



UKD 552.576.12:541.182.6:547.458.81 + 547.992.3:550.84:543.422.4 + 543.424

Project 166

Marian WAGNER, Tadeusz ŻERDA, Andrzej JOHN

Żelifikacja węgla ksylitowego w świetle badań petrograficznych i fizyczno-chemicznych

Przedstawiono wyniki badań petrograficznych i fizyczno-chemicznych węgla ksylitowego i jego popiołów. Według wzrastającego stopnia żelifikacji tkanki drewna wyróżniono ksylit półkruchy, kruchy, słabo, średnio i silnie żzelifikowany oraz węgiel doplerytowy (żelowy). Odmiany te wytypowano na podstawie zróżnicowanych cech fizycznych, które znajdują odbicie w zmiennym składzie petrograficznym i chemicznym. Zróżnicowanie petrograficzne polegało na zastępowaniu tekstynitu ulminitem i żelinitem, natomiast chemiczne – na rosnącej ilości C i zmniejszającej się ilości grup funkcyjnych w tym wzrastającej zawartości grup, decydujących o aromatycznym charakterze struktury chemicznej węgla. Aromatyzacja węgla i związany z tym wzrost strukturalnego uporządkowania powstającej podstawowej jednostki strukturalnej jest funkcją wytworzenia się w toku biochemicznej żelifikacji tzw. humin oraz związków organomineralnych nazywanych doplerytem. Zmiany strukturalne potwierdzają wyniki badań absorpcji węgla w podczerwieni, rozpraszania ramanowskiego oraz innych badań chemicznych.

Stwierdzono, że żelifikacja materiału roślinnego, odbywająca się początkowo na drodze biochemicznej, a następnie chemicznej, ma cechy humifikacji i doplerytyzacji. Humifikacja jest procesem uwęglenia, którego produktem jest żel organiczny zbudowany z humin, natomiast doplerytyzacja prowadzi do wytworzenia mieszaniny związków organomineralnych typu huminianów. Wyróżnienie obydwu kierunków ma wyraźny aspekt chemizmu końcowych produktów, natomiast termin żelifikacja jest pojęciem wskazującym na fizykalną stronę procesu uwęglania.

WSTĘP

Węgiel ksylitowy jest kopalnym drewnem iglastych drzew trzeciorzędowych. Występuje w pokładach miękkiego węgla brunatnego pod postacią poziomych kłód, karczcy oraz innych fragmentów drzew różnej wielkości. Węgiel ksylitowy charakteryzuje się szerokim zróżnicowaniem cech fizycznych. Może bowiem być podobny do drewna współczesnego, wykazywać uprzywilejowany kierunek rozszczepialności oraz może występować w postaci żzelifikowanej, która jedynie kształtem przypomina fragment drewna (B. Brzyski, 1981).

Przemiana miękkiego węgla brunatnego w odmiany węgla twardego pociąga za sobą wzmoczoną żelifikację kopalnego drewna. W stadium twardego węgla odmiany błyszczącej brak jest podstaw do wyróżnienia poszczególnych odmian ksytytów.

Żelifikację kopalnego drewna można rozpatrywać w aspekcie fizycznych, chemicznych lub biochemicznych przemian poszczególnych składników roślinnych, w tym głównie celulozy i ligniny. W świetle współczesnych poglądów jest ona pierwszym etapem przeobrażenia (rozkładu) materiału roślinnego, którego produktem jest humusowy lub organomineralny¹ żel. W dalszych fazach procesu uwęglania (metamorfizmu) ulega on przekształceniu w wityryn.

Przemiany akumulatu roślinnego odbywające się w stadium torfu i miękkiego węgla brunatnego nazywane są humifikacją lub biochemiczną żelifikacją (E. Stach i in., 1975). Jest to jeden z pierwszych etapów wzbogacenia w pierwiastek C rozkładającego się materiału organicznego. Polega on na umiarkowanym jego utlenieniu z wytworzeniem tzw. kwasów huminowych, które w dalszych fazach procesu są przekształcane w huminy, czyli związki chemiczne pozbawione reaktywnych grup funkcyjnych.

W środowisku wodnym sedymentacji węglowej kwasy huminowe mogą reagować z nieorganicznymi zasadami lub ich solami. Produktami tych reakcji są związki organiczno-mineralne nazywane m.in. doplerytem (R. Potonie, F. Stickfish, 1932; R. Rammler, H. Jacob, 1951 *vide* M. Wagner, 1982). Zespół zjawisk natury fizycznej i chemicznej prowadzących do powstania takich związków można nazwać doplerytyzacją (B. Brzyski, S. Majewski, 1974; M. Wagner, 1982).

Są więc dwie drogi, którymi odbywa się biochemiczna lub chemiczna żelifikacja materiału tkankowego roślin w środowisku sedymentacji węglowej. Jedna prowadzi do wytworzenia humin, czyli związków czysto organicznych, natomiast druga do powstania doplerytu. Termin humifikacja nie jest w takim ujęciu synonimem biochemicznej żelifikacji, ponieważ określa tylko jeden z możliwych sposobów przemian materiału humusowego.

Treścią niniejszego artykułu jest przedstawienie geochemicznych warunków żelifikacji drewna w środowisku sedymentacji bagiennej. Przedmiotem badań petrograficznych i fizyczno-chemicznych były próbki węgla ksytytowego o różnym stopniu żelifikacji, pochodzące z wąskich odcinków pokładów węgla brunatnego.

Autorzy serdecznie dziękują drowi W. Cariusowi i drowi D. Schröterowi z Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Erfurcie (NRD) za wykonanie widm ramanowskich oraz doc. drowi inż. K. Matłowi z AGH w Krakowie za wiele uwag i dyskusję.

METODYKA BADAŃ

Cechy makroskopowe nie pozwalają na odróżnienie od siebie ksytytów, które uległy wyłącznie humifikacji lub dopleryzacji. Rozróżnienie ich jest jednak możliwe na podstawie zawartości popiołu wewnętrznego, czyli związanego organicznie z węglem, co łatwo określić w toku badań mikroskopowych w przechodzącym świetle spolaryzowanym. Ksytyty najsilniej dotknięte procesem doplerytyzacji, według doświadczeń autorów, wykazują zawartość popiołu powyżej 10% wag.,

¹ Termin „organomineralny” użyto w znaczeniu, że żel jest związkiem chemicznym typu soli kwasu humusowego i zasady lub innych soli nieorganicznych (np. Ca, Mg, K, Na). Innym typem połączeń są związki kompleksowe, w których przeważnie część organiczna połączona jest z odpowiednim minerałem, co uzasadnia stosowanie terminu związek organiczno-mineralny.

natomiast ksylity przeobrażone na drodze humifikacji zawierają go maksymalnie 5–6% wag.

Zbadano ksylity pochodzące z tzw. pokładu głogowskiego (górnym oligocen) z rejonu Lubina (J. Frankiewicz, 1975) oraz z górnego pokładu złoża Legnica Zachód (górnym miocen) z odcinków rdzenia wiertniczego o długości 0,5–1,0 m. Próbkę z tych pokładów węgla wybrano jako charakterystyczny materiał do badań fizyczno-chemicznych spośród kilku serii pochodzących ponadto z Turowa (górnym pokład), Pałnowa, Lubstowa (górnym i dolnym pokład) i orawskiego węgla z rejonu Lipnicy Małej.

Szczegółowe badania węgla objęły:

– mikroskopowe oznaczenia petrograficzne, które wykonano za pomocą mikroskopu *Laboval 2 pol* produkcji C. Zeiss (NRD);

– analizę chemiczną zawartości C i H metodą Sheffield, zawartości O w grupach karboksylowych węgla metodą Blooma oraz zawartości CaO, MgO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O i K_2O w popiołach ksylitów z Głogowa (popioły uzyskano w temperaturze do 450°C);

– pomiary absorpcji promieniowania podczerwonego w zakresie podczerwieni podstawowej;

– pomiary rozpraszania ramanowskiego; moc wiązki laserowej wynosiła w zależności od wyglądu próbki 40 i 70 mW, długość fali 514,5 nm, a zdolność rozdzielcza spektrometru ramanowskiego 10 cm^{-1} . Aby uniknąć dekompozycji próbek węgla oświetlanych wiązką lasera, umieszczono je na szybko obracającym się dysku (około 3000 obr./min).

Dużo uwagi poświęcono odpowiedniemu przygotowaniu próbek do pomiarów spektroskopowych. Każdą próbkę suszono w temperaturze do 105°C w atmosferze azotu w czasie około 2 h, następnie mielono w młynku planetarnym przez 16 h w atmosferze pozbawionej wilgoci. Do pomiarów używano pastylek w proporcji 1 część węgla na 300 części KBr (IR), które prasowano pod ciśnieniem 10 MPa.

CECHY PETROGRAFICZNE KSYLITÓW

Przejście od ksylitów zwykłych (nieżelifikowanych) poprzez ksylity żelifikowane aż do węgla żelowego (dopletytowego) jest stopniowe. W skali makroskopowej wyrażone jest ono zanikaniem cech drewna, zmianą zabarwienia od brązowego do czarnego i połysku od matowego do szklanego. Ksylity żelifikowane w odróżnieniu od ksylitów zwykłych nie mają oddzielności włóknistej (drzazgowej), a przełam odmian silnie żelifikowanych jest wyraźnie muszlowy. Odmiany tego węgla mają dużą kruchość, która związana jest z siatką endogenicznych spękań. Wymienione cechy są szczególnie charakterystyczne dla węgla wysuszonego. W świeżo odstoniętym pokładzie węgla brązowego są one mniej widoczne.

Nasilenie żelifikacji ksylitów jest wyraźne również w obrazie mikroskopowym. Podobnie jak w obserwacjach makroskopowych można tu wyróżnić trzy zakresy żelifikacji tkanki drewna, tj. ksylity o słabej, średniej i silnej żelifikacji (B. Brzyski, S. Majewski, 1974). W sumie od węgla ksylitowego zwykłego aż po węgiel żelowy jest pięć stopni (zakresów) nasilenia żelifikacji, którym obecnie nadaje się rangę osobnych odmian węgla (B. Brzyski, 1981).

Ksylity nieżelifikowane i słabo żelifikowane zbudowane są z tekstynitu, przy czym w ksylitach żelifikowanych strefy przyrostów drewna wiosennego są

na ogół zaburzone i lokalnie wykazują cechy tekstoulminitu. Tekstynit częściowo jest impregnowany korpohuminitem.

Ksylity średnio żelifikowane zbudowane są przeważnie z tekstoulminitu. Struktura przyrostów wiosennych drewna jest często całkowicie niewidoczna, co przejawia się ich zgnieceniem, porożrywaniem i bezładnym przemieszczeniem ścianek komórkowych. Ścianki komórek przyrostu letniego drewna są na ogół dobrze zachowane. Często światła komórek wypełnione są żelinitem.

Ksylity silnie żelifikowane zbudowane są prawie w całości z euulminitu. Słabo wyróżniające się tracheidy drewna tkwią w ziarnistej masie żelu. Podobnie zbudowany jest węgiel żelowy, choć fragmenty rozpoznawalnych naczyń przewodzących drewna są bardzo rzadkie.

Nasilenie żelifikacji węgla ksylitowego polega więc nie tylko na impregnacji tkanek drewna żelem, ale również na chemicznej i fizycznej destrukcji materiału ścianek komórkowych tkanek. Przejawia się to stopniowym zastępowaniem tekstynitu ulminitem, a ostatecznie żelinitem (lewiżelinitem). Materiał humusowy o konsystencji żelu, pochodzący ze zniszczenia tkanek drewna, wypełnia szczeliny w węglu na ogół dość dokładnie. Świadczy to o wielostopniowym przebiegu żelifikacji węgla ksylitowego.

BADANIA SPEKTRALNE W PODCZERWIENI

Widma spektrofotometryczne w podczerwieni (IR) badanych odmian ksylitów są mocno zróżnicowane. Różnice polegają na zaniku lub pojawieniu się nowych pasm absorpcyjnych w określonych zakresach częstości (fig. 1, 2). Ponadto zmienia się intensywność pasm.

Widma ksylitów uszeregowano według zwiększającego się stopnia żelifikacji, oddzielnie dla węgla ksylitowego z rejonu Lubina (fig. 1) i Legnicy (fig. 2). Z porównania obydwu zestawień widać wyraźnie, że widma ksylitów próbek węgla z Lubina oznaczonych symbolami od L-0 do L-4 (fig. 1) znajdują odpowiedniki wśród próbek ksylitów z Legnicy od G-1 do G-4 (fig. 2). Widmo węgla żelowego oznaczonego symbolem L-5 ma odmienne cechy morfologiczne, które wskazuje na inny skład chemiczny węgla w porównaniu z ksylitami o różnym nasileniu żelifikacji. Jest to widmo węgla doplerytowego, w którego budowie znaczącą rolę odgrywają połączenia organomineralne.

Przed szczegółową dyskusją ilościową widm IR nieodzowne jest omówienie niektórych charakterystycznych pasm i zmian ich kształtu dla ksylitów o różnym zaawansowaniu żelifikacji (humifikacji i doplerytyzacji). Obecnie najczęściej uwagi poświęca się absorpcji węgla w zakresie od 1500 do 1700 cm^{-1} (m.in. M. Wagner, 1981). W badanych odmianach węgla ksylitowego pasma w tym zakresie są wyraźne, choć charakteryzują się zmienną morfologią linii.

Pasmo około 1700 cm^{-1} w widmie ligniny (L – fig. 1) wyraża drganie grupy C = O rodnika ketonowego. W ksylicie kruchym i półkruchym (L-0 – fig. 1 i G-1 – fig. 2) jest ono przesunięte w zakres charakterystyczny dla chinonów. W widmach ksylitów żelifikowanych (od L-1 do L-4 oraz od G-2 do G-4) pasmo to zarejestrowano przy częstościach typowych dla drgań grupy C = O kwasów aromatycznych. Obecność grupy COOH w tych próbkach potwierdzają również wyraźne piki około 1220 (drganie C = O) i 880 cm^{-1} (drganie grupy O-H). Ponieważ w widmie węgla doplerytowego (L-5) brak pasm o częstościach 1220 i 880 cm^{-1} , należy przypuszczać, że drganie C = O około 1700 cm^{-1} jest wynikiem oscylacji grup karbonylowych ketonów.

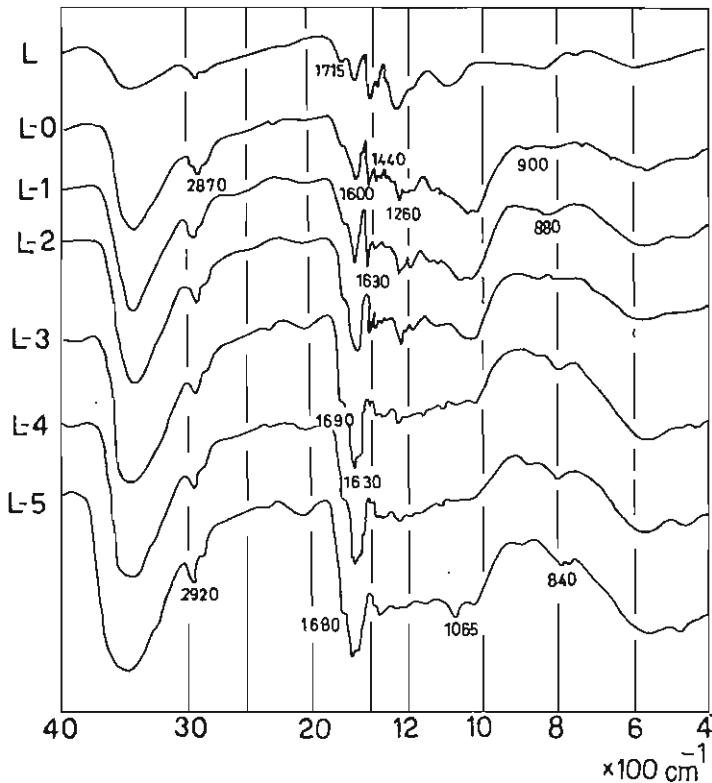


Fig. 1. Zestawienie widm spektrofotometrycznych w podczerwieni próbek węgla ksylitowego i węgla doplerytowego z rejonu Lubina (widma IR wykonano na spektrofotometrze typu *UNICAM* model *SP-1200*)

Comparison of infrared spectrophotometric spectra for samples of xylith and doplerite coals from the Lubin region (IR spectra obtained with the use of spectrophotometer of the type *UNICAM*, model *SP-1200*)

L – widmo ligniny; L-0–L-4 – widma próbek węgla ksylitowego; L-5 – widmo węgla doplerytowego

L – spectrum of lignin; L-0–L-4 – spectra of xylith coal samples; L-5 – spectrum of doplerite coal

W ksylitach nieżelifikowanych i w ksylitach o niedużym nasileniu żelifikacji (od L-1 do L-2 i G-2) pasmo około 1600 cm^{-1} występuje w towarzystwie pików z maksimami około 1500 i 1260 cm^{-1} , których intensywność szybko maleje w szeregu próbek L-0, L-1 i L-2. Pasma te wyrażają drgania szkieletowe pierścieni heteroaromatycznych (L. Czuchajowski, J. Śliwiok, 1974). Stopniowy zanik natężeń tych linii wskazuje, że w procesie humifikacji i doplerytyzacji ksylitów układy aromatyczne ligniny są zastępowane wiązaniami heteroaromatycznymi (heteroatomem jest, jak się wydaje, pierwiastek O).

Intensywność pasma o częstotliwości około 1600 cm^{-1} może być spowodowana zarówno drganiami wiązań typu —C=C— , jak i drganiami różnych grup funkcjonalnych zawierających pierwiastek O. Liczba wiązań obu rodzajów zmienia się w badanych próbkach i nie ma możliwości ścisłego jej określenia. Jednak przybliżone relacje dotyczące dominacji jednego typu wiązania można wyznaczyć na podstawie intensywności pasma około 1700 cm^{-1} oraz interpretacji widma ramanow-

skiego badanych odmian ksyliatów. Pasma około 1700 cm^{-1} zazwyczaj charakteryzuje się niedużym natężeniem i obserwuje się je jako małe zniekształcenie rozległego pasma około 1600 cm^{-1} . W badanych ksyliatach pasmo około 1700 cm^{-1} ma jednak tak duże natężenie, że można je wyodrębnić i policzyć jego gęstość optyczną $D = \ln T_0/T$, gdzie T_0 i T oznaczają procent transmisji odpowiednio tła i maksimum linii.

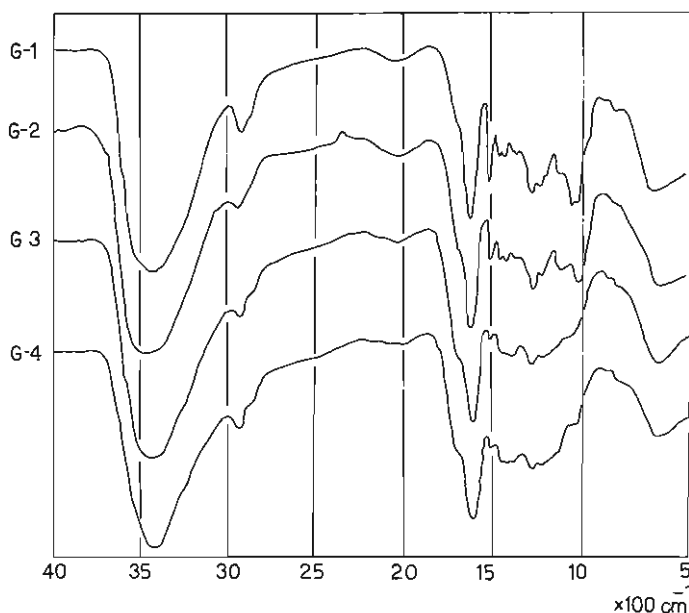


Fig. 2. Zestawienie widm IR próbek węgla ksyliowego z Legnicy
Comparison of IR spectra of samples of xylyl coal from Legnica

Zależność między gęstościami optycznymi pasm około 1700 i 1600 cm^{-1} o przebiegu liniowym świadczy, że o natężeniu obu pasm decyduje zawartość ugrupowań zawierających tlen (fig. 3). Dodatkowym potwierdzeniem tej tezy jest relacja między współczynnikiem aromatyczności F^{max} a gęstością optyczną pasma około 1600 cm^{-1} (fig. 3B). Współczynnik aromatyczności jest wyrażony stosunkiem liczby atomów C, zaangażowanych w wiązania aromatyczne, do całkowitej liczby atomów tego pierwiastka w próbce. Można go wyznaczyć z widm IR według metody zaproponowanej przez H.H. Oelerta (1967). Jeżeli przyjąć, że absorpcja około 1600 cm^{-1} odzwierciedla wyłącznie aromatyczną strukturę węgla, to zależność między F^{max} a D_{1600} powinna być liniowa. Wykonane obliczenia przedstawione graficznie na fig. 3B przekonują, że powyższe założenie jest błędne. Dlatego przyjęto, że w węglu żelifikowanym kształt pasma około 1600 cm^{-1} jest w głównej mierze określony przez wiązania chemiczne zawierające pierwiastek O. Oczywiście nie sposób jest wykluczyć wpływu drgań wiązań $-C=C-$ pierścieni aromatycznych na natężenie tego pasma, co zresztą wynika z intensywności pasm w widmach ramanowskich, ale wydaje się, że wpływ tego typu drgań wiązań jest znaczący dopiero w węglu o wyższym stopniu żelifikacji.

Warto zwrócić uwagę na pasmo absorpcyjne występujące przy częstotliwości około 1630 cm^{-1} . Pojawia się ono w ksyliatach o średnim i wysokim stopniu żelifikacji

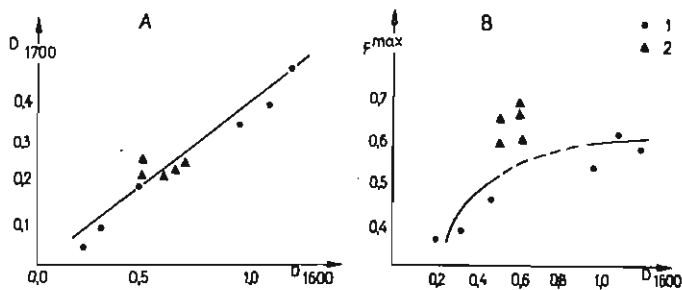


Fig. 3. Zależności między gęstościami optycznymi pasm IR około 1700 i 1600 cm^{-1} (A) oraz między współczynnikiem aromatyczności a gęstością optyczną pasma około 1600 cm^{-1} (B) dla próbek węgla z rejonu Lubina i Legnicy

Interdependence between optical densities of IR bands close to 1700 and 1600 cm^{-1} (A) and aromatic hydrocarbon coefficient and optical density of band close to 1600 cm^{-1} (B) for coal samples from the Lubin and Legnica regions

1 – węgiel z Lubina; 2 – węgiel z Legnicy

1 – coal from Lubin; 2 – coal from Legnica

(L-3, L-4, G-4), a w węglu doplerytowym (L-5) przewyższa intensywnością drganie wiązań heteroaromatycznych (fig. 1). Jest ono wynikiem drgań wiązań chelatowych między grupami karboksylowymi ketonokwasów, a ściślej układów

typu $=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}=\text{C}^{\cdot\cdot}\text{HO}^-$. Pojawienie się przegięć na prawej gałęzi tego pasma jest prawdopodobnie spowodowane włączeniem jonu metalu w układ karboksylowy oraz wystąpieniem wiązania „półtora” w COO^- . Wskazuje to na istnienie związku organomineralnego. Za włączeniem metalu w strukturę organiczną węgla przemawia ponadto pojawienie się maksimów absorpcyjnych około 470 i 2360 cm^{-1} (W. Tarasow, 1978). Wzrost zawartości popiołu wewnętrznego w próbce L-5 do wartości powyżej 11% wag. ma więc wyraźne uzasadnienie (tab. 1).

Drgania pierścieni aromatycznych, stanowiące – jak się wydaje – szkielet podstawowej jednostki strukturalnej węgla, występują od około 650 do 900 cm^{-1} (fig. 1, 2). W miarę postępującego procesu żelifikacji zmienia się charakter rozmieszczenia podstawników w pierścieniach, co jest dowodem kondensacji aromatycznej tej jednostki. W pierwszych fazach żelifikacji charakter widm IR wskazuje na występowanie pojedynczych pierścieni typu benzenu, podstawionych w położeniu 1, 3, 4. Odmiany węgla o większym nasileniu żelifikacji wykazują absorpcję od około 730 do 790 cm^{-1} , pochodzącą od drgań pierścieni podstawionych w położeniu 1, 2. Równocześnie zanika pik wskazujący na podstawienie w położeniu 3. Wniosek o kondensacji pierścieni potwierdzony jest ponadto charakterem fizycznym pasma około 2830 cm^{-1} , które obrazuje drganie aromatycznego C–H. W widmach ksyliców niezżelifikowanych lub słabo żzelifikowanych nie występuje ono lub jest ledwo wyróżnialne, natomiast w odmianach ksyliców o dużym nasileniu żelifikacji oraz w węglu doplerytowym pasmo to jest wyraźne. Intensywność tego pasma wiąże się również z eliminacją drgań grupy CH_2 , która ujawnia się około 2870 cm^{-1} . Ten sam charakter ma pasmo około 1450 cm^{-1} (drgania alifatycznych grup CH_2), które również zanika w miarę coraz większej żelifikacji ksyliców.

Widma IR węgla ksylicowego mają pasmo, którego brak jest w widmach węgla kamiennego. Jest to dość intensywny pik około 1440 cm^{-1} , pochodzący od drgań grup metoksylowych (OCH_3). W ksylicach o dużym nasileniu żelifikacji pasmo to zanika lub silnie zmniejsza intensywność.

Tabela 1

Liczbowe wartości analiz spektrofotometrycznych IR próbek węgla ksylicowego i węgla doplerytowego z rejonu Lubina

Numer próbki	A ^a	C ^b	H ^b	C/H	H _{CH₃}	H _{CH₂}	H _{ar}	C _{CH₃}	$\frac{C_{CH_2}^{min}}{C_{CH_2}^{max}}$	$\frac{C_{ar}^{min}}{C_{ar}^{max}}$	$\frac{f^{min}}{f^{max}}$	$\frac{n_{ar}}{n_{al}}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
L-0	1,3	47,2	5,9	8,0	2,48	3,19	0,23	21,01	$\frac{40,52}{81,04}$	$\frac{-7,94}{32,58}$	$\frac{-0,02}{0,38}$	0,07
L-1	1,1	49,0	5,8	8,4	2,05	3,48	0,29	16,72	$\frac{42,63}{85,26}$	$\frac{-9,15}{33,49}$	$\frac{-0,02}{0,41}$	0,06
L-2	4,1	53,7	5,5	9,7	1,74	3,58	0,22	12,96	$\frac{40,00}{80,00}$	$\frac{2,15}{42,15}$	$\frac{0,07}{0,47}$	0,21
L-3	10,8	53,7	5,0	10,8	2,46	2,14	0,39	18,32	$\frac{23,83}{47,73}$	$\frac{25,14}{49,00}$	$\frac{0,34}{0,58}$	0,07
L-4	10,9	53,4	4,7	10,3	2,45	1,83	0,45	18,34	$\frac{21,79}{43,58}$	$\frac{26,25}{48,04}$	$\frac{0,37}{0,59}$	0,06
L-5	11,1	55,1	4,6	11,9	3,27	0,93	0,67	23,74	$\frac{10,41}{20,82}$	$\frac{39,74}{50,15}$	$\frac{0,55}{0,65}$	0,11

1 – zawartość popiołu w stanie analitycznym; 2, 3 – zawartość pierwiastków C i H w stanie analitycznym; 4 – atomowy stosunek C i H; 5, 6 – udział pierwiastka H w odpowiednich związkach alifatycznych (%); 7 – udział pierwiastka H w połączeniach aromatycznych (%); 8 – udział pierwiastka C w odpowiednich połączeniach alifatycznych; 10 – udział pierwiastka C w połączeniach aromatycznych (%); 11 – współczynnik aromatyczności; 12 – stosunek ilości drgających układów aromatycznych do alifatycznych.

Odmienne zachowuje się pik około 2040 cm^{-1} , wyrażający drgania szkieletowe układów hydroaromatycznych. W widmach próbek węgla z rejonu Lubina jest ono nieobecne w ksylicie niezżelifikowanym, natomiast w kierunku węgla doplerytowego jego intensywność jest coraz większa (fig. 1). W widmach IR ksylitów z Legnicy pasmo to występuje również w ksylicie niezżelifikowanym, a w miarę coraz większej żelifikacji jego intensywność wyraźnie zmniejsza się (fig. 2). Ten sam typ związku dokumentuje również pasmo około 1000 cm^{-1} , którego intensywność podlega wymienionej zasadzie. Można więc przypuszczać, że w węglu ksylitowym występuje znacząca, choć zmienna, ilość pięciocząonowych związków pierścieniowych, które mogą powstawać na drodze kondensacji ketonokwasów (kwasów huminowych) i wtedy pojawiają się w końcowym stadium żelifikacji (D.W. Krevelen, J. Schuyer, 1959) oraz występują w początkowym etapie tego procesu jako transformacja aromatycznych pierścieni ligniny. Taki sposób interpretacji pociąga za sobą stwierdzenie, że próbki węgla ksylitowego z rejonu Lubina nie reprezentują początkowego stadium procesu żelifikacji, natomiast wśród próbek węgla z Legnicy brak jest końcowego stadium żelifikacji.

Silne i w dużej mierze rozmyte pasmo około 3400 cm^{-1} jest słabo czytelne. Niestety, ze względu na obecność wody w badanych próbkach analiza tego pasma nie jest możliwa.

ILOŚCIOWE OZNACZENIA ZAWARTOŚCI NIEKTÓRYCH GRUP FUNKCJONALNYCH

Opis jakościowy widm IR nie dostarcza wszystkich informacji potrzebnych do wyjaśnienia wielu szczegółów budowy badanych związków, dlatego stosuje się różne, przybliżone metody obliczeń ilościowego udziału w budowie wybranych grup funkcjonalnych. W opracowaniu zastosowano metodę H.H. Oelerta (1967) do wyznaczenia procentu atomów H w połączeniach typu CH_3 , CH_2 i CH, wyznaczenia pierwiastka C w grupach CH_2 , CH_3 i CH oraz wyznaczenia F metodą J.K. Browna (1955) dla określenia stosunku ilości drgających układów aromatycznych do alifatycznych oraz metodą Błooma (*vide* B. Roga, L. Wnękowska, 1966) do wyznaczenia procentowej ilości pierwiastka O w grupach COOH.

Większość atomów H występuje w połączeniach alifatycznych, przy czym najczęściej w połączeniach typu CH_3 (tab. 1, 2). Na przykład w węglu doplerytowym zawartość ich wynosi około 67% całkowitej ilości tego pierwiastka. Najmniejszą ilość wodoru w grupach CH_3 notuje się w ksylitach o średnim stopniu żelifikacji. Jest ona od 2 do prawie 4 razy niższa niż w węglu doplerytowym.

W grupach CH_2 zawartość H jest najwyższa w ksylitach o średnim stopniu żelifikacji. W miarę nasilenia żelifikacji w tego typu połączeniach ulega ona obniżeniu (od 64 do 19% w przeliczeniu na całkowitą ilość wodoru w badanych odmianach węgla). Stąd wniosek, że w miarę postępującego procesu żelifikacji ilość grup CH_2 zwiększa się, a następnie dość silnie zmniejsza. Zawartość H w grupach CH_3 podlega zależności odwrotnej.

W ugrupowaniach aromatycznych zawartość pierwiastka H w próbkach z Legnicy jest znacznie wyższa niż z rejonu Lubina, co wiąże się z wyższą aromatyzacją węgla z Legnicy. W próbkach z Lubina zawartość H w CH ciągle zwiększa się od około 4 do 14%, natomiast w próbkach z Legnicy początkowo się zmniejsza, a następnie zwiększa. Wstępne zmniejszenie się ilości grup CH należy wiązać z rozbięciem aromatycznej struktury ligniny, natomiast ponowny wzrost tych grup z aromatyzacją węgla. Proces ten bardziej jest widoczny w węglu z Lubina (tab. 1).

Tabela 2

Liczbowe wartości analiz spektrofotometrycznych IR próbek węgla ksylitowego z Legnicy

Numer próbki	A ^a	C ^a	H ^a	C/H	H _{CH₃}	H _{CH₂}	H _{ar}	C _{CH₃}	$\frac{C_{CH_2}^{min}}{C_{CH_2}^{max}}$	$\frac{C_{ar}^{min}}{C_{ar}^{max}}$	$\frac{F^{min}}{F^{max}}$	$\frac{n_{ar}}{n_{al}}$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
G-0	2,47	50,0	4,3	13,5	2,34	1,34	0,63	12,97	$\frac{13,80}{27,61}$	$\frac{43,31}{57,11}$	$\frac{0,56}{0,70}$?
G-1	1,82	49,7	4,2	11,7	1,62	2,08	0,55	13,39	$\frac{25,07}{50,14}$	$\frac{23,45}{48,92}$	$\frac{0,37}{0,62}$?
G-2	6,57	50,2	4,1	12,2	0,61	3,18	0,30	7,26	$\frac{38,04}{76,07}$	$\frac{11,79}{49,82}$	$\frac{0,19}{0,57}$?
G-3	7,25	52,9	4,0	13,2	1,34	2,19	0,40	10,54	$\frac{24,85}{49,70}$	$\frac{29,61}{54,47}$	$\frac{0,40}{0,65}$	0,39
G-4	8,46	57,9	3,9	14,7	2,65	0,88	0,46	9,08	$\frac{9,08}{18,15}$	$\frac{55,34}{64,41}$	$\frac{0,64}{0,75}$	0,19

1--12 jak w tab. 1.

Tabela 3

Wyniki analiz chemicznych popiołów oraz oznaczeń pierwiastka O w grupach karboksylowych węgla ksylitowego z rejonu Lubina

Nr próbki	A ^a	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	S _{dop}	O _{COOH}
L-0	1,3	2,15	2,52	10,99	10,06	2,77	0,20	0,62	3,35
L-2	4,1	3,19	3,02	6,54	11,13	2,40	0,14	0,97	4,96
L-4	10,9	3,84	0,76	6,86	5,65	2,19	0,06	2,14	5,29
L-5	11,1	4,86	1,26	5,72	5,66	3,38	0,06	3,11	4,52

Całkowita zawartość wodoru w miarę coraz silniejszej żelifikacji zmniejsza się o około 8–20%.

Zawartość pierwiastka C w grupach CH_2 (również CH_3) podlega podobnej zależności jak wodoru. Ilość węgla w CH_2 jest najwyższa w ksylicach średnio żelifikowanych, natomiast w miarę żelifikacji dość znacznie maleje.

W połączeniach aromatycznych ilość pierwiastka C, w próbkach ksyliców z Lubina, stopniowo zwiększa się, mniej więcej od 0 (minusowy wynik) do 40% minimalnie, zaś od 32 do 50% maksymalnie. W próbkach węgla z Legnicy zawartość tego pierwiastka w połączeniach aromatycznych początkowo maleje, a następnie wzrasta. Potwierdza to zasadę znacznego udziału ligniny w budowie ksylicu krucho. Zawartość węgla aromatycznego jest tu również znacznie wyższa, co wiąże się z większą aromatyzacją węgla ksylicowego z Legnicy. Potwierdzają to dobitnie obliczenia współczynnika aromatyczności (tab. 1, 2).

Stosunek drgających atomów aromatycznych do alifatycznych n_{ar}/n_{al} jest najwyższy w ksylicach o średnim nasileniu żelifikacji (tab. 1, 2). Jest on również wysoki w węglu doplerytowym, natomiast w innych odmianach węgla nie jest duży. Sugeruje to, że przy średnim stopniu żelifikacji następuje łączenie się pojedynczych pierścieni aromatycznych w jeden układ, który w dalszych fazach tego procesu ulega powtórnie rozbięciu, a następnie ponownie kondensacji. Układ taki istniałby wówczas, gdyby jednym z łączących się pierścieni był pierścień chinonowy, który następnie ulega otwarciu wskutek powstania układu heteroaromatycznego, a następnie kwasowego i organomineralnego (M. Wagner, 1982). W ten sposób w obliczeniach ilościowych uzyskano pełne potwierdzenie analizy jakościowej widma IR badanych odmian węgla ksylicowego.

Zawartość całkowita pierwiastka C w miarę żelifikacji ulega zwiększeniu o około 6% w przeliczeniu na stan analityczny.

Zawartość pierwiastka O w grupach karboksylowych węgla jest miernikiem ilości tych grup w ksylicach. Najwięcej grup COOH jest w ksylicie silnie żelifikowanym, zaś znacznie mniej w węglu doplerytowym (tab. 3). Równoczesny wzrost zawartości pierwiastków metalicznych w popiołach (tab. 3) wskazuje jednoznacznie, że doplerytyzacja polega na zastępowaniu karboksylu układem organomineralnym, być może według relacji $=\text{C}-\text{CO}^+\text{HO}^- \rightarrow \text{Me}-\text{O}-$.

Pomiary absorpcji IR wykonano również na ksylicach pozbawionych bituminiów. Ich widma absorpcyjne są prawie identyczne z przedstawionymi powyżej i dlatego nie są szczegółowo omawiane. Nieduża różnica dotyczy jedynie nieco większych intensywności pasm odpowiadającym niektórym grupom alifatycznym.

RAMANOWSKIE WIDMA OSCYLACYJNE

Badania ramanowskie węgla mogą dostarczyć wielu interesujących informacji o jego budowie wewnętrznej. Linie w widmach ramanowskich węgla są położone przy częstościach 1600 i 1360 cm^{-1} . Przypisuje się je drganiom lokalnie uporządkowanych obszarów grafitopodobnych (R. Tsu i in., 1977; T. Żerda i in., 1981). Stosunek natężeń tych linii świadczy o rozmiarach przeciętnej aromatycznej jednostki strukturalnej węgla.

Wyniki badań zamieszczone w tym artykule dotyczą jedynie próbek ksyliców z rejonu Lubina. Niepewność otrzymania pozytywnych rezultatów oraz wysoki koszt tego typu badań spowodowały, że do analizy metodą ramanowską wybrano próbki ksyliców reprezentujące szereg o zwiększającym się stopniu doplerytyzacji.

W widmach próbek węgla ksylicowego z rejonu Lubina wymienione wyżej

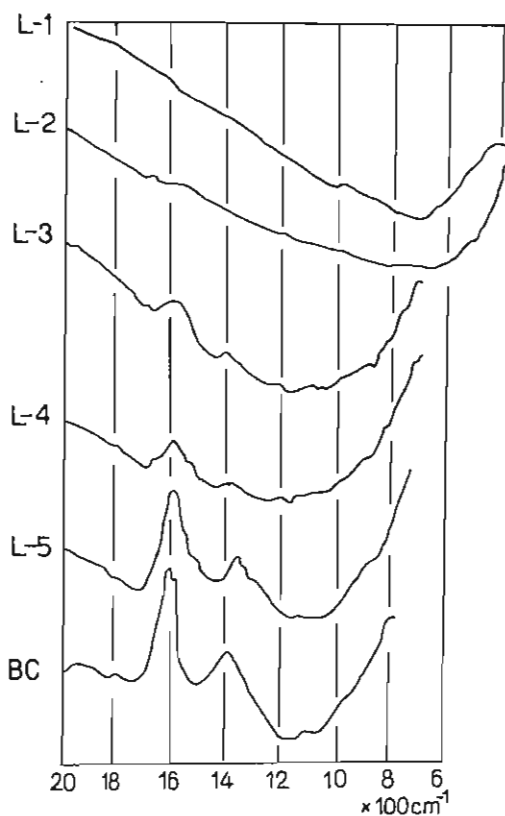


Fig. 4. Zestawienie ramanowskich widm oscylacyjnych próbek węgla (widma wykonano na aparacie typu *GDM-1000* z monochromatorem i laserem *ILA-120/2W/Ar*)

Comparison of Raman oscillatory spectra of coal samples (spectra obtained with the use of apparatus of the *GDM-1000* type, with monochromator and laser *ILA-120/2W/Ar*)

L-1-L-4 - węgiel ksylicowy z rejonu Lubina;
 L-5 - węgiel doplerytowy z rejonu Lubina; BC -
 węgiel kamienny (witryn) z KWK Siersza
 L-1-L-4 - xylit coal from the Lubin region;
 L-5 - dopplerite coal from the Lubin region;
 BC - black coal (vitrain) from the black coal
 mine Siersza

pasma oscylacyjne są słabo wykształcone (mało intensywne) i ze względu na duże błędy obliczeniowe nie podjęto próby oszacowania rozmiarów liniowych ugrupowań aromatycznych. Niemniej jednak kształt widm potwierdza wnioski wyciągnięte z analizy absorpcji IR tych odmian ksylicytów.

Widmo ksylicytu słabo zdopleretyzowanego nie zawiera żadnego z wymienionych pasm, co świadczy, że w tej odmianie węgla brak jest ugrupowań grafitopodobnych (fig. 4), a jeśli są to w znikomą małą ilość. W widmie ksylicytu o nieco wyższym stopniu żelifikacji (L-2) zaznacza się słabo pasmo 1600 cm^{-1} , natomiast w widmie ksylicytu o średnim nasileniu żelifikacji (L-3) jest ono już wyraźne. Procesowi temu towarzyszy pojawienie się pasma o częstotliwości 1360 cm^{-1} , które w widmie ksylicytu silnie żelifikowanego (L-4) jest silne. W widmie węgla doplerytowego (L-5) obie linie są bardzo wyraźne, a widmo tego węgla zbliżone jest do widma witrynu węgla kamiennego (według polskiej normy typu 31.2, natomiast według normy ISO typu 800).

Zarysowane zmiany jakościowe widm obrazują procesy formowania się ugrupowań aromatycznych, zbudowanych z kilku pierścieni. Potwierdza to wzrost współczynnika aromatyczności F (tab. 1) w miarę wzrostu stopnia żelifikacji (dopleretyzacji) ksylicytów. I tak, w ksylicytach o średnim stopniu żelifikacji można wskazać na obecność licznych, lokalnie uporządkowanych obszarów grafitopodobnych, które należy lokalizować w rdzeniu aromatycznym przeciętnej jednostki strukturalnej węgla. Dotychczas przyjmowało się, że jednostka taka istnieje dopiero w witrynie węgla kamiennego o co najmniej średnim stopniu uwęglenia (w węglu gazowo-koksowym).

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Wyniki badań petrograficznych i fizyko-chemicznych rzucają nowe światło na proces uwęglania drewna, odbywający się w stadium torfu i miękkiego węgla brunatnego. Podstawą genetycznych wnioskowań są wyniki odzwierciedlające faktyczny skład petrograficzny i grupowy różnych odmian węgla ksylicowego, uszeregowanych według wzrastającego stopnia uwęglania. Zarejestrowany obraz zmian dotyczy głównie przemian ligniny, związku chemicznego wytworzonego przez rośliny i najbardziej odpornego na czynniki destrukcyjne. Wnioskowania przedstawione poniżej nie uwzględniają więc wstępnego etapu torfienia drewna, polegającego na biochemicznym rozkładzie mało odpornych związków, jak węglowodany, białka itp. Jednak produkty tego rozkładu istnieją w dalszych fazach procesu uwęglania przeważnie pod postacią kwasowych związków humusowych, których obecność stwarza wiele trudności w rozpoznaniu produktów etapowego rozkładu ligniny.

Przemiany ligniny w dalszym ciągu procesu uwęglania (jest ona głównym składnikiem storfiatego drewna) mają, jak się wydaje, wybitnie chemiczny charakter. Proces ten dotyczy przede wszystkim drewna, które nie uległo silnemu spróchnieniu. Środowiskiem przemian chemicznych ligniny są głębokie poziomy torfowisk typu niskiego, torfowiska pogrzebane oraz złoża miękkiego węgla brunatnego.

Otrzymane wyniki wskazują, że transformacja ligniny w substancje humusowe polega w pierwszej kolejności na eliminacji wiązań eterowych między jej rodnikami, odrywaniu od jej rodników aromatycznych grup metoksyłowych oraz tworzeniu się wolnych grup fenolowych. Obecność takich grup może być przyczyną wtórnej kondensacji zmienionych rodników. Oprócz tego zachodzą również głębokie zmiany strukturalne w rodnikach alifatycznych ligniny, polegające na enolizacji układów ketonowych, które są dominującym składnikiem ligniny drewna iglastego. Enolizacja wiąże się z powstawaniem rozpuszczalnych soli metali alkalicznych, a dalsza ich ewolucja polega na odszczepieniu jonów tych metali, kondensacji zmienionych jednostek ligniny z wytworzeniem chinonów, a w dalszej kolejności reaktywnych ketonokwasów w wyniku rozerwania części pierścieni. Wymienione etapy przemian ligniny, ujawniające się obecnością odpowiednich grup funkcjonalnych, zidentyfikowano w toku badań chemicznych i absorpcyjnych w podczerwieni. Środowisko chemiczne tego typu przemian jest słabo alkaliczne, przechodzące w końcowej fazie w kwaśne, tak typowe dla torfowisk i złóż węgla brunatnego.

Odczyn środowiska oraz inne jego cechy fizyczne (np. ciśnienie, temperatura), a także czas decydują o dalszym charakterze chemicznych przemian kwasowych produktów rozkładu ligniny (i innych związków organicznych). W środowisku pozbawionym alkaliów kwasy organiczne przechodzą w tzw. huminy, czyli związki organiczne podobne budową do kwasów, lecz pozbawione reaktywnych grup funkcjonalnych, natomiast w środowisku słabo alkalicznym (wpływ brakicznych wód morskich lub alkalicznych wód lądowych) kwasy organiczne wiążą kationy niektórych metali. Tak powstaje węgiel doplerytowy, który jest mieszaniną huminianów Ca, K, Fe i in. Prawdopodobnie w tego typu reakcjach chemicznych wydzielą się woda, co jest przyczyną zagęszczenia żelu. Dalsze odwodnienie żelu prowadzi bezpośrednio do wytworzenia węgla doplerytowego.

W świetle tych ustaleń można stwierdzić, że humifikacja drewna oraz jego doplerytyzacja w węglotwórczym środowisku dają w ostatecznym efekcie produkty chemiczne odmienne, tj. huminy, czyli związki organiczne, oraz dopleryt, który

jest mieszaniną związków organomineralnych. Pod względem fizycznym wymienione etapy (fazy) przemian są podobne, ponieważ polegają na przemianach o charakterze koloidalnym. Termin żelifikacja drewna lub węgiel żzelifikowany jest ogólnym terminem wskazującym na mechanizm zjawisk uwęglania, natomiast nie określa chemicznej natury produktów tego procesu.

Instytut Surowców Energetycznych
Akademii Górniczo-Hutniczej
Kraków, Al. Mickiewicza 30
Instytut Fizyki
Uniwersytetu Śląskiego
Katowice, ul. Uniwersytecka 4
Nadesłano dnia 28 grudnia 1981 r.

PIŚMIENNICTWO

- BROWN J.K. (1955) – The infrared spectra of coals. *J. Chem. Soc.*, **744**.
- BRZYSKI B. (1981) – Klasyfikacja megaskopowa i charakterystyka odmian trzeciorzędowego węgla brunatnego z obszaru Polski. *Zesz. Nauk. AGH „Kwart.”*, **7**, p. 5–27, z. 1.
- BRZYSKI B., MAJEWSKI S. (1974) – Ksylity zdoplerityzowane ze złoża węgla brunatnego odkrywki „Pątnów” w Zagłębiu Konińskim. *Zesz. Nauk AGH*, nr 412, *Geologia*, z. 19, p. 7–18.
- CZUCHAJOWSKI L., ŚLIWIOK J. (1974) – Spektroskopowe metody badań związków organicznych NMR, IR, UV. *Arch. UŚI. Katowice*.
- FRANKIEWICZ J. (1975) – Charakterystyka geologiczno-strukturalna „głogowskiego” pokładu węgla brunatnego w rejonie Lubin–Głogów. *Zesz. Nauk. AGH*, nr 524, *Geologia*, z. 24, p. 35–42.
- KREVELEN D.W., SCHUYER J. (1959) – Węgiel. *Chemia węgla i jego struktura*. PWN. Warszawa.
- OELERT H.H. (1967) – Untersuchungen zum chemischen Aufbau von Steinkohlen und Maceralen. *Brennstoff-Chemie*, nr 11, Bd. 48.
- ROGA B., WNEKOWSKA L. (1966) – *Technologia węgla i koksu*. PWN. Warszawa.
- STACH E., MACKOWSKY T., TEICHMÜLLER M., TAYLOR G., CHANDRA D., TEICHMÜLLER R. (1975) – *Coal Petrology*. Berlin–Stuttgart.
- TSU R., GONZALES J.H., HERNANDEZ I.C., LUENGO C.A. (1977) – Raman studies of coals. *Solid. State Commun.*, **24**, p. 809–824.
- WAGNER M. (1981) – The character of IR absorption in the spectral range 1700–1500 cm⁻¹ of some macerals of the huminite group of brown coal. *Bull. Acad. Pol. Sci.*, **4**.
- WAGNER M. (1982) – Dopplerization of xylitic coal in light petrographical and chemical investigations. *Jour. Coal Petrol.*, **2**, p. 181–194. Elsevier. Amsterdam.
- ŻERDA T., JOHN A., CHMURA K. (1981) – Raman studies of coals. *Fuel*, **60**, May, p. 375–378.
- ТАРАСОВ В. (1978) – β-дикетонаты металлов. Изд. Наука. Москва.

Мариан ВАГНЕР, Тадеуш ЖЕРДА, Анджей ДЖОН

ГЕЛИФИКАЦИЯ КСИЛИТОВОГО УГЛЯ В СВЕТЕ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Резюме

Гелификация является процессом, типичным для углефикации, происходящим во время седиментации растительного материала и сразу же после неё. Гелификацию ископаемой древесины можно рассматривать в аспекте физических, химических или биохимических преобразований её компонентов, в том числе целлюлозы и лигнина, как преобладающих компонентов. С физической точки зрения конечным продуктом этих сложных процессов является гель, преобразующийся в витрен.

Рассматривая характер конечных продуктов с химической точки зрения, следует отметить, что гель может быть гуминового типа (чисто органический) или доплеритовый — органически-минеральный. Изменения биохимического характера, вследствие воздействия микроорганизмов, дают продукты такого же химического состава, хотя следует иметь в виду, что они касаются разрушения растительных компонентов, менее устойчивых в условиях торфяников, т.е. углеводов и белков, во время как чисто химические изменения происходят главным образом в лигнине древесины. Для приблизительного хотя бы решения этой проблемы в отношении лигнина, образцы ксилитового угля широко изучались с петрографической и химической точки зрения методами спектроскопии в инфракрасном излучении и рамановской. Образцы ксилитового угля распределены согласно возрастания степени их гелификации.

Петрографическое изучение шлифов под микроскопом и определение содержания органического пепла, связанного с угольной субстанцией, показало, что в образцах ксилитового угля из верхнеолигоценовых пластов в районе Глогова наблюдается ряд так называемых доплеритизаций ксилитов, а образцы угля из месторождения Легница (верхний миоцен) представляют тип гелификации, называемый гумификацией. Ксилиты, гелифицированные в разной степени, сравнивались с негелифицированными полухрупкими и хрупкими ксилитами.

Детально анализировались спектрофотометрические спектры изучавшихся ксилитов в основной инфракрасной области спектра и осцилляционные рамановские спектры. Результаты этих наблюдений сопоставлялись с обозначением в угле группы COOH и с химическим составом пеплов (таб. 3). Ключом к решению этой проблемы оказался предел инфракрасной области спектра между 1700 и 1500 см^{-1} и рамановские спектры угля. Полученные данные позволили установить очерёдность фаз трансформации лигнина, которые находят отражение в увеличении степени гелификации ксилитов. Было установлено, что преобразование лигнина в гумусовое вещество происходит в первую очередь благодаря исключению эфирной связи между его радикалами, отрыву от радикалов метоксильных групп и образованию свободных феноловых групп. Наличие последних может являться причиной вторичной конденсации так изменённых радикалов. В то же время в ациклических кетонных фрагментах происходят глубокие структурные изменения, лежащие на энолизации кетонных систем. Энолизация может быть связана с образованием растворимых солей щелочных металлов, которые разлагаются при конденсации и образовании хинонов. Ввиду слабых условий окислации, хиноны, в результате разрыва части колец, преобразуются в реактивные кетоникислоты. Такие изменения происходят в слабощелочной или центральной среде, переходящей по мере гелификации в кислую. Под влиянием некоторых геологических факторов и времени кислоты преобразуются в гумины.

Изменение условий среды на щелочные вызывает химическую реакцию органических кислот с неорганическими щелочами или их солями. В результате чего образуется смесь так называемых гуминианов (Ca, Mg, K, Fe и др.), которые являются основным компонентом доплеритового угля.

В свете вышеприведённых данных подтверждается двойственность химизма конечных продуктов процесса гелификации древесины. Поэтому вполне обосновано выделение в физическом процессе гелификации таких направлений как: гумификация, приводящая к образованию гуминов и доплеритизация, конечным продуктом которой на этом этапе преобразования является органоминеральный гель (доплерит).

Marian WAGNER, Tadeusz ŻERDA, Andrzej JOHN

GELIFICATION OF XYLITIC COAL IN THE LIGHT OF PETROGRAPHIC AND PHYSICO-CHEMICAL STUDIES

Summary

Gelification belongs to typical carbonification processes which takes place in the course of sedimentation of plant material and directly thereafter. Gelification of fossil wood may be analysed from the point of view of physical, chemical or biochemical alterations of its components, especially cellulose and lignin as dominating ones. From the physical point of view, these complex processes end with origin of gel, which becomes transformed into vitrain at subsequent stages of carbonification.

In analysing nature of final products from the chemical point of view it should be noted that gel may be huminous (purely organic) or dopplerite (organomineral) in character. Transformations proceeding on biochemical way (due to activity of microorganisms) give products similar in chemical composition. However, it should be remembered that the latter alterations are primarily connected with decay of plant component least resistant to peatbog conditions (i.e. carbohydrates and albumins) whereas those proceeding on purely chemical way primarily influence wood lignin.

Identification of major phases in chemical decay of individual components of wood is highly important for the knowledge of the above processes. In order to give at least some approximate solution of this question for the case of lignin, samples of xylitic coals were subjected to detailed petrographic and chemical studies by the methods of infrared and Raman spectroscopy. Samples of xylitic coals were ordered according to increasing degree of gelification.

Microscopic petrographic studies in thin sections and determinations of content of ash organically related to coal matter showed that xylitic coal samples from Upper Oligocene layer in the Głogów region represent a series of so-called doppleritization of xylitics and those from deposit at Legnica (Upper Miocene) — the gelification type named as humification. Xylitics varying in advancement of gelification were compared with semi-brittle and brittle ungelified ones.

Spectrophotometric spectra of the xylitics in basic infrared range and oscillatory Raman spectra were studied in detail. The obtained results were compared with estimations of content of COOH group in coal and chemical composition of ash (Table 3). The infrared spectrum range from 1700 to 1500 cm^{-1} and Raman spectra of coal appeared to be the key for solving the above problem. The obtained results made it possible to establish succession of individual stages in transformation of lignin, reflected by increasing degree of gelification of xylitics. Transformation of lignin into humus matter was found to be primarily connected with elimination of ether bonds between its radicals, separation of methoxyl groups from the radicals and formation of free phenol groups. The presence of the latter may be the reason of secondary condensation of the radicals modified in this way. At the same time, aliphatic ketone fragments are subjected to advanced structural changes which involve enolization of ketone patterns. The enolization may be connected with origin of soluble alkaline metal salts which undergo decay after condensation and formation of chinons. Because of weakly oxidating conditions, chinons become trans-

formed into reactive ketonoacids in result of break up of a part of rings. Transformations of that type take place in weakly alkaline or neutral environment which changes into the acid along with advancement in gelification. Under the influence of some geological agents and time, acids change into humins.

A change of the environment into alkaline results in chemical reactions between organic acids and inorganic alkalies and their salts. This leads to origin of a mixture of so-called huminians (Ca, Mg, K, Fe and others), which are the major components of dopplerite coal.

The results of the studies confirmed duality of final products of wood gelification process. This fully justifies differentiation of the following trends in physical process of gelification: humification, leading to origin of humins, and doppleritization, the final products of which at the transformation stage is organomineral gel (dopplerite).