C ₂₆	C ₂₇	C ₂₈	C ₂₉	C ₃₀	C ₃₁	C ₃₂	C ₃₃	C ₃₄	C ₃₅
1	101,4 – 102,3	0,8	1,0	2,6	3,4	5,0	5,6	8,6	9,0	10,4	8,8	9,0	6,2	5,2	8,8	5,7	5,6	2,6	1,1	0,6
2	352,1 – 352,9	0,4	0,9	1,4	2,0	2,5	5,0	8,4	10,1	11,8	10,0	9,3	7,4	7,1	8,6	6,3	6,2	1,0	0,7	0,7
3	378,2 – 379,2	śl.	3,1	2,3	2,2	5,0	5,6	5,9	6,6	10,9	8,8	9,7	8,7	8,1	7,5	6,9	5,9	1,6	1,2	–
4	541,95 – 542,8	0,3	0,5	1,1	3,6	4,2	3,9	6,7	6,1	7,9	6,7	9,3	6,5	7,9	10,6	10,8	8,6	3,0	1,0	1,0
5	962,6 – 963,1	0,8	0,9	1,8	2,6	3,8	3,8	5,1	5,7	7,8	7,8	8,3	7,7	7,8	10,9	9,8	7,0	4,7	2,8	0,8
6	967,95 – 968,5	0,5	0,7	1,2	2,6	3,6	4,2	7,7	7,1	8,6	6,8	7,9	8,1	8,1	11,4	8,5	7,6	3,3	1,3	0,8
7	1019,25 – 1020,1	0,4	0,7	1,9	4,5	4,8	5,4	6,3	6,7	7,7	6,6	7,7	6,9	6,8	9,8	8,2	6,9	5,1	2,7	0,8
8	1092,95 – 1093,5	0,6	1,2	2,1	4,0	6,0	6,6	6,6	7,7	8,1	5,4	5,5	6,8	6,8	7,1	10,4	6,4	5,2	2,8	0,7
9	1275,8 – 1281,95	0,3	0,5	1,9	3,8	4,4	6,1	7,8	10,5	11,7	9,3	8,2	7,9	5,2	6,3	5,9	3,7	4,2	1,5	0,9

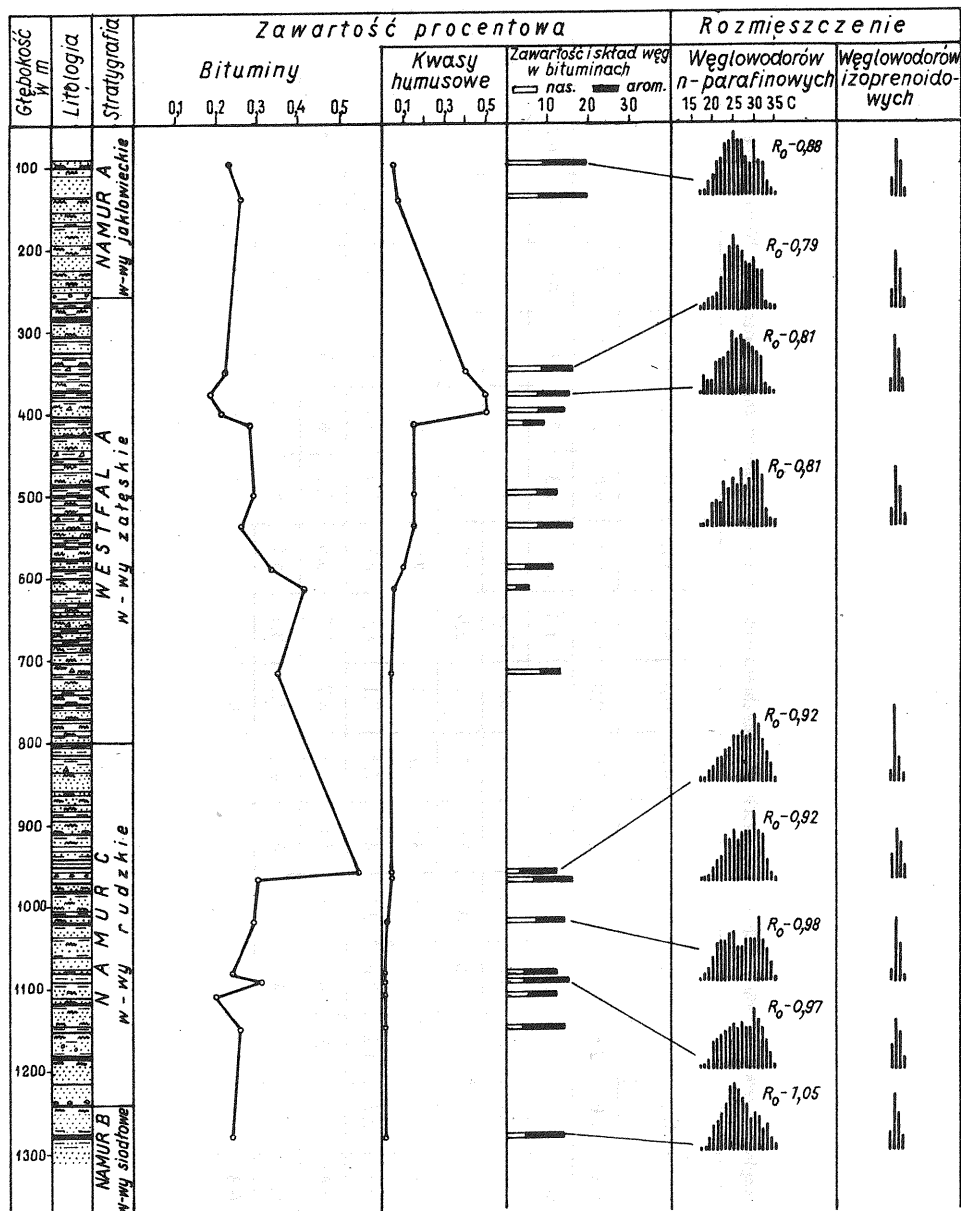


Fig. 2. Profil geochemiczny otworu wiertniczego Niedobczyce IG 1
 Geochemical profile of the borehole Niedobczyce IG 1

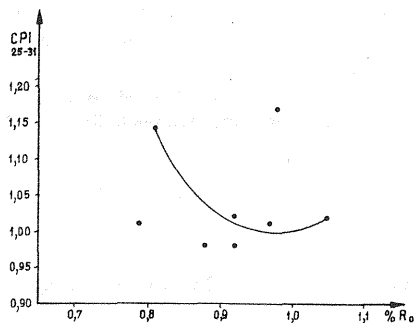


Fig. 3. Zależność między carbon preference index (CPI₂₅₋₃₁) a współczynnikiem refleksyjności wityrynytu (R_o) w węglach otworu Niedobczyce IG 1
Interdependence of carbon preference index (CPI₂₅₋₃₁) and vitrinite reflection coefficient (R_o) for coals from the borehole Niedobczyce IG 1

PODSUMOWANIE

Geochemiczne badania składników labilnych wydzielonych z węgla kamiennych mogą być wskaźnikiem ich metamorfizmu. Stwierdzono, że stadia przeobrażeń bituminów nie przebiegają w sposób ściśle odpowiadający zmianom współczynnika refleksyjności wityrynytu.

Węgle z otworu wiertniczego Niedobczyce IG 1 wykazują metamorfizm odpowiadający stadium węgla płomiennie-gazowych, które jest równoznaczne z główną fazą tworzenia się ciekłych węglowodorów. Dlatego też brak widocznych zmian w rozkładzie węglowodorów n-parafinowych można tłumaczyć generowaniem a nie degradacją bituminów. Potwierdza to obecność długołańcuchowych, nieparzystowęglowych węglowodorów n-parafinowych, które świadczą o małym stopniu przeobrażeń bituminów.

Badane węgle pochodzą z otworu wiertniczego Niedobczyce IG 1 przy czym stwierdzono, że przewiercone warstwy są zaburzone — warstwy jakłowieckie (namur A) są nasunięte na młodsze warstwy załęskie (westfal A). Ma to wpływ na proces metamorfizmu badanych węgla i znajduje odbicie w wynikach analiz.

Otrzymane wyniki badań wskazują, że przeobrażenia węgla w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym należy rozpatrywać nie tylko lokalnie na podstawie badań próbek z pojedynczych otworów wiertniczych, ale również w skali regionalnej uwzględniając materiały z większej ilości wierceń.

Zakład Petrografii, Mineralogii i Geochemii
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Nadesłano dnia 5 marca 1982 r.

PIŚMIENICTWO

- ALBRECHT P., VANDENBROUCKE M., MANDENGUÉ M. (1976) — Geochemical studies on the organic matter from the Douals Basin (Cameroon) — I Evolution of the extractable organic matter and the formation of petroleum. *Geoch. Cosmochim. Acta*, **40**, p. 791–799.
- MONIN J.C., PELET R., FÉVRIER A. (1978) — Analyse géochimique de la matière organique extraite des roches sédimentaires IV Traction des roches an faibles quantités. *Rev. Inst. Français du Pétrole*, **33**, nr 2.

- RADKE M., SCHAEFER R.G., LEYTHAUSER D., TEICHMÜLLER M. (1980) — Composition of soluble organic matter in coals relation to rank and liptinite fluorescence. *Geoch. Cosmochm. Acta*, 44, nr 11.
- ВАССОЕВИЧ Н.Б., КОРЧАГИНА Ю.И., ЛОПАТИН Н.В., ЧЕРНЫШЕВ В.В. (1969) — Главная фаза нефтеобразования. *Вестник Московского Университета*, № 6. Москва.

Изабелла ГРОТЕК, Эва КЛИМУШКО

**ГЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕУСТОЙЧИВЫХ КОМПОНЕНТОВ,
ИЗВЛЕЧЕННЫХ ИЗ КАМЕННОГО УГЛЯ
(СКВАЖИНА НЕДОБЧИЦЫ ИГ 1)**

Резюме

Геохимическое изучение неустойчивых компонентов, выделенных из каменного угля, ведется с целью прослеживания изменений, происходящих в угле в процессе метаморфизации. Аналитическим материалом являются результаты спектрографического анализа в инфракрасном излучении, колонной хроматографии и газожидкостной хроматографии образцов угля из скважины Недобчицы ИГ 1, расположенной в Верхнесилезском угольном бассейне.

Битумины, полученные в результате экстракции не обнаруживают количественных и качественных изменений одновременно с изменением мацерального состава изучаемых углей и их геологического возраста.

Метаморфизм углей, наблюдавшийся в результате определения коэффициента рефлексивности (фондовые материалы) не находят отражения в распределении п-алканов. В большинстве образцов распределение п-алканов бимодально, что можно объяснить каталитическим крекингом. Явление крекинга характерно для пределов углефикации 0,9—1,0%.

Изучение изопреноидных углеводородов показало, что они присутствуют во всех углях, причем не обнаружено изменений их содержания по мере роста углефикации.

Подитоживая полученные данные следует подчеркнуть, что стадии преобразования битуминов не точно соответствуют изменениям, регистрируемым путем изучения коэффициента рефлексивности витринита. Изменения в неустойчивых компонентах, выделенных из угля следовало бы анализировать с точки зрения региональных изменений.

Izabella GROTEK, Ewa KLIMUSZKO

**GEOCHEMICAL STUDIES ON LABILE COMPONENTS EXTRACTED
FROM BLACK COALS (BOREHOLE NIEDOBCZYCE IG 1)**

S u m m a r y

Geochemical studies on labile components extracted from black coals were aimed at tracing changes proceeding in the coals during their metamorphism. Analytical material includes the results of infrared spectrophotometric analysis, columnar chromatography and gaseous-liquid chromatography of coal core samples from the borehole Niedobczyce IG 1, Upper Silesian Coal Basin.

Bitumens obtained through extraction fail to show any significant quantitative and qualitative changes along with changes in maceral composition and geological age of the studied coals.

The studies on reflection coefficient (unpublished reports) revealed metamorphism of the coals which, however, is not marked in distribution of n-alkanes. The distribution appears bimodal for the majority of samples, which may be explained by catalytical cracking. The cracking phenomenon is typical for coalification ranging from 0.9 to 1.0%.

The studies showed isoprenoid hydrocarbons to be present in all the coals but not in amounts increasing along with advancement of coalification.

Summing up the obtained results it should be stated that the individual stages in transformation of bitumens do not proceed in a way which could be interpreted as closely related to changes revealed by studies on reflection coefficient of vitrinite. The transformations effecting labile components extracted from coals should be analysed with reference to regional changes.