



You have downloaded a document from  
**RE-BUŚ**  
repository of the University of Silesia in Katowice

**Title:** Geochemia organiczna węgla brunatnych wybranych złóż Polski

**Author:** Monika Fabiańska

**Citation style:** Fabiańska Monika. (2007). Geochemia organiczna węgla brunatnych wybranych złóż Polski. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego.



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersytet ŚLĄSKI  
W KATOWICACH



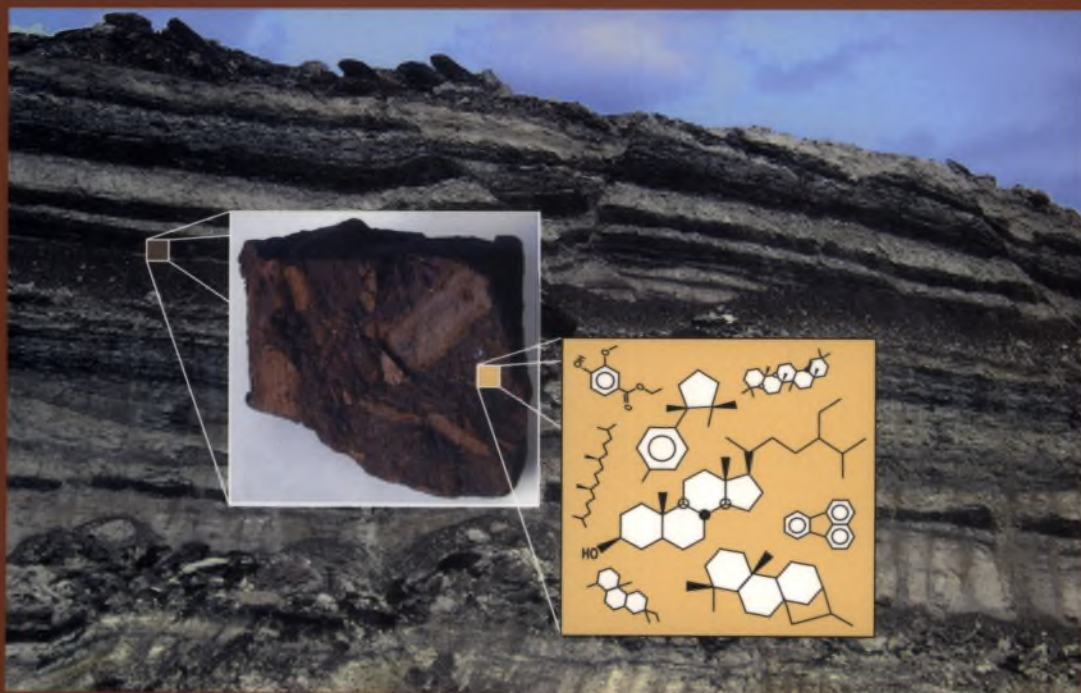
Biblioteka  
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki  
i Szkolnictwa Wyższego

Monika Fabiańska

# Geochemia organiczna węgli brunatnych wybranych złóż Polski



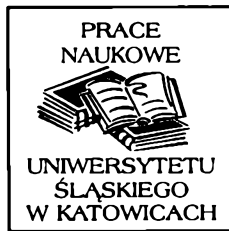
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2007



**Geochemia organiczna  
węgli brunatnych  
wybranych złóż Polski**



NR 2468

**Monika Fabiańska**

**Geochemia organiczna  
węgli brunatnych  
wybranych złóż Polski**

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2007

Redaktor serii: Nauki o Ziemi  
**Andrzej T. Jankowski**

Recenzenci  
**Maciej Kotarba**  
**Jaroslawa Szwed-Lorenz**

# Treść

<b>1. Wstęp</b>	9
<b>2. Teza i cel naukowy pracy</b>	12
<b>3. Aktualny stan badań węgla brunatnych metodami geochemicznymi</b>	13
3.1. Główne grupy biomarkerów występujące w ekstraktach węgla brunatnych	15
3.1.1. Zastosowanie biomarkerów alifatycznych w ocenie biologicznych źródeł materii organicznej	15
3.1.2. Węglowodory aromatyczne jako biomarkery źródła i środowiska	45
3.1.3. Związki podstawione grupami funkcyjnymi i związki heterocykliczne w ekstraktach materii organicznej	48
3.2. Biomarkery w ocenie stopnia przeobrażenia materii organicznej	54
3.2.1. Wskaźniki stopnia przeobrażenia oparte na węglowodorach alifatycznych	57
3.2.2. Wskaźniki stopnia przeobrażenia oparte na węglowodorach aromatycznych	62
3.2.3. Wskaźniki stopnia przeobrażenia oparte na związkach heterocyklicznych i związkach podstawionych grupami funkcyjnymi	64
3.3. Skład chemiczny makromolekularnej frakcji węgla brunatnych	66
3.3.1. Związki makromolekularne pochodzące z rozkładu biomakrocząsteczek	67
3.3.2. Związki makromolekularne tworzące się w geosferze	70
<b>4. Budowa geologiczna wybranych złóż węgla brunatnych</b>	73
4.1. Występowanie złóż węgla brunatnego w Polsce	73
4.2. Wybrane zagłębia węgla brunatnego w Polsce	77
4.2.1. Zagłębie Konińskie	77
4.2.2. Zagłębie Turosszowskie	84
4.2.3. Zagłębie Lubuskie	86
4.2.4. Zagłębie Bełchatowskie	88
<b>5. Część eksperymentalna</b>	91
5.1. Opis makroskopowy węgla brunatnych	91
5.1.1. Zagłębie Konińskie	91



5.1.2. Zagłębie Turoszowskie . . . . .	102
5.1.3. Zagłębie Lubuskie . . . . .	103
5.1.4. Zagłębie Bełchatowskie . . . . .	104
5.2. Metodyka badań . . . . .	105
5.2.1. Metody charakterystyki całościowej materii organicznej węgla brunatnych . . . . .	105
5.2.2. Metody charakterystyki frakcji bitumicznej węgla brunatnych . . . . .	107
5.2.3. Metody chemicznej charakterystyki materii makromolekularnej węgla brunatnych . . . . .	109
<b>6. Wyniki badań . . . . .</b>	<b>111</b>
6.1. Charakterystyka petrograficzna węgla brunatnych . . . . .	111
6.1.1. Zagłębie Konińskie . . . . .	111
6.1.2. Zagłębie Turoszowskie . . . . .	119
6.1.3. Zagłębie Lubuskie . . . . .	123
6.1.4. Zagłębie Bełchatowskie . . . . .	126
6.1.5. Wskaźniki mikropetrograficzne . . . . .	129
6.2. Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval . . . . .	131
6.2.1. Zagłębie Konińskie . . . . .	131
6.2.2. Zagłębie Turoszowskie . . . . .	139
6.2.3. Zagłębie Lubuskie . . . . .	145
6.2.4. Zagłębie Bełchatowskie . . . . .	146
6.3. Wydajność ekstraktu próbek węgla brunatnych i skład grupowy ekstraktów . . . . .	148
6.3.1. Zagłębie Konińskie . . . . .	148
6.3.2. Zagłębie Turoszowskie . . . . .	149
6.3.3. Zagłębie Lubuskie . . . . .	149
6.3.4. Zagłębie Bełchatowskie . . . . .	149
6.4. Ogólna charakterystyka składu chemicznego ekstraktów . . . . .	151
6.4.1. Frakcje węglowodorów alifatycznych . . . . .	151
6.4.2. Frakcje związków o średniej polarności (frakcje aromatyczne) . . . . .	177
6.4.3. Frakcje związków o wysokiej polarności (frakcje NSO) . . . . .	214
6.5. Charakterystyka składu chemicznego frakcji makromolekularnej badanych węgla brunatnych . . . . .	220
6.5.1. Zagłębie Konińskie . . . . .	220
6.5.2. Zagłębie Turoszowskie . . . . .	225
6.5.3. Zagłębie Lubuskie . . . . .	226
6.5.4. Zagłębie Bełchatowskie . . . . .	229
<b>7. Dyskusja wyników i wnioski . . . . .</b>	<b>230</b>
7.1. Źródła biologiczne materii organicznej węgla brunatnych . . . . .	230
7.1.1. Wskaźniki geochemiczne a skład macerałowy w ocenie biologicznego pochodzenia materii organicznej . . . . .	231
7.1.2. Skład frakcji makromolekularnej, skład macerałowy i pochodzenie biologiczne materii organicznej . . . . .	243
7.1.3. Dystrybucja kwasów tłuszczowych węgla brunatnych a skład macerałowy i źródło biologiczne materii organicznej . . . . .	249

7.2. Środowisko depozycji materii organicznej badanych węgli brunatnych . . . . .	253
7.3. Stopień przeobrażenia materii organicznej węgli brunatnych . . . . .	255
7.3.1. Wybrane wskaźniki oparte na biomarkerach . . . . .	256
7.3.2. Opis zmienności wskaźników stopnia przeobrażenia . . . . .	257
7.3.3. Ocena stosowalności wskaźników stopnia przeobrażenia . . . . .	265
7.4. Wybrane procesy wtórne i ich wpływ na materię organiczną węgli brunatnych .	268
7.4.1. Wymywanie wodą . . . . .	268
7.4.2. Wpływ wymywania wodą na niektóre wskaźniki geochemiczne . . . . .	269
7.4.3. Biodegradacja materii organicznej węgli brunatnych . . . . .	273
<b>8. Podsumowanie . . . . .</b>	<b>275</b>
<b>Aneksy . . . . .</b>	<b>280</b>
<b>Bibliografia . . . . .</b>	<b>295</b>
Summary . . . . .	317
Zusammenfassung . . . . .	318



## Wstęp

Węgiel brunatny jest typem kaustobiolitu o stopniu przeobrażenia materii organicznej pośrednim pomiędzy torfem a węglem kamiennym, a więc zaliczającym się do etapu diagenety. Ze względu na niski stopień przeobrażenia materii organicznej, zróżnicowaną litologię oraz zmienność czynników depozycyjnych i post-depozycyjnych wpływających na ewolucję pierwotnego materiału organicznego stanowi interesujący obiekt badawczy z punktu widzenia geochemii organicznej. Dzięki stosunkowo niewielkiemu mechanicznemu i chemicznemu przeobrażeniu materiału wyjściowego nadal jest możliwa identyfikacja biogenicznej materii pierwotnej węgla brunatnych, dokonywana metodami mikroskopowymi lub chemicznymi, a także oszacowanie wpływu środowiska depozycji. Węgiel brunatny stanowi zatem dobry materiał analityczny umożliwiający rozwinięcie technik, które następnie mogą zostać zastosowane w badaniach bardziej przeobrażonej materii organicznej (van Krevelen 1996; Diessel 1992; Killops, Killops 2004).

Równie istotne jest znaczenie energetyczne i przemysłowe węgla brunatnego, które – jak należy się spodziewać – będzie rosło w przyszłości wraz z wyczerpywaniem się innych zasobów paliw kopalnych (Tomków 1981; Piwocki, Kasiński 1991; Kusznierek 1995; Czapla 1997). Węgiel brunatny to największa rezerwa energetyczna świata. Jego zasoby szacuje się bowiem na około 510 mld ton (Dyląg 2004). Węgiel brunatny stanowi również jeden z głównych surowców o istotnym znaczeniu dla gospodarki Polski. Jego zasoby są dobrze rozpoznane i udokumentowane, co pozwala uznać go za perspektywiczny surowiec dla energetyki i ewentualnie przemysłu przetwórczego. Udokumentowane zasoby bilansowe węgla brunatnego wynoszą 13 635 mln ton, udokumentowane zasoby pozabilansowe 4937,1 mln ton, a udokumentowane zasoby przemysłowe – 1586,4 mln ton (Dyląg 2004). Na istotną rezerwę składają się 113 złóż perspektywicznych o zasobach 61 814,7 mln ton oraz oszacowane na 141 690 mln ton zasoby występujące na słabo zbadanych obszarach Polski, nieokreślone pod względem bilansowości (Piwocki 1994; Kozłowski 1997).

Obecnie całość zasobów w Polsce, niezależnie od typu węgla brunatnego, znalazła zastosowanie w energetyce w postaci surowej. Węgiel brunatny jest drugim po węglu kamiennym nośnikiem energii występującym w Polsce. Ponad 70% energii zużywanej w gospodarce pochodzi z węgla kamiennego, po około 10%

z węgla brunatnego i ropy naftowej, a około 7% z gazu ziemnego. Należy jednak zauważyć, że w ostatnich latach udział węgla kamiennego maleje na korzyść pozostałych źródeł energii, w tym węgla brunatnego. Szczególny wzrost dotyczy produkcji energii elektrycznej. Wynika on z wysokiej konkurencyjności tego nośnika energii (nawet przy dużych kosztach rekultywacji terenów poeksploatacyjnych) oraz postępu dokonanego w dziedzinie technologii spalania, co pozwala wykorzystywać węgiel brunatny bez stwarzania zagrożenia dla środowiska (Piwocki, Kasiński 1991; Czapla 1997; Kozłowski 1997; Kwiecińska, Wagner 1997; Wojciechowski, Żuk 2002).

Ze względu na kluczowe i rosnące znaczenie węgla brunatnego w energetyce oraz planowane zwiększenie jego wydobycia coraz ważniejsze staje się dobre poznanie składu chemicznego węgla brunatnego, w tym dystrybucji znaczników biogenicznych (biomarkerów) w jego ekstraktach i pirolizatach. Umożliwi to zasadnicze pogłębienie wiedzy o jego genezie oraz mechanizmach diagenetycznych materii organicznej (Tissot, Welte 1984; Wałęńczak 1987; Diessel 1992; Killips, Killips 2004; Leeuw, Largeau 1993; Hatcher, Clifford 1997).

Kolejnym istotnym zastosowaniem badań geochemicznych jest poszerzenie wiedzy o możliwościach przemysłowej utylizacji węgla brunatnych jako surowca do chemicznych procesów wytłewania, uwodorniania i zgazowania (Roga i in. 1958; Nosek 1968; Tomków 1981; Wuncen 1981; Surygała 1989; Szwed-Lorenz 1991; Konstantynowicz 1994; Fąfara i in. 1997; Kwiecińska, Wagner 1997). Stale rosnące ceny ropy naftowej i produktów ropopochodnych nie tylko zwiększają znaczenie węgla brunatnego jako surowca energetycznego, ale także jako surowca chemicznego. Liczne opracowania oraz praktyka chemicznego przetwórstwa węgla brunatnego wskazują na możliwości wykorzystania go do otrzymywania uszlachetnionych nośników energii i półsurowców chemicznych, jak: woski montanowe, prasmoły, półkoksy (Volkman, Szwed-Lorenz 2002). Do nowszych zastosowań węgla brunatnego należy również zaliczyć jego wykorzystywanie w rolnictwie, ogrodnictwie i leśnictwie jako naturalnego nawozu organicznego lub jako podłoża w szklarniowej uprawie warzyw i roślin ozdobnych, czasami z dodatkiem surowców towarzyszących i popiołów mineralnych (Starcka 1997; Chudek i in. 1999).

W ostatnich latach coraz częściej wskazuje się także na konieczność oszacowania ewentualnych zagrożeń, związanych z utylizacją węgla brunatnych, w tym zagrożeń wywołanych obecnością w materii organicznej substancji mutagenicznych i kancerogennych. Reakcje dehydrogenacji, defunkcjonalizacji i dealkilacji, dokonujące się na etapie przeobrażenia materii organicznej, na którym znajdują się węgle brunatne, prowadzą do powstawania takich związków, jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występujące zarówno w ekstrahowalnej materii organicznej węgla brunatnych, jak i w produktach ich spalania (m.in.: Szwed-Lorenz, Lorenz 1994; Simoneit 1998; Howsam, Jones 1998; Fabiańska 1998; Fabiańska i in. 1999; Bojakowska, Sokołowska 2001; Volkman, Szwed-Lorenz 2002). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne są zaliczane do uniwersalnych polutantów środowiska naturalnego, których

obecność powinna być stale monitorowana. Nie mniej niebezpieczne, choć o mniej poznanej toksyczności, są ich podstawione pochodne, na przykład fenolowe, tiołowe lub heterocykliczne (Bodzek i in. 1999).

Przytoczone względy wskazują na konieczność prowadzenia szeroko zakrojonych badań nad geochemiczną strukturą związków organicznych węgla brunatnych.

*Autorka chciałaby wyrazić swą wdzięczność następującym osobom, których pomoc przyczyniła się do powstania lub udoskonalenia niniejszej pracy: Panu prof. dr. hab. Marianowi Wagnerowi za sugestie dotyczące miejsc poboru prób oraz petrografii węgla brunatnych, Panu dr. Andrzejowi Johnowi za pomoc podczas poboru prób oraz cenne rady związane z metodyką prowadzonych badań, Pani prof. dr. hab. Jarosławie Szwed-Lorenz za cenne konsultacje dotyczące badań mikropetrograficznych węgla brunatnych, Pani prof. dr. hab. Krystynie Kruszewskiej za czas poświęcony na liczne konsultacje, Pani dr. Magdalenie Misz za pomoc w pomiarach refleksyjności huminitu i wykonaniu zdjęć przykładowych maceratów węgla brunatnych, a Pani dr. Urszuli Skręt za wstępną korektę tekstu niniejszego opracowania.*

## Teza i cel naukowy pracy

Tezą pracy było wykazanie, że badania geochemiczne mają zasadnicze znaczenie dla wyjaśnienia genezy, stopnia przeobrażenia i procesów wtórnych zachodzących w węglach brunatnych.

Cel pracy stanowiło określenie charakteru pierwotnego organicznego materiału biogenicznego, oszacowanie jego wpływu na właściwości badanych węgli brunatnych oraz ocena wzajemnych korelacji między materiałem organicznym osadzonym w różnych środowiskach sedymentacyjnych i strefach torfowiska. Jednocześnie prześledzono przemiany zachodzące w materii organicznej wraz ze zmianą jej stopnia uwęglenia oraz zbadano zróżnicowanie dystrybucji zawartych w niej znaczników biogenicznych (biomarkerów), obecnych zarówno w wydzielonej ekstrakcyjnie frakcji bitumicznej, jak i w pirolizatach materii makromolekularnej węgli brunatnych.

W niniejszym opracowaniu zaprezentowano rezultaty kompleksowych badań nad geochemicznym charakterem węgli brunatnych jako kaustobiolitów o niskim stopniu przeobrażenia materii organicznej. Badania przeprowadzono z wykorzystaniem technik chromatograficznych, spektroskopowych oraz pirolitycznych, stosując do badań zarówno frakcje związków o niskich masach cząsteczkowych, jak i frakcję makromolekularną materii organicznej węgli brunatnych.

## Aktualny stan badań węgla brunatnych metodami geochemicznymi

Geochemia organiczna w ostatnich 30 latach rozwinęła złożoną metodykę badawczą korzystającą z instrumentalnych metod optycznych, spektroskopowych i chromatograficznych (Tissot, Welte 1984; Philp 1985; Waleńczak 1987; Killops, Killops 2004; Waples, Machihara 1991; Narkiewicz 1998; Peters i in. 2005). Metodyka ta umożliwia:

- oszacowanie biologicznego źródła pierwotnego zdeponowanego w osadzie materiału organicznego (w niektórych wypadkach łącznie z identyfikacją charakterystycznych rodzin i rodzajów);
- określenie warunków depozycji materii organicznej (w tym zawartości tlenu w środowisku depozycji);
- ocenę stopnia termicznego przeobrażenia materii organicznej, tj. odtworzenie jej historii termicznej od początku diagenety aż do końca katagenety, w rzadkich wypadkach nawet włączając początek metagenety;
- określenie wpływu procesów wtórnych zachodzących w pokładzie, takich jak biodegradacja czy wymywanie wodą.

Szczególnie dynamicznie, dzięki postępowi dokonanemu w chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), rozwijają się techniki analityczne oparte na badaniu dystrybucji biomarkerów (nazywanych także znacznikami biogenicznymi), przede wszystkim w zastosowaniu do poszukiwania i oceny nowych złóż ropy naftowej. Ostatnie lata przyniosły poszerzenie zastosowań metody analizy biomarkerów o problemy związane z genezą i termiczną ewolucją węgla kopalnych, w tym węgla brunatnych reprezentujących zróżnicowany wiek i lokalizację (m.in.: Hazai i in. 1988; 1989; Schultze, Michealis 1990; Brukner-Wein, Sajgo 1990; Czechowski i in. 1991; del Rio i in. 1992; ten Haven i in. 1992; Dong i in. 1993; Disnar, Harouna 1994; Ming i in. 1994; Stefanova i in. 1995; Kalkreuth i in. 1998; Li i in. 2001; Bechtel i in. 2002; Czechowski i in. 2002; Otto i in. 2003). Jednakże temat daleki jest od wyczerpania i należy oczekiwać, że metoda ta, w połączeniu z innymi technikami, pozwoli na głębsze zrozumienie geochemii węgla kamiennych i brunatnych. Co więcej, węgle brunatne stanowią obiekt badawczy umożliwiający nie tylko rozszerzenie znanych grup biomarkerów o nowe grupy związków, ale także



prześledzenie ich ewolucji w pokładzie od prekursora biologicznego przez produkty pośrednie do związku będącego produktem geochemicznym (np.: Noble i in. 1985; Chaffee 1990; Lu, Kaplan 1992; Miranda i in. 1999; Stefanova 2000; Otto, Simoneit 2001; Simoneit i in. 2003).

Pod względem dostarczanej informacji geochemicznej obiecujące są również techniki chromatograficzne połączone ze wstępnym rozkładem makromolekuły materii organicznej, na przykład piroliza błyskawiczna/chromatografia gazowa-spektrometria mas (Py/GC-MS), czy metody oparte na rozkładzie chemicznym makromolekuły (zazwyczaj chemoliza z zastosowaniem katalizatorów utleniających o różnej mocy). Takie podejście analityczne umożliwia badanie składu chemicznego substancji, które tworzą frakcję huminową węgla brunatnego, oraz dystrybucji tych biomarkerów, które we wczesnym etapie ewolucji materii organicznej zostały przyłączone do makromolekuły. Przykłady takich zastosowań analitycznych, zarówno w odniesieniu do węgla brunatnych jako całości, kwasów huminowych z nich wyodrębnionych czy fosylnych szczątków roślin o niskim stopniu przeobrażenia, zaprezentowano w następujących pracach: Bakel i in. 1990; Fowler i in. 1991; Radke, Willsch 1993; Clifford 1995; Saiz-Jimenez 1995; Jackson i in. 1996; del Rio i in. 1996; Hatcher, Clifford 1997; Almendros i in. 1999; Lu i in. 2000.

Opracowania geochemiczne dotyczące badania polskich węgla pod kątem dystrybucji biomarkerów w korelacji z wnioskami pochodzącymi z metod spektralnych i optycznych jak dotąd są nieliczne, i to zarówno w odniesieniu do węgla brunatnych, jak i kamiennych. Spośród opracowań opublikowanych w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym, a dotyczących dystrybucji biomarkerów w polskich węglach brunatnych i analizy ich dystrybucji można wymienić następujące publikacje: Czechowski i in. 1996; del Rio i in. 1996; Fabiańska 2000a, b, 2001; Burg i in. 2002; Czechowski i in. 2002. O wiele liczniejsze i bardziej kompleksowe są publikacje, których przedmiotem jest występowanie biomarkerów w polskich węglach kamiennych (Czechowski, Latos-Grazynski 1990; Bzowska i in. 2000; Kotarba i in. 2002; Fabiańska i in. 2003; Kotarba, Clayton 2003).

Raczej skromny dorobek polskiej literatury geochemicznej w dziedzinie węgla brunatnych kontrastuje w znaczący sposób z licznymi kompleksowymi i szczegółowymi polskimi opracowaniami petrograficznymi węgla brunatnych, opracowaniami stratygraficznymi, palinologicznymi czy dotyczącymi występowania pierwiastków śladowych i metali ciężkich w węglach brunatnych lub ich właściwości technologicznych (np.: Doktorowicz-Hrebenicka 1959; Bieniewski 1966; Kruszewski 1967, 1969; Kruszewski, Szwed-Lorenz 1975; Majewski, Poniewierska 1977; Ciuk 1981; Frankiewicz 1981; Majewski 1981; Frankiewicz 1982; Kołcon, Wagner 1982; Piwocki 1983; Ciuk, Piwocki 1990; Szwed-Lorenz 1991; Wagner 1992; Piwocki 1992; Piwocki, Ziemińska-Tworzydło 1995; Fąfara i in. 1996; Matl 1996; Wagner 1996; Wagner, Matl 1996; Piwocki, Ziem-

bińska-Tworzydło 1997; Majewski 1998; Piwocki 1998; Szykiewicz 2000; Szwed-Lorenz 2001; Wagner 2001). W porównaniu z obserwowanymi trendami w zagranicznej analityce geochemicznej materii organicznej, o których wspomniano uprzednio, polskie opracowania geochemiczne dotyczące węgla brunatnych mają na ogół charakter wyrwykowy. Zadaniem przedstawianego tu opracowania jest uzupełnienie luki w tej istotnej dziedzinie polskiej geochemii.

### **3.1. Główne grupy biomarkerów występujące w ekstraktach węgla brunatnych**

#### **3.1.1. Zastosowanie biomarkerów alifatycznych w ocenie biologicznych źródeł materii organicznej**

Zarówno w ropie naftowej, jak i węglach kamiennych i brunatnych znaleziono wiele związków, których struktura cząsteczki wykazuje bezpośredni i niewątpliwy związek z ich biologicznymi prekursorami występującymi w biosferze. Związki takie są nazywane znacznikami biogennymi, znacznikami biologicznymi, markerami biologicznymi lub krótko – **biomarkerami** (Killops, Killops 2004; Peters i in. 2005). Należą do nich takie substancje, jak: sterany pochodzące od szeroko występujących w organizmach steroli, hopany pochodzące od hopanoidów obecnych w bakteriach, diterpeny utworzone ze związków diterpenoidowych, biogeniczne *n*-alkany występujące w ściankach komórek planktonu lub powstałe przez dekarboksylację kwasów tłuszczowych, porfiryny powstałe z chlorofilu czy pristan i fitan pochodzące z fitolu – bocznego łańcucha izoprenoidowego znajdującego się w cząsteczce chlorofilu.

Badania dystrybucji biomarkerów od kilkunastu lat stanowią intensywnie rozwijaną dziedzinę geochemii organicznej. Metodyka ta, oparta na zdobyczach analityki chromatograficznej, a przede wszystkim kapilarnej chromatografii gazowej (GC) i chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS), pozwala na oszacowanie biologicznego źródła materiału organicznego zdeponowanego w osadzie (w niektórych wypadkach łącznie z identyfikacją rodzin i rodzajów), określenie warunków depozycji (w tym zawartości tlenu w środowisku depozycji) i ocenę stopnia termicznego przeobrażenia materii organicznej, czyli odtworzenie jej historii termicznej obejmującej etapy diagenety i katagenety (Tissot, Wetle 1984; Philp 1985; Volkman 1988; Isaksen 1995; Peters i in. 2005). Metodę tę zastosowano również z powodzeniem w problematyce genezy i termicznej ewolucji węgla, w tym także węgla brunatnych (Chaffee 1985; Chaffee 1990; Hetenyi, Sajgo 1990; Lu, Kaplan 1992; del Rio i in. 1992; Cejka i in. 1993; Disnar, Harouna 1994; Schoell i in. 1994).

W połączeniu z wynikami uzyskanymi innymi technikami analitycznymi pozwala ona na głębsze zrozumienie geochemii węgla kamiennych i brunatnych.

Aby związek organiczny mógł odgrywać rolę biomarkera, muszą być spełnione dwa zasadnicze warunki:

1. Podstawowa struktura cząsteczki prekursora musi być zachowana i rozpoznawalna, a molekula może stracić jedynie niektóre grupy poboczne (głównie podstawniki polarne).

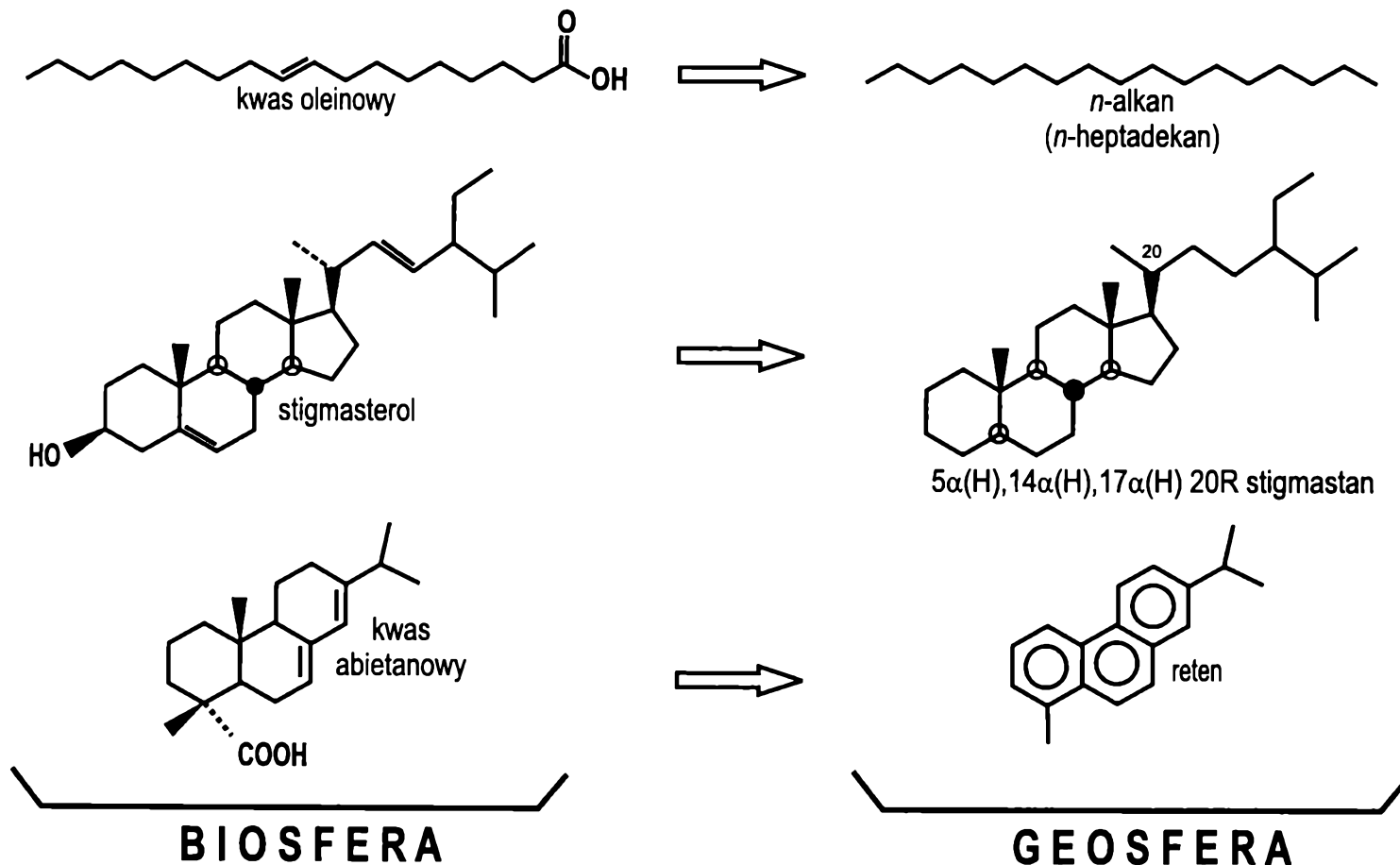
2. Można wyznaczyć drogę przemian chemicznych od prekursora do biomarkera (samo podobieństwo struktury nie wystarczy) (rys. 3.1).

Identyfikacja źródła biologicznego danej materii organicznej na podstawie biomarkerów jest możliwa dzięki istnieniu konkretnych rodzajów lub rodzin roślin, które przeprowadzają syntezę związków nie występujących nigdzie indziej w przyrodzie. Do tej grupy biomarkerów należą na przykład liczne diterpeny. Biochemia wszystkich organizmów żywych jest oparta na tych samych zasadach, substancje charakterystyczne dla danych organizmów nie są zbyt liczne, a jeszcze mniej spośród nich zachowuje się w osadach. Z tego względu znacznie częściej identyfikację przeprowadza się na podstawie różnic w dystrybucji biomarkerów, opierając się na fakcie, że konkretne związki są syntezowane w przewodzie przez dane grupy organizmów. Na przykład zawartość cholestanu (geochemicznej pochodnej cholesterolu) w osadowej materii organicznej powstałej ze szczątków roślin naczyniowych jest zazwyczaj znacznie niższa niż zawartość stigmastanu (pochodna stigmarolu) (Huang, Meinschein 1979; Peters i in. 2005). Listę ważniejszych wskaźników źródła biologicznego i środowiska wraz z odnośnikami literaturowymi prezentuje tabela 3.1.

W większości ekstraktów węgla brunatnych stwierdza się obecność licznych związków alifatycznych, aromatycznych oraz ich pochodnych podstawionych różnorodnymi grupami funkcyjnymi, przede wszystkim tlenu i siarki. Na ogół tak złożone mieszaniny przed analizą chromatograficzną powinny być rozdzielone metodami preparatywnymi na frakcje związków o podobnym składzie chemicznym, aby uniknąć koelucji substancji i wynikającego z tego nakładania się pików chromatograficznych. Ważne z geochemicznego punktu widzenia związki to przede wszystkim węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz niektóre związki siarki i tlenu o stosunkowo niskiej polarności.

## ***n*-Alkany**

Skład frakcji węglowodorów alifatycznych jest zazwyczaj zdominowany przez *n*-alkany, często charakteryzujące się dystrybucją bimodalną z maksimami dla *n*-C<sub>16</sub>-*n*-C<sub>20</sub> oraz *n*-C<sub>27</sub>-*n*-C<sub>31</sub>, przy znacznym udziale związków o długich łańcuchach węglowych (*n*-C<sub>24</sub>-*n*-C<sub>35</sub>), lub monomodalną o przewodzie *n*-alkanów o długich łańcuchach węglowych (*n*-C<sub>25</sub>-*n*-C<sub>31</sub>). *n*-Alkany tworzą się w osadzie z przeobrażenia kwasów tłuszczowych i długołańcuchowych alkoholi alifatycznych występujących zarówno w wolnej postaci, jak i jako estry w woskach kutykular-



Rys. 3.1. Przykłady przemian geochemicznych od prekursora występującego w biosferze do biomarkera obecnego w geosferze (wg Mackenzie i in. 1982; Tissot, Welte 1984, uzupełniony)

Wybrane wskaźniki źródła biologicznego i środowiska oparte na biomarkerach

Skrócony wzór lub symbol wskaźnika	Pełny wzór wskaźnika	Znaczenie geochemiczne	Odnosić literaturowy
$\Sigma(n-C_{12}-n-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$	suma <i>n</i> -alkanów $C_{12}-C_{22}$ / suma <i>n</i> -alkanów $C_{23}-C_{35}$	przewaga <i>n</i> -alkanów o długich łańcuchach węglowych wskazuje na udział materii organicznej roślin naczyniowych	Tissot, Welte 1984
$n-C_{23}/n-C_{31}$	stosunek zawartości dwóch <i>n</i> -alkanów $n-C_{23}$ i $n-C_{31}$	wysokie zawartości $n-C_{21}$ , $n-C_{23}$ i $n-C_{25}$ w porównaniu z $n-C_{29}$ , $n-C_{31}$ i $n-C_{33}$ są cechą m.o. z mchów <i>Sphagnum</i>	Pancost i in. 2002
Pr/Ph	pristan/fitan	Pr/Ph>1 – tlenowe środowisko depozycji, Pr/Ph<1 – beztlenowe środowisko depozycji	Didyk i in. 1978 Fu Jiamo i in. 1990
Pr/ <i>n</i> - $C_{17}$	pristan/ <i>n</i> -heptadekan	zastosowania zróżnicowane, korelacja rop naftowych, ocena stopnia przeobrażenia, wymywanie wodą	Leythauser, Schwartzkopf 1985
Ph/ <i>n</i> - $C_{18}$	fitan/ <i>n</i> -oktadekan	zastosowania zróżnicowane, korelacja rop naftowych, ocena stopnia przeobrażenia, wymywanie wodą	Leythauser, Schwartzkopf 1985
Eudesman/driman	eudesman/driman	różnicowanie materii organicznej z roślin naczyniowych i bakterii	Alexander i in. 1984
$C_{27}\alpha\alpha\alpha/C_{29}\alpha\alpha\alpha$	suma cholestanów $C_{27}\alpha\alpha\alpha$ / suma stigmastanów $C_{29}\alpha\alpha\alpha$	wysoka zawartość stigmastanów wskazuje na udział materii organicznej wyższych roślin naczyniowych	Ourisson i in. 1978
Σsterany reg./ Σ17α(H) hopany	suma steranów αα i αββ do sumy $C_{29}-C_{33}$ 17α(H) hopanów	wysoka wartość wskaźnika wskazuje dominację źródła eukariotycznego nad bakteryjnym	Moldowan i in. 1985
Σtricykliczne triterpany/ Σ17α(H) hopany	suma dwóch dubletów $C_{28}$ i $C_{29}$ 22R i 22S tricyklicznych triterpanów do sumy $C_{29}-C_{33}$ 17α(H) hopanów	wysoka wartość wskaźnika wskazuje dominację materii z alg nad materiałem bakteryjnym, zwykle jako wskaźnik korelacji rop naftowych	Peters i in. 2005

$30\beta\alpha/30\alpha\beta$ lub $30\beta\alpha/(30\alpha\beta + 30\beta\alpha)$	stosunek moretanu $C_{30}\beta\alpha$ do $C_{30}\alpha\beta$ hopanu	udział materii organicznej roślin naczyniowych; obserwowano wpływ przeobrażenia na wartość wskaźnika	Hoffmann i in. 1984
$35\alpha\beta/34\alpha\beta$	stosunek hopanu $C_{35}\alpha\beta$ do $C_{34}\alpha\beta$ hopanu	wartości powyżej 1,0 wskazują na redukcyjne warunki depozycji	Peters, Moldovan 1991
GI (wskaźnik gamaceranu)	gamaceran/ $C_{30}\alpha\beta$ hopan	środowisko morskie o wysokim zasoleniu lub środowiska jeziorne	Peters i in. 2005
Wskaźnik oleananu	suma $18\alpha(H)$ - i $18\beta(H)$ -oleananu/ $C_{30}\alpha\beta$ hopan	wysokie wartości wskazują na udział roślin okrytozalążkowych i wiek młodszy niż górną kreda	Ekweozor, Udo 1988
P/B(a)P	stosunek perylenu do benzo(a)pirenu	wskaźnik udziału materii z roślin lądowych w ropach naftowych	Jiang i in. 2000

nych. Charakterystyczna przewaga zawartości *n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce jest cechą biochemiczną odziedziczoną po materiale biologicznym pochodzącym z wyższych roślin naczyniowych, która stopniowo zanika wraz ze wzrostem przeobrażenia materiału organicznego (Bray, Evans 1961; Conan, Cassou 1980). *n*-Alkany pochodzące z bakteryjnych kwasów tłuszczowych cechuje odmienna dystrybucja, najczęściej monomodalna, z dominacją związków mających od 19 do 25 atomów węgla w cząsteczce, pozbawiona przewagi *n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla.

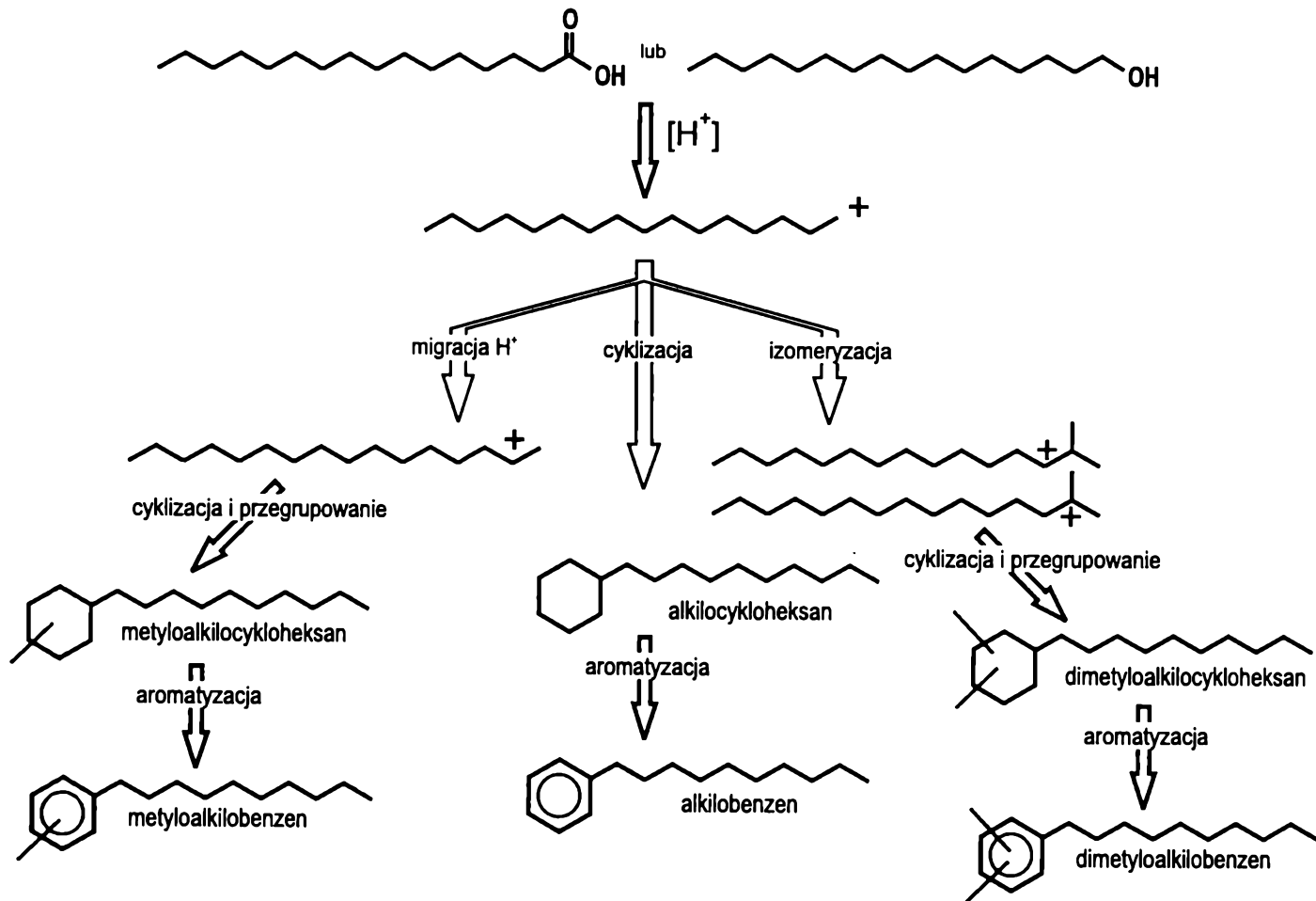
Wskaźnikiem niektórych specyficznych środowisk, na przykład hypersalinarnych lub silnie redukcyjnych, jest dystrybucja *n*-alkanów wykazująca przewagę *n*-alkanów o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce w zakresie *n*-C<sub>12</sub>-*n*-C<sub>20</sub> (Grimalt, Albaiges 1987). Morskie glony syntezują w przewodzie kwasy mirystynowy, palmitynowy i oleinowy, stąd w ropach naftowych tworzących się z kerogenu pochodzenia morskiego dominują *n*-alkany w zakresie *n*-C<sub>14</sub>-*n*-C<sub>18</sub> (Philp 1985; Volkman 1988; Peters i in. 2005).

W porównaniu z *n*-alkanami *izo*-alkany i *anteizo*-alkany występują w znacznie niższych stężeniach, choć zdarzają się wyjątki (np. Mann i in. 1998).

Kwasy tłuszczowe, które są źródłem *n*-alkanów, przyczyniły się także do powstania innych związków tworzących się w procesach geochemicznych: alkilocykloheksanów i metyloalkilocykloheksanów, tworzących się szczególnie w obecności katalitycznych minerałów ilastych, takich jak montmorylonit czy bentonit. Związki te występują w ekstraktach zwykle w niższych stężeniach niż *n*-alkany i na dalszych etapach termicznej ewolucji materii organicznej przekształcają się w alkilobenzeny i metyloalkilobenzeny (rys. 3.2) (Czochanska i in. 1986; Schultze, Michaelis 1990; Yangming, Zhongyi 1991; Dong i in. 1993).

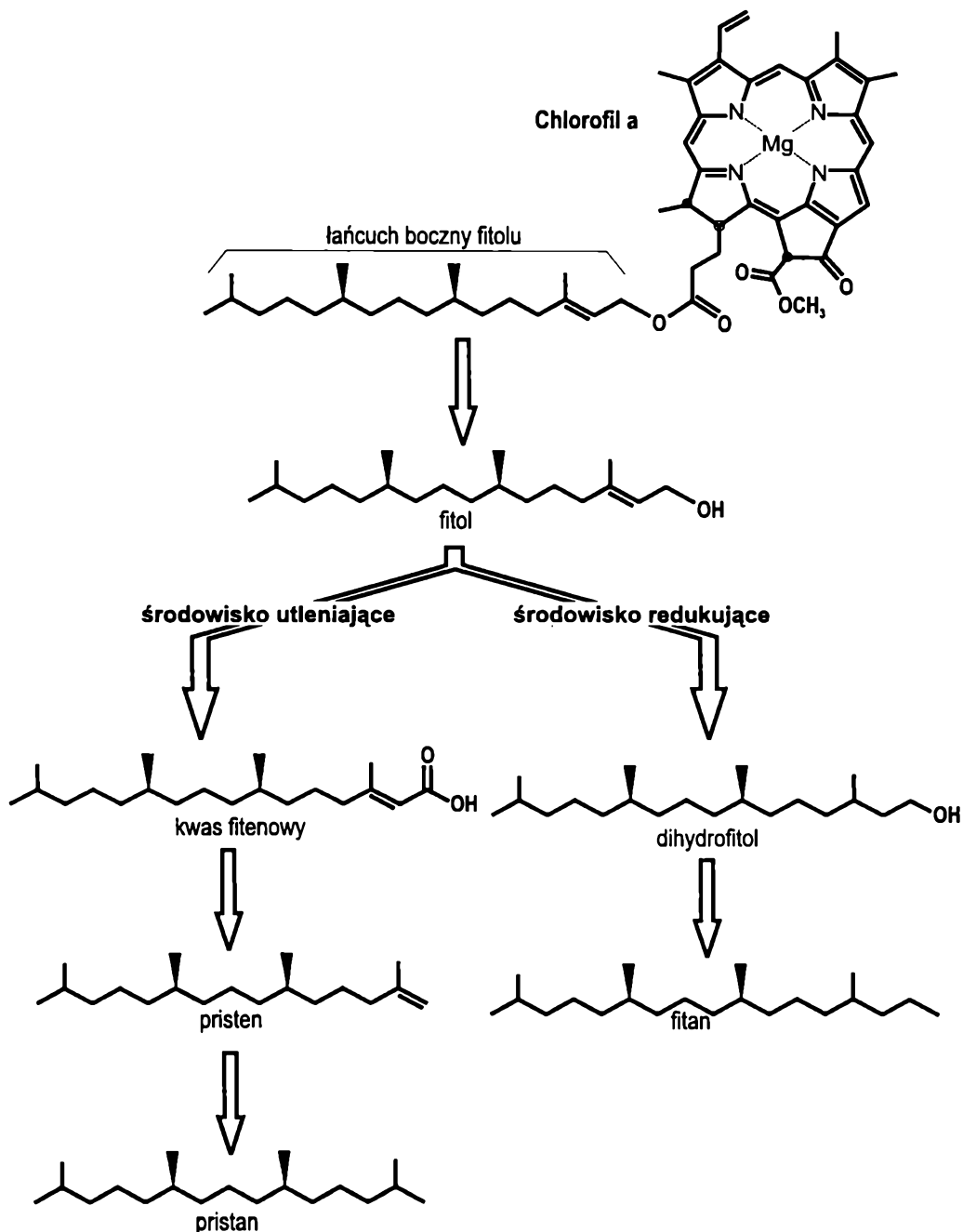
## Izoprenoidy liniowe

Do tej grupy związków należą przede wszystkim pristan i fitan ( $m/z = 71; 183$ ), których głównym źródłem jest fitanowy łańcuch boczny chlorofilu (rys. 3.3). Norpristan, czasami spotykany w osadach, jest uważany za produkt degradacji pristanu (Ehinola i in. 2002; Peters i in. 2005). Stosunek stężeń pristanu do fitanu (Pr/Ph), wskazujący redukcyjność środowiska depozycji, jest jednym z najpowszechniej stosowanych wskaźników (Didyk i in. 1978). Według autorów źródłem pristanu i fitanu w osadowej materii organicznej jest cząsteczka chlorofilu *a*, której boczny łańcuch izoprenoidowy zostaje odszczepiony jako fitol. W warunkach utleniających (i subtlenowych) fitol, przez kolejne produkty pośrednie, takie jak kwas fitenowy i pristen, przekształca się w pristan, odszczepiając grupę CH<sub>2</sub>OH. W warunkach redukcyjnych cząsteczka fitolu traci jedynie grupę hydroksylową, dając dihydrofitol, a następnie fitan (rys. 3.3). Z tego też względu przyjmuje się, że wartości Pr/Ph większe od 1,0 wskazują środowisko tlenowe, a Pr/Ph mniejsze od 1,0 – środowisko beztlenowe. Łatwy do zmierzenia na chro-



Rys. 3.2. Ewolucja kwasów tłuszczowych i długołańcuchowych alkoholi alifatycznych w geosferze: powstawanie *n*-alkanów, *izo*-alkanów, *anteizo*-alkanów, alkilocykloheksanów i alkilobenzenów (wg Yangming, Zhongyi 1991; Dong i in. 1993)





Rys. 3.3. Procesy tworzenia się pristanu i fitanu z bocznego fitolowego łańcucha chlorofilu uzależnione od tlenowości środowiska depozycji (wg D i d y k i in. 1978)

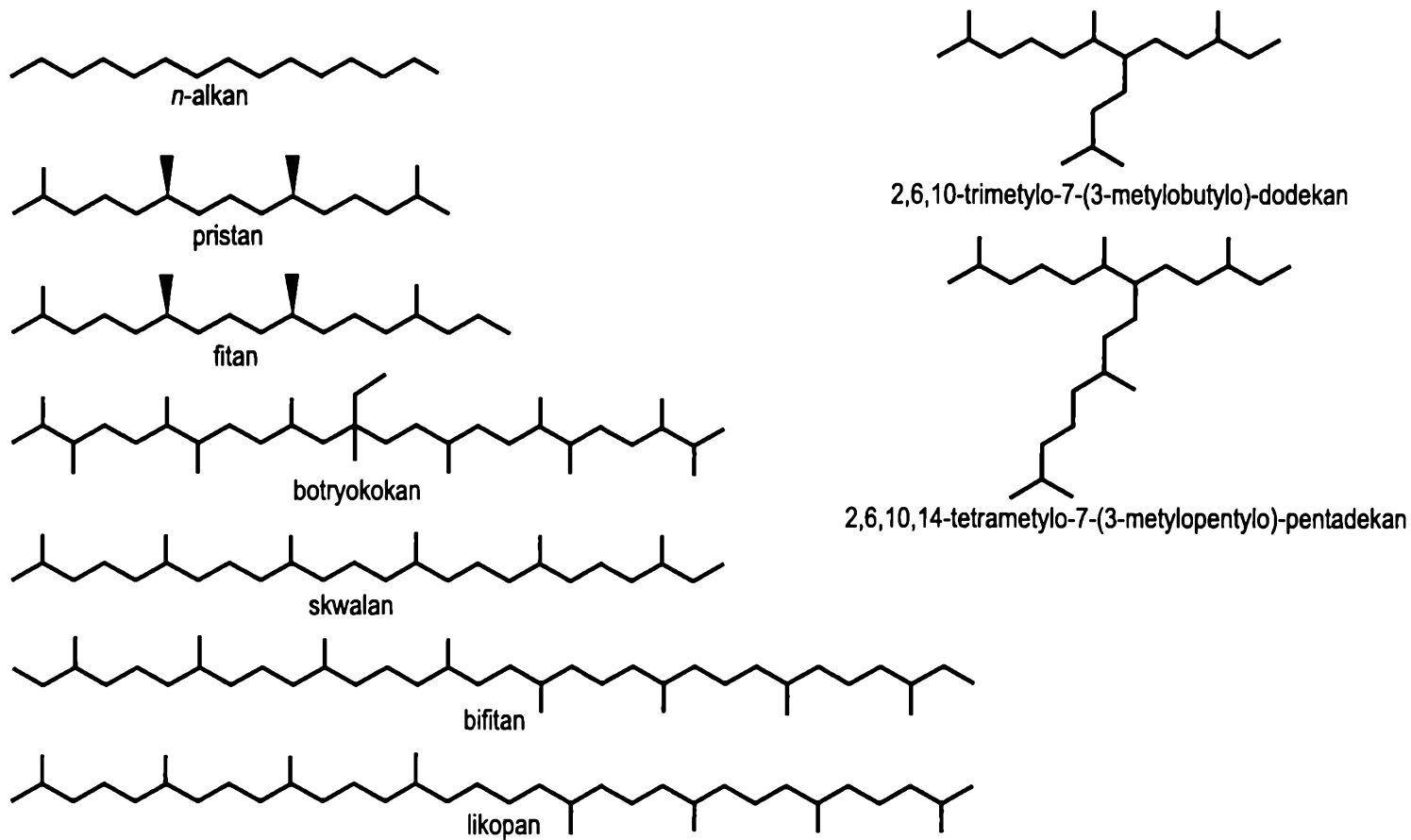
matogramach gazowych stosunek Pr/Ph często znajduje zastosowanie w geochemii organicznej, pomimo podnoszonych wielokrotnie zastrzeżeń co do jego wiarygodności. Wskazywano, że istnieją również inne związki mogące być źródłem pristanu lub fitanu, jak tokoferole (dające pristan) (Goossens i in. 1984) czy lipidy archebakterii (dające pristan i fitan) (ten Haven i in. 1987). Stwierdzono także, że wartości Pr/Ph zwiększają się wraz z dojrzałością termiczną badanej materii organicznej, natomiast wartości Ph/ $n$ -C<sub>18</sub> – maleją. Wykazano też zależność tego ostatniego wskaźnika od dystansu migracji ropy naftowej (Leythauer, Schwartzkopf 1985).

Jednocześnie wysoki udział materii organicznej pochodzącej z wyższych roślin naczyniowych może wpłynąć na wartość Pr/Ph niezależnie od redukcyjności środowiska depozycji. W przypadku węgla brunatnych dodatkowym problemem jest niski stopień przeobrażenia materii organicznej powodujący, że niedostateczna ilość fitanu wydzieliła się z makromolekuły do frakcji bitumicznej. Sprawia to, że Pr/Ph często przyjmuje wartości poniżej 1,0, nawet w warunkach utleniających (Peters i in. 2005).

Oprócz pristanu i fitanu, istnieją również specyficzne izoprenoidy liniowe, takie jak botryokokan – wskaźnik słodkowodnych zielenic z rodzaju *Botryococcus* – występujący w bogheadach i łupkach bogheadowych (rys. 3.4). W warunkach anaerobowych bakterie metanogeniczne mogą wytwarzać wiele lipidów o strukturze acyklicznych izoprenoidów regularnych (wiązanie merów izoprenu typu „głowa do ogona”) i nieregularnych (wiązanie typu „głowa do głowy” i „ogon do ogona”), zarówno w postaci wolnych węglowodorów, jak i eterowych pochodnych gliceryny. Należą do nich: 2,6,10,15,19-pentametyloeoikozan, bipristan, bifitan oraz skwalen (Stefanova 2000). Z kolei wiele acyklicznych izoprenoidów, takich jak: likopen, 2,6,10,14,18-pentametyloeoikozan oraz skwalen, uważa się za związki pochodzące z *Archaeobacteria* związanych ze środowiskiem hypersalinarnym (Volkman, Maxwell 1986; Volkman 1988). W warunkach beztlenowych może dochodzić do cyklizacji skwalenów z udziałem grup tiolowych i włączaniem atomów siarki do powstałej cząsteczki (Behrens i in. 2000).

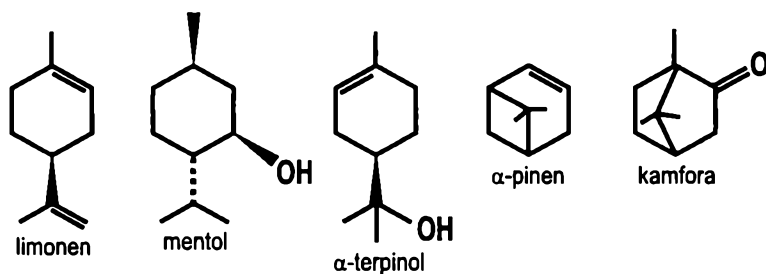
## Hemiterpenoidy, monoterpenoidy i seskwiterpenoidy

Hemiterpeny i monoterpeny występują powszechnie w roślinach, na przykład w olejkach eterycznych. Mimo rozpowszechnienia, w geochemii organicznej odgrywają pomniejszą rolę, ponieważ diagenetyczne produkty ich defunkcjonalizacji i wysycenia są do siebie podobne strukturalnie lub wręcz takie same (rys. 3.5). Na przykład produktem przekształcenia zarówno limonenu, jak i mentolu jest 1-metylo-4-izopropylcykloheksan. Ze względu na trudności w ustaleniu biologicznego prekursora (a co za tym idzie – drogi przemian chemicznych) związki te nie są stosowane w interpretacji geochemicznej. Z tego też względu nie są tu szerzej prezentowane.

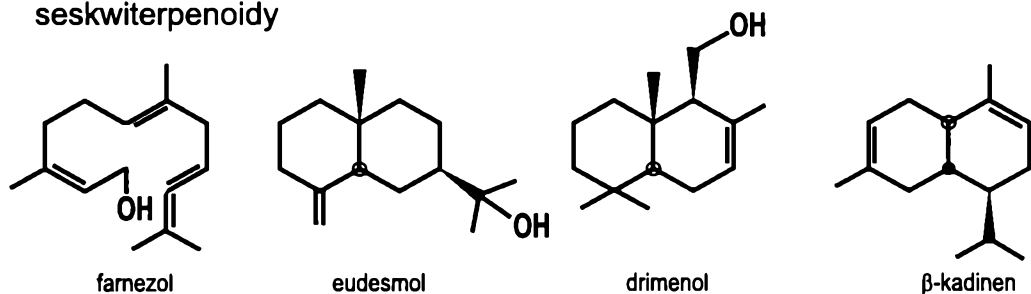


Rys. 3.4. Struktury cząsteczkowe wybranych acyklicznych węglowodorów alifatycznych występujących w osadowej materii organicznej (wg Volkman 1988; Hunt 1996; Stefanova 2000; Peters i in. 2005)

## monoterpenoidy



## seskwiterpenoidy



Rys. 3.5. Struktury cząsteczkowe mono- i seskwiterpenoidów powszechnie występujących w przyrodzie (za: Killops, Killops 1993; Hunt 1996; Kączkowski 1996)

Znacznie istotniejsze są wielocykliczne terpeny, w tym tetra- i pentacykliczne terpeny z grupy steranów i hopanów, opisane w dalszej części niniejszego rozdziału.

## Eudesman i driman

Bicykliczne seskwiterpenoidy ( $C_{15}$ ), których przykładowe struktury przedstawia rys. 3.5, znalezione w zdegradowanych ropach z Zatoki Meksykańskiej, zostały początkowo uznane za produkty biodegradacji triterpenów. Obecnie uważa się, że pochodzą ze specyficznych źródeł biologicznych, jak na przykład eudesman, którego prekursorem jest eudesmanol występujący w roślinach wyższych, a także driman mający pochodzenie bakteryjne (Alexander i in. 1984). Eudesman i driman znajdowano w węglach kamiennych oraz brunatnych. Ich stosunek czasami służy do różnicowania materii organicznej pochodzącej z roślin naczyniowych i bakterii (Wang i in. 1994; Dzou i in. 1995; Casareo i in. 1996; Papanicolaou i in. 2000).

## Cedren i kuparen

$\alpha$ -Cedran – seskwiterpenoid pochodzący od cedrolu lub  $\alpha$ -cedrenu – oraz jego aromatyczny produkt kuparen są wskaźnikami rodzin cyprysowatych (*Cupressaceae*) i cypryśnikowatych (*Taxodiaceae*) (Lu, Kaplan 1992). Jedynie te dwie rodziny drzew iglastych mają zdolność syntezy ich prekursorów ( $\alpha$ -cedrolu i  $\alpha$ -cedrenu). Kuparen i  $\alpha$ -cedran są dość często spotykane w węglach brunatnych (rys. 3.6) (np.: Lu, Kaplan 1992; Wang 1993; Wang i in. 1994; Kalkreuth i in. 1998). Stwierdzono ich obecność także w niektórych ropach naftowych i skałach o kerogenie utworzonym z pierwotnej materii organicznej z udziałem tych dwóch rodzin drzew iglastych (Huang i in. 1992).

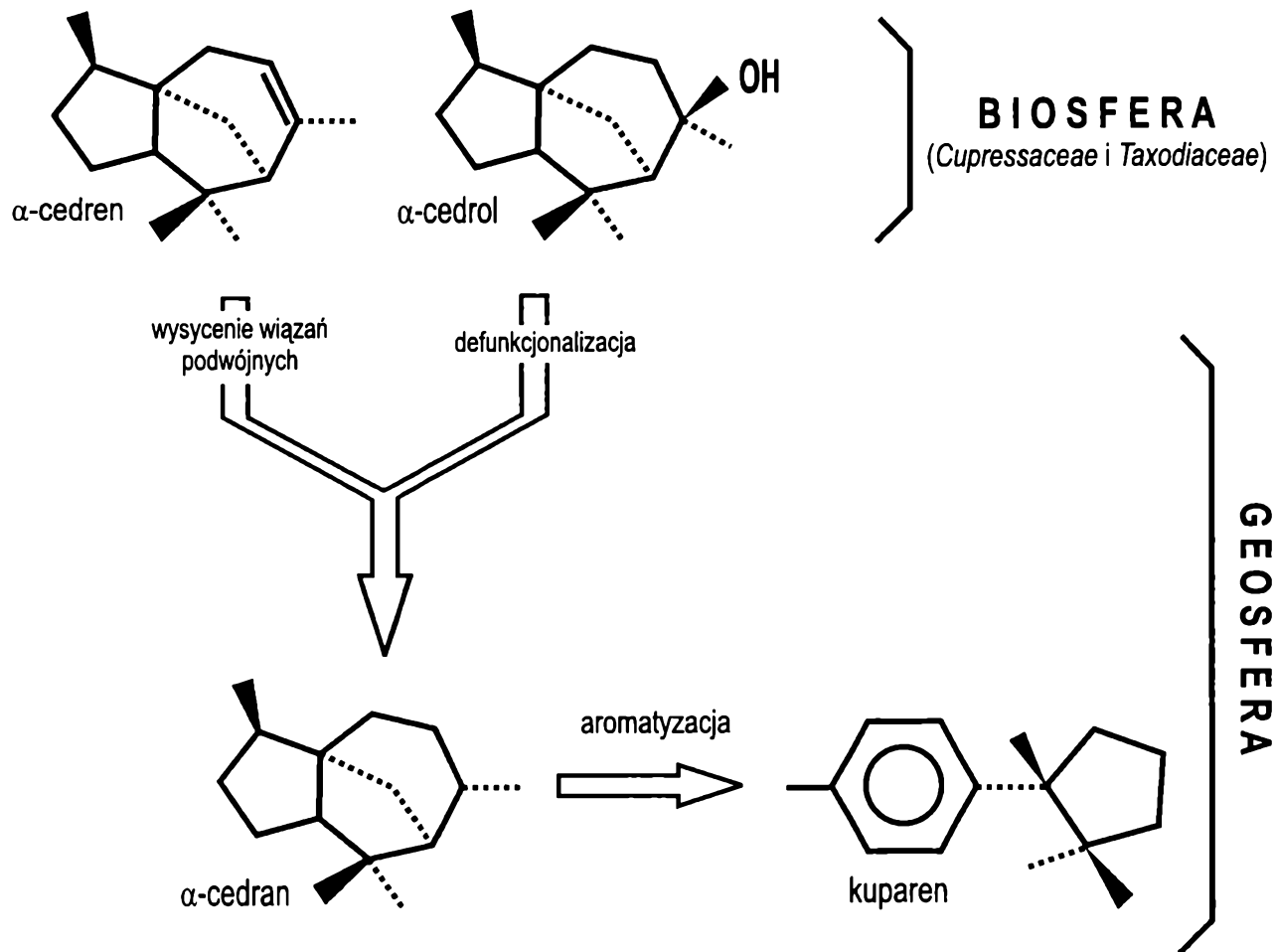
## Kadinany i produkty ich aromatyzacji

Produktami pochodzącymi z żywic są również kadinany, produkty rozpadu polimeru biochemicznego polikadinenu i przekształcenia kadinoli występujących we współczesnych naturalnych żywicach – damarach – będących wydzielinami drzew z rodzaju *Agatis* należącego do rodziny igławowców (*Araucariaceae*) oraz niektórych roślin okrytozalążkowych typowych dla lasów Malezji, a należących do rodzin osoczynowatych (*Burseraceae*) i dwuskrzydlicowatych (*Dipterocarpaceae*) (van Arssen i in. 1990; de Leeuw i in. 1991) (rys. 3.7). Związki te mogą być stosowane jako biomarkery jedynie w bardzo szerokim znaczeniu, gdyż ich prekursory występują często również w wielu innych rodzinach roślin (Otto, Simoneit 2001).

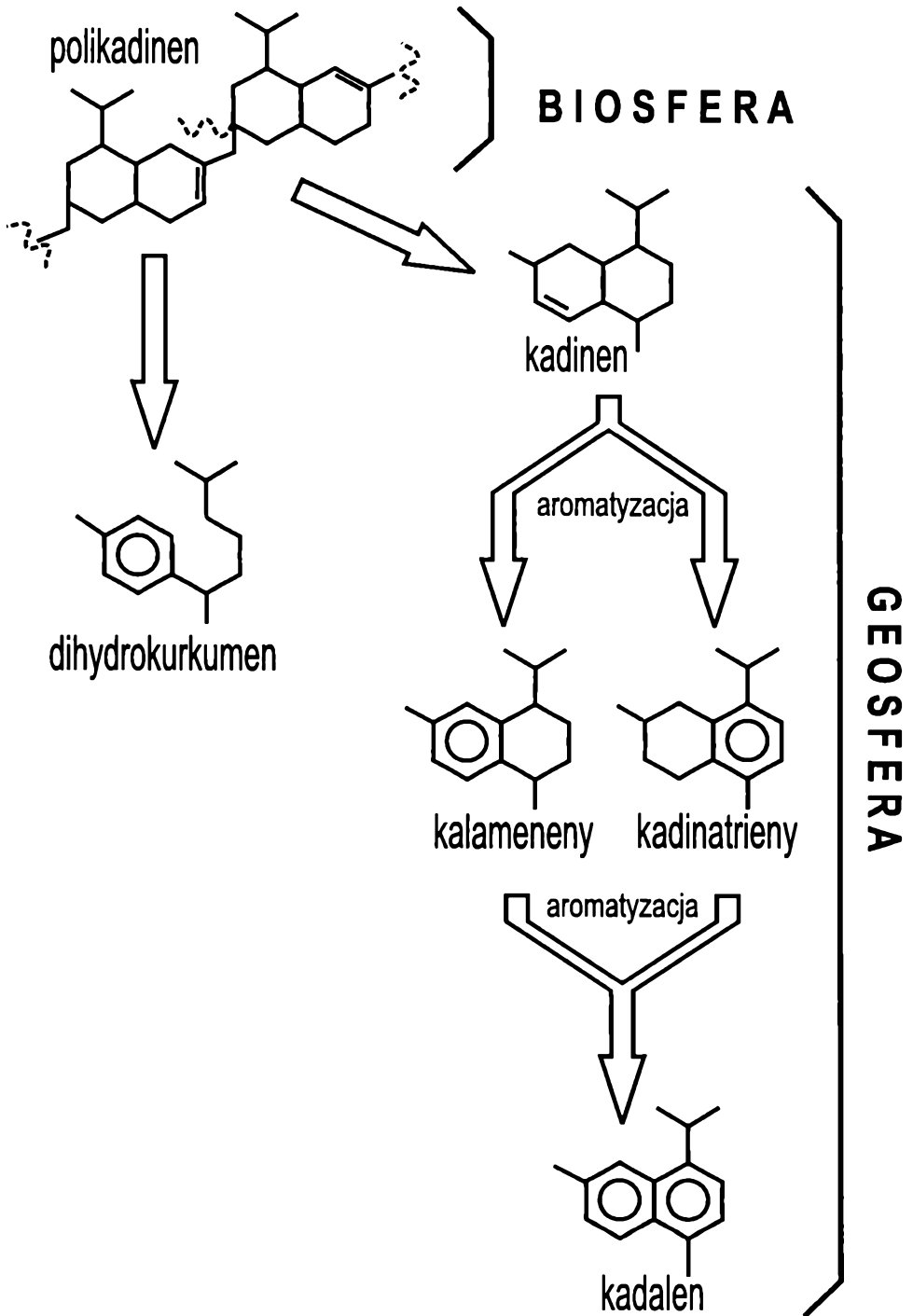
Bezpośrednimi produktami degradacji polikadinenu są izomery alifatycznych związków: kadinanu i bikadinanu, ale w węglach brunatnych znacznie częściej pojawiają się ich produkty częściowej aromatyzacji: kadinatrieny i kalameneny, oraz produkt ich pełnej aromatyzacji – kadalen (Wang 1993; Wang i in. 1994; Stankiewicz i in. 1996).

Dihydro-*ar*-kurkumen, pochodzący od bisabolenu, jest kolejnym związkiem należącym do tej mało specyficznej grupy biomarkerów (Ellis i in. 1995; Bastow i in. 1997; Bastow i in. 1998). Związki o ogólnej strukturze bisabolenu są powszechnie występującymi składnikami olejków eterycznych drewna i żywic roślin wyższych. Niektóre z nich zawierają pierścień benzenu, na przykład: turmeron, nuciferal czy *ar*-kurkumen (rys. 3.7). Wszystkie te związki mogą w wyniku przemian diagenetycznych przekształcać się w dihydro-*ar*-kurkumen, którego obecność w osadach jest interpretowana jako udział roślin naczyniowych w pierwotnym materiale organicznym (Ellis i in. 1995).

Pewne wątpliwości na temat zasadności przypisywania lądowego pochodzenia wszystkim związkom o strukturze kadinenu pojawiają się po lekturze pracy Elias i in. (1997), którzy stwierdzili obecność tych związków (tj.: kadalenu, kalmenenów, dihydro-*ar*-kurkumenu i innych) w materii organicznej glonów izolowanej laguny. Jak na razie kwestia ta nie została do końca rozstrzygnięta.



Rys. 3.6. Ewolucja  $\alpha$ -cedrenu i  $\alpha$ -cedrolu w geosferze (wg Lu, Kaplan 1992, zmodyfikowany)



Rys. 3.7. Procesy tworzenia się produktów polikadinen (skompilowany z van Aarsen i in. 1990; de Leeuw, Largeau 1993; Ellis i in. 1995)

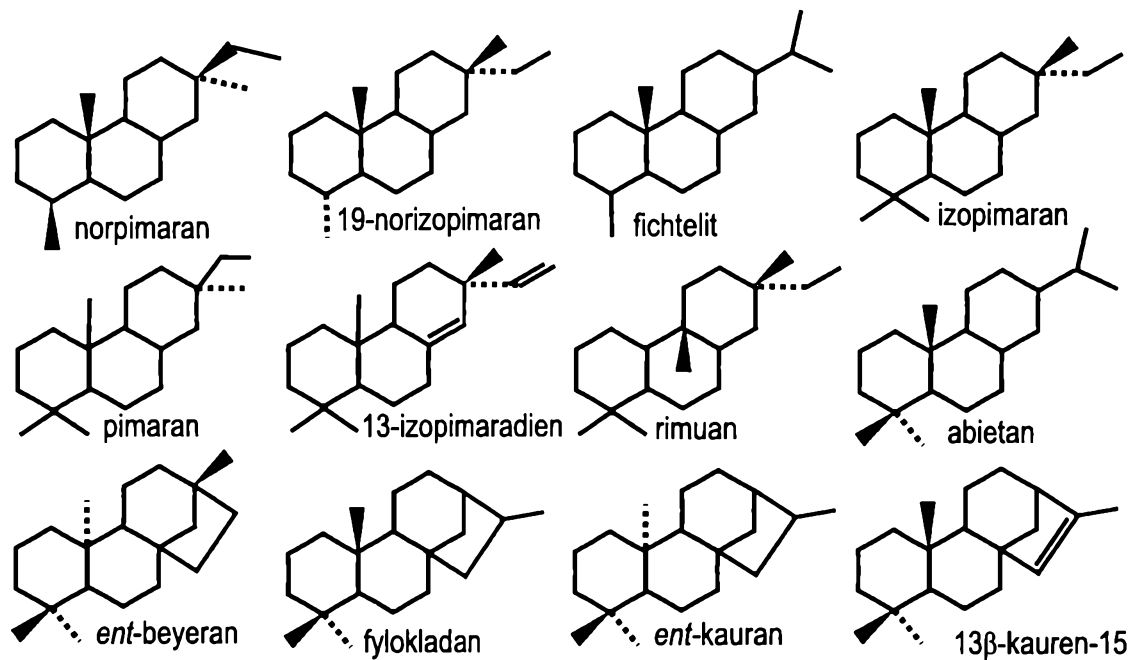
## Diterpenoidy

Diterpeny tri- i tetracykliczne ( $m/z = 123, 191$ ) oraz produkty ich aromatyzacji należą do związków najszerzej rozpowszechnionych w ekstraktach węgla brunatnych i kamiennych, a jednocześnie najbardziej wartościowych pod względem interpretacji geochemicznej. Ich prekursorzy stanowią związki diterpenoidowe nienasycone i/lub podstawione grupami hydroksylowymi bądź karboksylowymi, licznie występujące w żywicach roślin naczyniowych, szczególnie drzew iglastych. Substancje z tej grupy znaleziono również w ropach naftowych, wydzielonych przez kerogen utworzony z materii organicznej o znacznym udziale materiału pochodzącego z roślin naczyniowych (np.: Noble i in. 1985; Noble i in. 1986), a także w licznych węglach kamiennych (np.: Michaelis i in. 1990; Schultze, Michaelis 1990; Lu, Kaplan 1992; Disnar, Harouna 1994; Miranda i in. 1999; Ćmiel, Fabiańska 2003; Fabiańska i in. 2003; Fabiańska, Kruszewska 2003). Lista diterpenów tricyklicznych zidentyfikowanych w ekstraktach węgla brunatnych obejmuje związki o 18–20 atomach węgla, takie jak: norpimarane, norizopimarane, kasan, kleistan, labdan, rimuan, fichtelit, pimarane, izopimarane, abietane, podokarpane, dimetylopodokarpany oraz nienasycone związki diterpenoidowe o jednym lub większej liczbie wiązań podwójnych, np.: abietadien, abietatetraen, kaureny, izopimaradien (Hazai i in. 1989; del Rio i in. 1992; Wang 1993; Stefanova i in. 1995; Casareo i in. 1996; Sun i in. 1998; Miranda i in. 1999; Papanicolau i in. 2000; Bechtel i in. 2002; Otto, Simoneit 2001; Echinola i in. 2002; Otto i in. 2002; Otto i in. 2003). Struktury cząsteczkowe wybranych związków tej grupy przedstawia rys. 3.8.

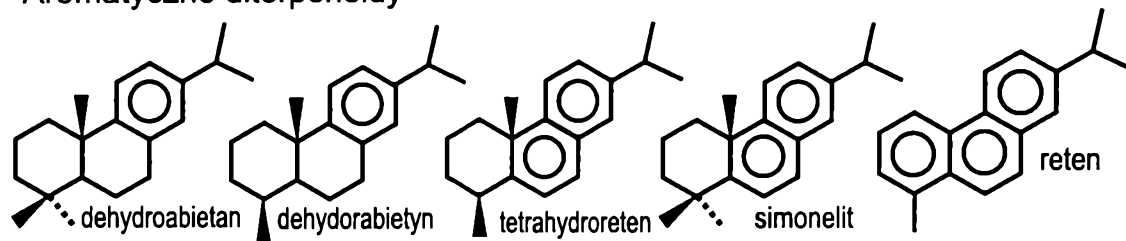
Wszystkie te związki służą jako identyfikatory udziału drzew iglastych w pierwotnej materii organicznej. Wysokie stężenia fichtelitu w materii organicznej, którym towarzyszą nasycone abietany i ewentualnie kwas abietanowy (jednak bez fenolowych pochodnych abietanów typowych dla rodziny cyprysowatych – *Cupressaceae*), uważa się za wskaźnik obecności rodziny sosnowatych (*Pinaceae*) w materii organicznej (Otto, Wilde 2001; Otto, Simoneit 2001).

Powszechnie znajdowane są tetracykliczne diterpeny – dwa izomery fylokladanu i dwa izomery kauranu, które do tej pory były uważane za wskaźniki dwóch rodzin drzew iglastych, odpowiednio: fylokladan rodziny zatrzałinowatych (*Podocarpaceae*) i kauran rodziny igławowców (*Araucariaceae*) (Noble i in. 1985; Noble i in. 1986). Niektórzy badacze jednak podważają ten pogląd, wskazując, że jest możliwe, iż ewolucyjni poprzednicy roślin iglastych byli zdolni do syntezy tych związków, skoro są one znajdowane w karbońskich węglach kamiennych (Michaelis i in. 1990; Schultze, Michaelis 1990; ten Haven i in. 1992; Fabiańska i in. 2003). Zasugerowano także, że niewielkie ilości diterpenów tetracyklicznych mogą się tworzyć na drodze geochemicznej z diterpenoidów tricyklicznych. Proponuje się zatem uznać fylokladan i kauran za wskaźniki udziału materii organicznej z drzew iglastych (lub ich ewolucyjnych przod-





### Aromatyczne diterpenoidy



Rys. 3.8. Struktury cząsteczkowe powszechnie występujących w przyrodzie diterpenoidów (za: Philp 1985; Killops, Killops 2004; Peters i in. 2005)

ków), z wykluczeniem rodziny sosnowatych (*Pinaceae*), która nie ma zdolności do ich syntezowania (Dehmer 1995; Papanicolaou i in. 2000; Otto, Simoneit 2002).

W przypadku niektórych węgli brunatnych fylokładan może stanowić nawet do 95% frakcji węglowodorów alifatycznych (Alexander i in. 1988; Hazai i in. 1989; del Rio i in. 1992). Oprócz nasyconych diterpenów tetracyklicznych, często występują ich nienasycone prekursory – kaureny i fylokładeny. *ent*-Beyeran, kolejny diterpen tetracykliczny, został zaproponowany jako wskaźnik odróżniający węgle kamienne serii limnicznych i paralicznych (Schultze, Michaelis 1990).

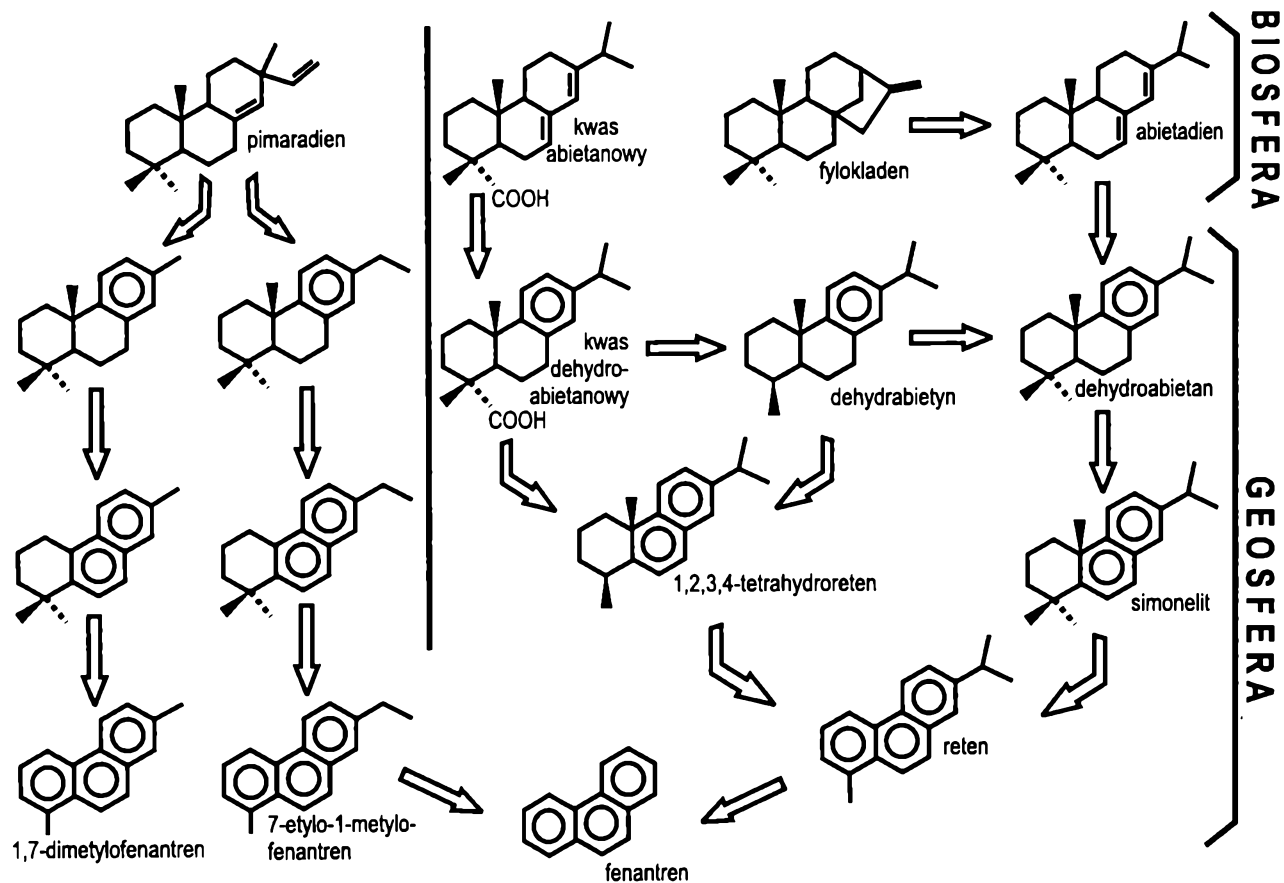
Produkty pełnej lub częściowej aromatyzacji diterpenoidów: norabietatrieny, tetrahydroreten, dehydroabietan, simonelit i reten, występujące w węglach kamiennych, brunatnych i kerogenie powstają prawdopodobnie na wczesnym etapie diagenety, w wyniku dehydrogenacji bakteryjnej (Dehmer 1995). Związki te są stosowane jako wskaźniki udziału materii organicznej wyższych roślin naczyniowych (z wysokim prawdopodobieństwem materii drzew iglastych), udziału rezytynu (żywic) w materii organicznej oraz w korelacjach węgiel – ropa naftowa w przypadku rop wydzielonych z węgli kamiennych (Wang, Simoneit 1990; Heppenheimer i in. 1992; Wang 1993; Kalkreuth i in. 1998; Fabiańska 2001b; Otto, Simoneit 2001).

Wskazywano również na prawdopodobny związek genetyczny kadalenu z „barkinitem” – macerałem złożonym z silnie fluoryzujących komórek peridermalnych (Sun i in. 2002). Rysunek 3.9 prezentuje proces aromatyzacji diterpenoidów.

## **Triterpeny tri-, tetra- i pentacykliczne**

Triterpeny tricykliczne odgrywają coraz większą rolę w geochemii organicznej. Wykazano, że wiele rop i bituminów zawiera serie tricyklicznych terpenów od  $C_{19}$  do  $C_{45}$ , wykrytych na chromatogramie jonowym  $m/z = 191$  (Gallegos 1971; Moldovan i in. 1985). Dominują w tej grupie związki zawierające od 19 do 26 atomów węgla w cząsteczce. Prawdopodobnym ich prekursorem jest  $C_{30}$  tricykloheksaprenol, tworzony w warunkach anaerobowych z heksaprenolu, często występującego składnika komórek. Obecność pochodzących od niego cyklicznych izoprenoidów stwierdzono w ropach morskiego, planktonicznego i bakteryjnego pochodzenia, natomiast brak ich w ropach o pochodzeniu lądowym (np. ropy australijskie). Zasadniczo triterpeny tricykliczne występują w ekstraktach węgli brunatnych w niskich stężeniach, a ich dystrybucja zawiera zarówno substancje pochodzenia bakteryjnego, jak i wywodzące się z roślin naczyniowych. Opisano wiele zastosowań tych związków w różnicowaniu źródła materii organicznej, również w zastosowaniu do materii organicznej pochodzącej z węgli brunatnych (np. Li i in. 2001).

Przypuszcza się, że triterpeny tetracykliczne ( $m/z = 191$ ) pochodzą ze zdegradowanych terpenów pentacyklicznych o strukturze cząsteczkowej typowej dla



Rys. 3.9. Uproszczony schemat ewolucji geochemicznej diterpenów o strukturze pimaranu, abietanu i fylkladanu: prekursorzy i produkty ich przeobrażenia w geosferze (wg Simoneit 1977; Alexander i in. 1986; Ellis 1994, zmodyfikowany)

hopanów. Stwierdzono obecność tych związków o 24–27 atomach węgla w części w ropach i bituminach różnego źródła. Wysłano także hipotezę o ich pochodzeniu od roślin lądowych (Peters i in. 2005).

## Hopanoidy

Triterpeny pentacykliczne o strukturze hopanoidu, których prekursorzy biochemiczne (m.in. bakteriohopantetrol) są uważane za związki syntezowane przez bakterie, występują w dość wysokich stężeniach we wszystkich rodzajach materii organicznej, niezależnie od jej pochodzenia biologicznego (Ourisson i in. 1979; Sinnighe Damste i in. 1995). Ich obecność wynika z powszechnych procesów bakteryjnej degradacji osadowej materii organicznej. Ewolucję geochemiczną hopanoidów przedstawia rys. 3.10, a struktury cząsteczkowe ich biochemicznych prekursorów ilustruje rys. 3.11.

Szerokie zastosowanie hopanów w ocenie dojrzałości termicznej jest związane ze stereometrią ich cząsteczek. Cząsteczka hopanoidu zawiera kilka centrów chiralnych, zatem możliwa jest ogromna liczba różnych diastereomerów (rys. 3.11). Jednakże w próbkach geologicznych centra chiralne przy atomach węgla 17, 21 i 22 są najistotniejsze. Dlatego też w geosferze można zaobserwować trzy typy diastereomerów hopanów:

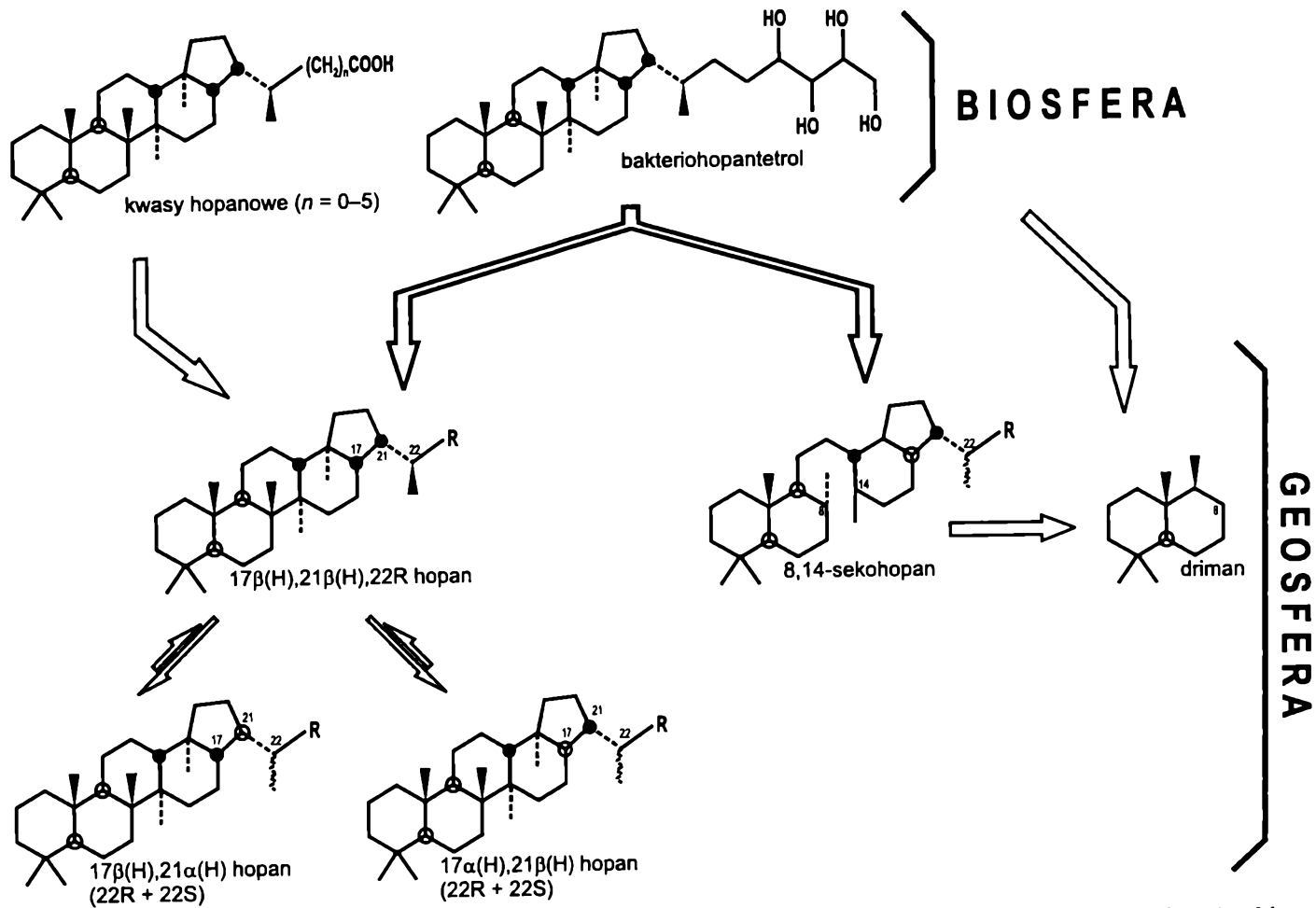
- $\beta\beta$       17 $\beta$ (H), 21 $\beta$ (H) – diastereomer pochodzenia biochemicznego
- $\beta\alpha$       17 $\beta$ (H), 21 $\alpha$ (H) – diastereomer pochodzenia geochemicznego
- $\alpha\beta$       17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H) – diastereomer pochodzenia geochemicznego.

Diastereomer 17 $\alpha$ (H), 21 $\alpha$ (H) jest tak chemicznie niestabilny, że nie znajduje się go w osadach.

Homologiczną serię diastereomerów typu  $\beta\alpha$  bardziej poprawnie chemicznie nazywa się moretanami, ale w praktyce geochemicznej nazwy „hopan” używa się w stosunku do wszystkich typów izomerów hopanoidów. Hopany o 31 i większej liczbie atomów węgla mają kolejne ważne centrum chiralne przy atomie C-22, a zatem możliwe jest istnienie diastereomerów typu R i S.

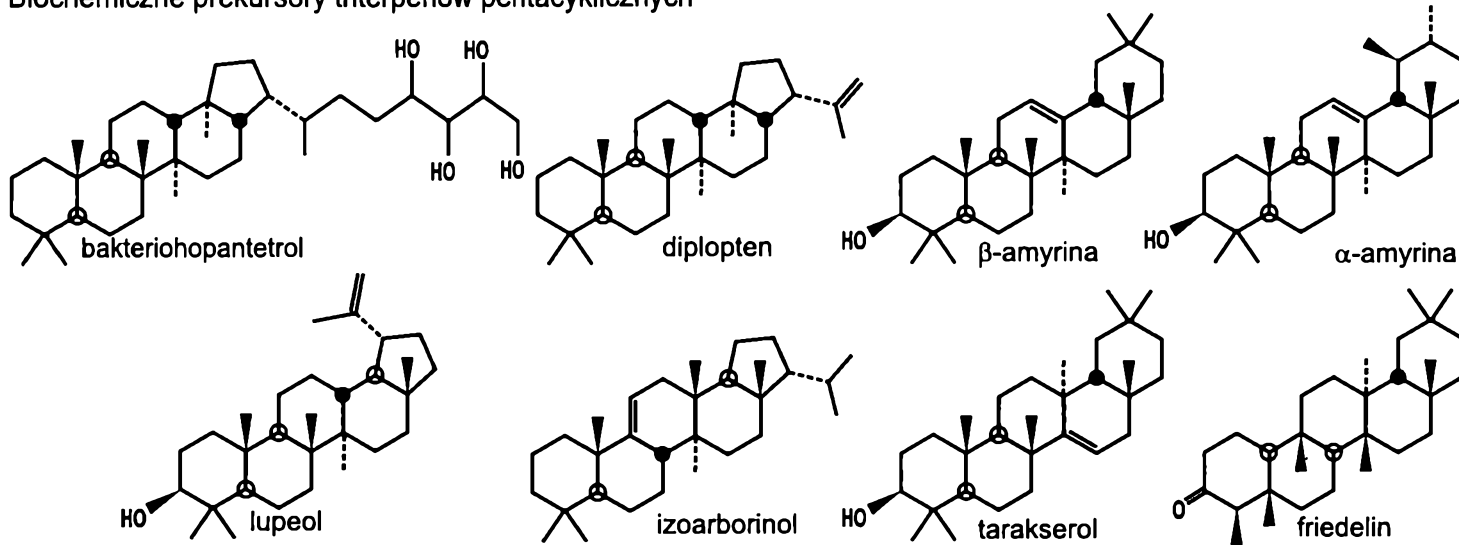
W typowej dystrybucji w ekstraktach węgla brunatnych dominuje diastereomer 22R 17 $\alpha$ (H), 21 $\beta$ (H)-29-homohopanu (w skrócie: C<sub>31</sub> $\alpha\beta$  22R), występujący w tak wysokich stężeniach, że często można zobaczyć jego pik na całkowitym chromatogramie jonowym (TIC – *Total Ion Chromatogram*). Pozostałe diastereomery  $\alpha\beta$  występują w niskich stężeniach, natomiast można zauważyć moretany, diastereomery  $\beta\beta$  i nienasycone hopeny (przykłady typowych dystrybucji triterpenów pentacyklicznych podali: Fowler i in. 1991; Kvenvolden i in. 1991; Lu, Kaplan 1992; del Rio i in. 1992; Ming i in. 1994; Petersen, Nielsen 1995; Stefanova i in. 1995; Bechtel i in. 2002).

Pomimo pochodzenia bakteryjnego, obecność hopanów, poza wykazaniem udziału bakterii w depozycji materii organicznej, nie wnosi wiele informacji na temat typu pierwotnej materii organicznej. W badaniach ropy naftowej używany jest stosunek diastereomerów  $\alpha\beta/\beta\alpha$  dla hopanu C<sub>30</sub>, którego wartości mniejsze

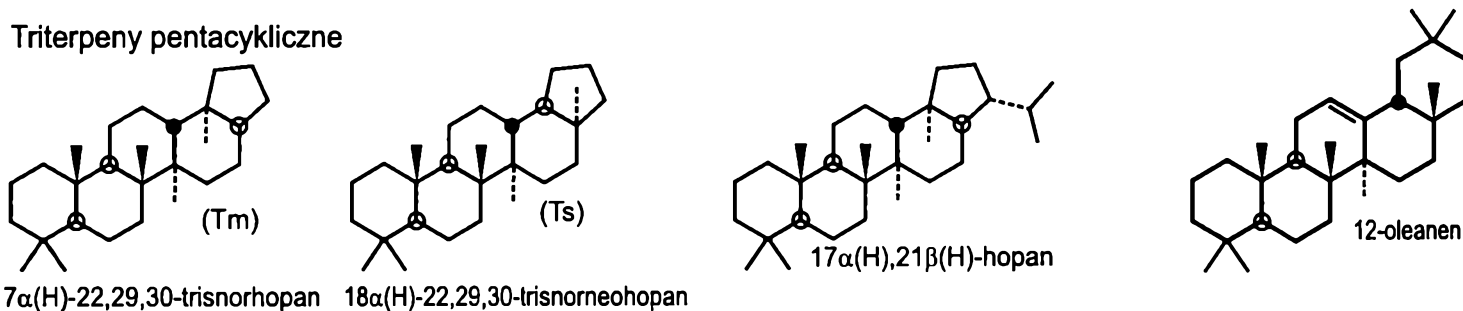


Rys. 3.10. Schemat przeobrażeń bakteriohopantetrolu i kwasów hopanowych prowadzących do powstania hopanów w geosferze (wg Mackenzie 1984; Ourisson i in. 1979; Killips, Killips 2004)

## Biochemiczne prekursory triterpenów pentacyklicznych



## Triterpeny pentacykliczne



Rys. 3.11. Struktury cząsteczkowe biochemicznych prekursorów triterpenów pentacyklicznych oraz wybranych triterpenów pentacyklicznych (wg Requejo 1992; Killops, Killops 2004; Peters i in. 2005)

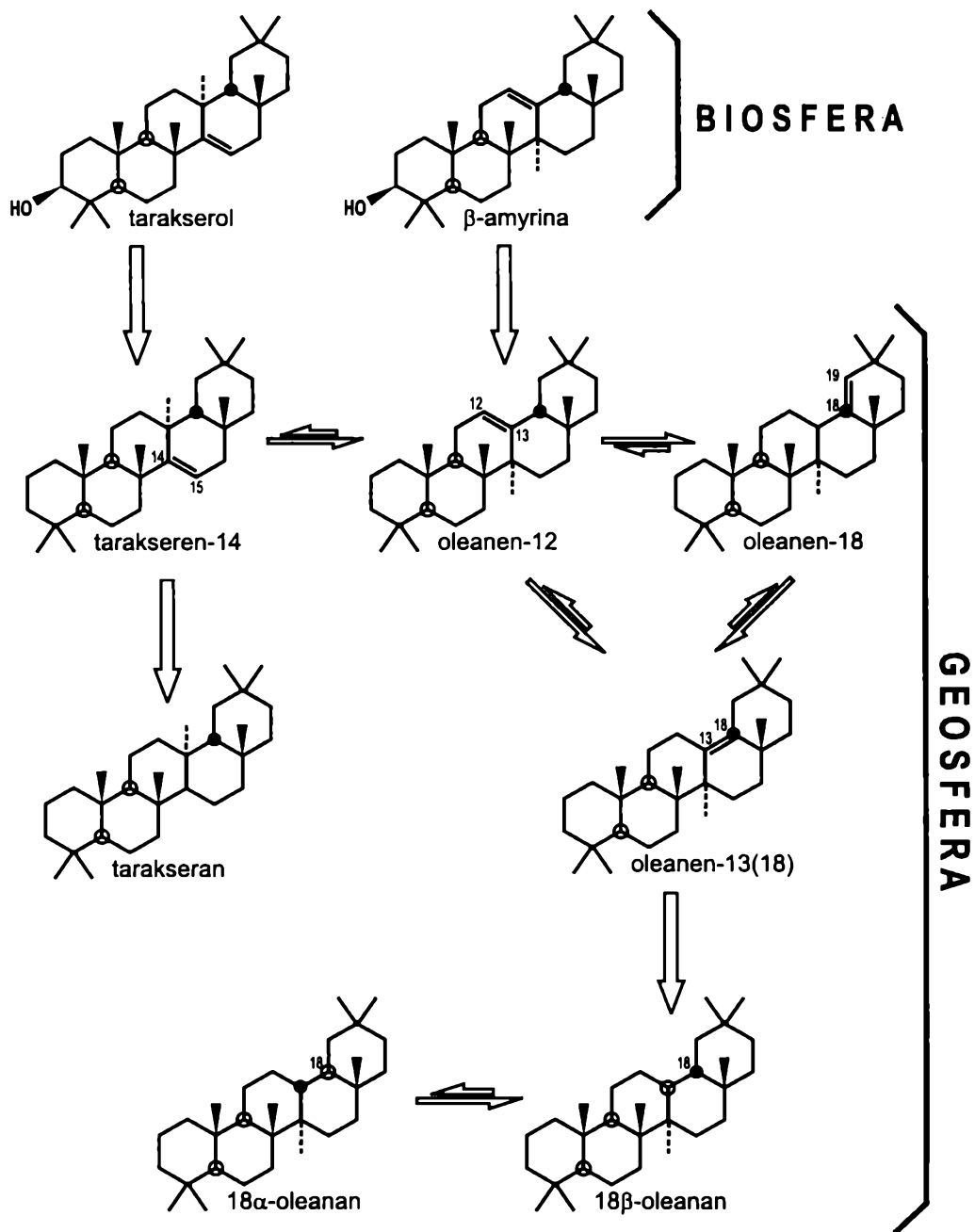
od 0,5 wskazują na udział pierwotnej materii pochodzącej z roślin naczyniowych w kerogenie (Peters i in. 2005). Dystrybucja hopanów  $C_{27}$ - $C_{28}$ - $C_{29}$  lub  $C_{29}$ - $C_{30}$ - $C_{31}$  przedstawiana na diagramie trójkątnym jest stosowana w różnicowaniu specyficznych warunków panujących w osadzie lub w czasie wczesnej diagenety, w wykazywaniu zmian w dystrybucji hopanów spowodowanych przeobrażeniami termicznymi, a także do znajdowania korelacji kerogen-ropa naftowa. Do tej pory mechanizmy takiego różnicowania dystrybucji hopanoidów nie są w pełni wyjaśnione (Fowler i in. 1991; Stout 1994; Norgate i in. 1999).

Aromatyczne hopanoidy (monoaromatyzowane w pierścieniu D) są, w przeciwieństwie do aromatycznych steroidów, rzadko stosowane w praktyce geochemicznej. Prawdopodobnie tworzą się w reakcji bakteriohopanu, katalizowanej matrycą mineralną w czasie wczesnej diagenety w środowisku węglanowym (Hussler i in. 1984). W węglach kamiennych i brunatnych nie występują w znaczących ilościach, z wyjątkiem niektórych polskich węgla kamiennych (Kotarba, Clayton 2003) i węgla brazylijskich z dolnego permu (Miranda i in. 1999).

### **Oleanany, lupany, ursany i ich pochodne**

Rośliny okrytozalążkowe pozostawiły swój ślad w osadach w postaci związków będących diagenetycznymi pochodnymi  $\beta$ -amyryny,  $\alpha$ -amyryny, fridelinu i lupeolu (rys. 3.11). Z przeobrażenia  $\beta$ -amyryny pochodzą ważne biomarkery stosowane jako indykatory źródła biologicznego materii organicznej, jak oleanany, związki o strukturze  $\alpha$ -amyryny tworzą ursany, natomiast z lupeolu powstają lupany (wszystkie z roślin wyższych), również należące do grupy pentacyklicznych triterpenów. Triterpeny te powszechnie występują w różnego pochodzenia materii organicznej młodszej niż dolna kreda – ropach naftowych, kerogenie, węglach kamiennych i brunatnych (np. Ekweozor, Udo 1988; Wang, Simoneit 1990; Fowler i in. 1991; ten Haven i in. 1993; Moldowan i in. 1994; Pointsoot i in. 1995; Stefanowa i in. 1995; Nytoft i in. 2002).

Pierwszym dokładnie zbadanym związkiem tej grupy był oleanan ( $C_{30}$ ), który tworzy dwa diastereomery –  $18\alpha(H)$ - i  $18\beta(H)$ -oleanan (Ekweozor, Udo 1988; ten Haven, Rullkotter 1989; Moldowan i in. 1994). Wzajemne stężenia tych diastereomerów zależą od stopnia uwęglenia materii organicznej, co znalazło zastosowanie jako wskaźnik dojrzałości termicznej (Riva i in. 1988). Oleanan jest stosowany także jako wskaźnik korelacyjny rop naftowych i wskaźnik wieku materii organicznej młodszej od górnej kredy (Peters i in. 2005). Chociaż ostatecznym alifatycznym produktem przeobrażenia  $\beta$ -amyryny, który tworzy się w osadzie po wysyceniu wiązań podwójnych, jest oleanan, w ekstraktach węgla brunatnych równie często spotyka się nienasycone oleaneny lub ketony oleananów (Kalkreuth i in. 1998; Norgate i in. 1999; Bechtel i in. 2002). Oleanenom na ogół towarzyszą też inne nienasycone pentacykliczne triterpenoidy tej grupy, np. ursen-12 i tarakseren-14 (ten Haven, Rullkotter 1989; Nytoft i in. 2002). Ewolucję geochemiczną produktów  $\beta$ -amyryny prezentuje rys. 3.12.



Rys. 3.12. Ewolucja produktów  $\beta$ -amyryny i tarakserolu w osadach (wg Killops, Killops 2004)



Występowanie lupanów ( $C_{30}$ ) w materii organicznej jest o wiele słabiej rozpoznane niż występowanie w niej oleananów, przede wszystkim ze względu na korelację tego związku z oleananem w przypadku standardowo stosowanych kolumn niepolarnych i o niskiej polarności oraz znaczne podobieństwo widm lupanu i oleananu (Wang, Simoneit 1990; Stefanowa i in. 1995; Nytoft i in. 2002). Wykazano, że w wielu wypadkach związek identyfikowany jako oleanan był lupanem lub mieszaniną oleananu i lupanu, o czym świadczy obecność jonu 369, charakterystycznego zarówno dla lupanu, jak i hopenów. Przypuszcza się, że w obecności minerałów ilastych może zachodzić izomeryzacja prekursorów lupanu do oleananu, zatem zaproponowano, by wysokimi wartościami stosunku lupanu do sumy lupanów i oleananów posłużyć się jako wskaźnikiem niskiej zawartości minerałów ilastych w badaniach pochodzenia ropy naftowej (ten Haven, Rullkotter 1989; Nytoft i in. 2002).

Próby zastosowania powyższych związków w chemotaksonomii roślin okrytozalążkowych jak dotąd nie przyniosły sukcesu, gdyż większość tych roślin zawiera w znacznych ilościach zarówno  $\beta$ -amyrinę, jak i  $\alpha$ -amyrinę (Noble i in. 1991; Murray i in. 1997; Bechtel i in. 2002).

## Gamaceran

Gamaceran jest pentacyklicznym triterpenem ( $C_{30}$ ), którego prekursor – tetrahymanol – w błonie komórkowej organizmów niektórych *Protozoa* odgrywa tę samą rolę biochemiczną, jaką w organizmach wyższych odgrywają sterole. Związek ten pojawia się w materii organicznej osadzającej się w środowiskach o wysokim zasoleniu lub środowiskach węglanowych (Ourisson i in. 1979; ten Haven i in. 1988; Peters i in. 2005). Początkowo uważano, że występowanie tego związku w geosferze jest dość ograniczone (Volkman 1988). Jednak ostatnio jego obecność stwierdzono w niektórych węglach kamiennych i brunatnych, co może wskazywać na znacznie powszechniejsze występowanie organizmów syntezujących go niż sądzono do tej pory (Stefanowa i in. 1995; Mostafa, Younes 2001; Kotarba, Clayton 2003).

Związki z grupy tetraterpenów i politerpenów mają o wiele mniejsze znaczenie w geochemii organicznej. Ich obecność w ropach i kerogenie jest zwykle interpretowana jako wskaźnik udziału organizmów termofilicznych w tworzeniu się materii organicznej (w tym *Archaeobacteria*) oraz wskaźnik środowisk o wysokich wartościach pH.

## Steroidy

Sterany, diagenetyczne pochodne szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie steroli, są związkami bardzo często stosowanymi w praktyce geochemicznej

w analizie bituminów i rop naftowych. Choć są klasyfikowane jako terpenoidy, budowa ich cząsteczek nie wykazuje ani jednego kompletnego meru izoprenowego. Ich powstawanie w osadzie zachodzi na drodze wysycania wiązań podwójnych i utraty grup hydroksylowych (rys. 3.13). Transformacja ta jest wyjątkowo złożonym procesem, przebiegającym w kilkunastu reakcjach pośrednich (MacKenzie i in. 1982; Grantham 1986b; Peakman i in. 1989; Waples, Machihara 1991).

We współczesnych osadach obserwuje się występowanie złożonych mieszanin steroli różniących się położeniem wiązań podwójnych, położeniem łańcuchów bocznych itp., ale w warunkach diagenety większość tych strukturalnych odmian zanika i materiał bardziej przeobrażony zawiera steroidy o znacznie uproszczonej strukturze i łatwiejszej do rozpoznania dystrybucji (rys. 3.14). Najczęściej spotyka się serie steranów o 26–30 atomach węgla w cząsteczce, z których dominującymi są sterany  $C_{27}$  (cholestany),  $C_{28}$  (ergostany),  $C_{29}$  (stigmastany). Osady współczesne o materii organicznej termicznie nieprzeobrażonej mogą także zawierać stereny (zwykle steren-4 i steren-5) (jon  $m/z = 215$ ) oraz inne produkty przejściowe ewolucji steroli, których obecność jest wskaźnikiem bardzo wczesnego etapu diagenety.

Podobnie jak w przypadku hopanoidów, struktura cząsteczki steroidu zawiera kilka centrów chiralnych, dając teoretycznie możliwość tworzenia się wielu diastereomerów, ale najistotniejsze geochemicznie są centra chiralne znajdujące się przy atomach węgla nr 5, 14, 17, będących w systemie pierścieni, oraz atom nr 20 znajdujący się w bocznym alifatycznym łańcuchu cząsteczki. Na podstawie centrów chiralnych obecnych w systemie pierścieni można rozważyć istnienie trzech diastereomerów:

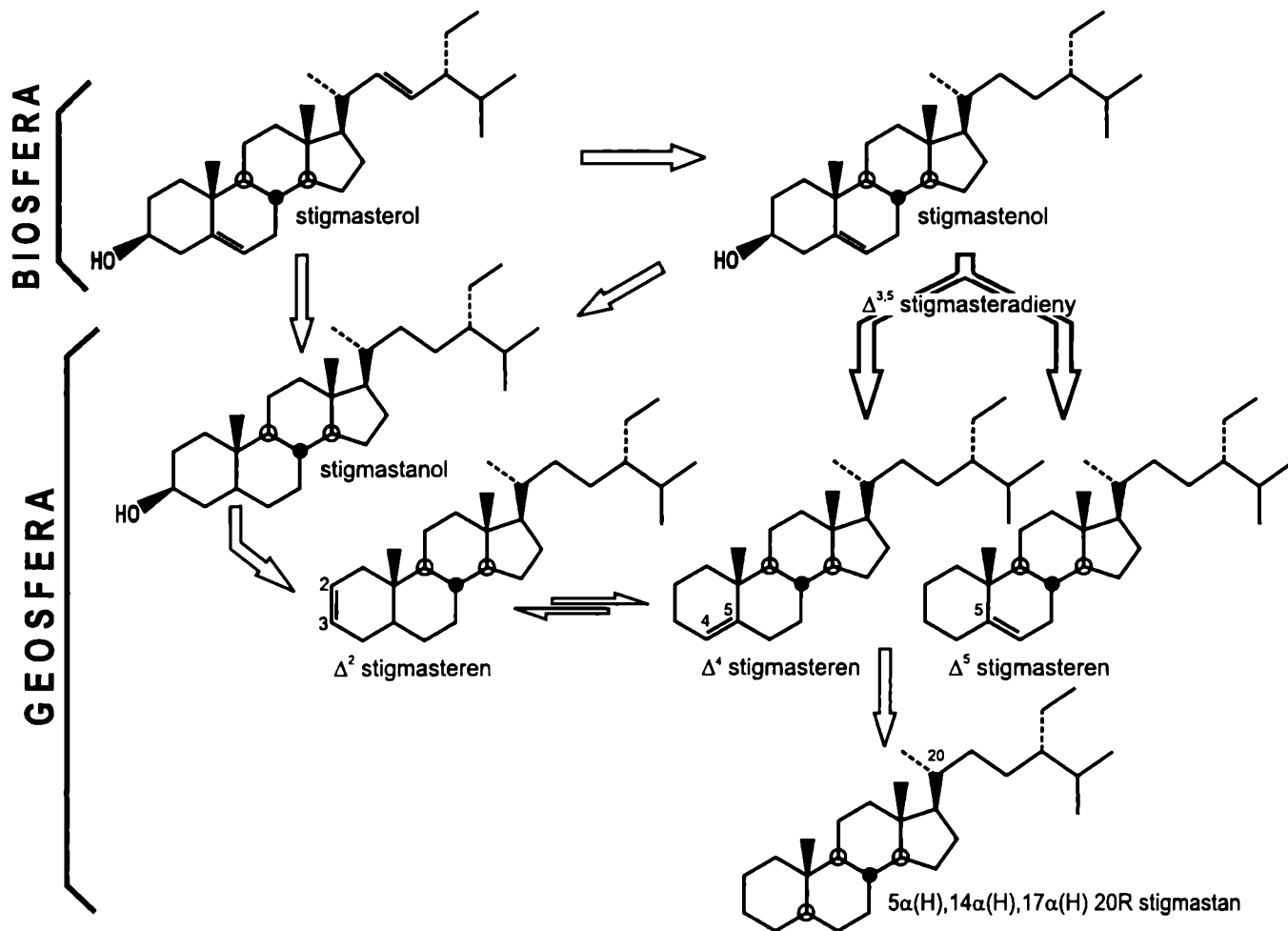
$\alpha\alpha$      $5\alpha(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$

$\beta\alpha$      $5\beta(H)$ ,  $14\alpha(H)$ ,  $17\alpha(H)$

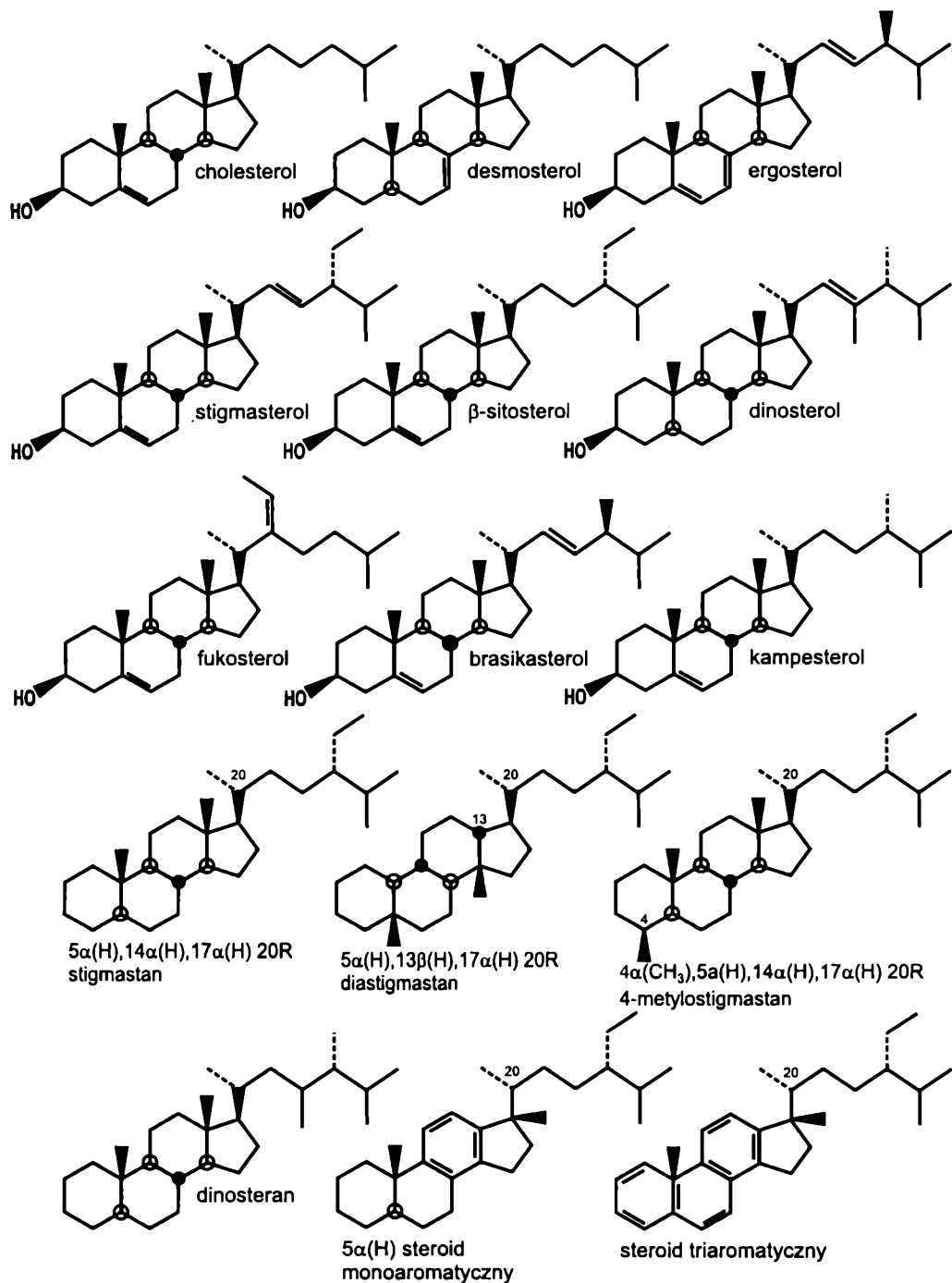
$\alpha\beta\beta$      $5\alpha(H)$ ,  $14\beta(H)$ ,  $17\beta(H)$

Natomiast centrum chiralne przy łańcuchu bocznym pozwala na powstanie dwóch diastereomerów: 20R i 20S, praktycznie zauważalnych w przypadku konfiguracji  $\alpha\alpha$  i  $\alpha\beta\beta$  w próbkach o wystarczającej dojrzałości termicznej. Widma masowe steranów cechuje intensywny jon fragmentacyjny  $m/z = 217$ , używany do konstrukcji ich chromatogramów jonowych. Sterany typu  $\alpha\beta\beta$  są również wykrywane na chromatogramie jonowym  $m/z = 218$  (fragmentacyjny jon charakterystyczny).

Sterany oraz diasterany i aromatyczne steroidy będące produktami ich przeobrażenia, a czasem także sterole, są grupą związków, które często w badaniach ropy naftowej i ekstraktów materii organicznej stosuje się do oceny biologicznego pochodzenia. Powszechnie używanym wskaźnikiem wskazującym źródło biologiczne materii organicznej jest stosunek steranów  $C_{27}$  do  $C_{29}$ , liczony dla izomerów  $\alpha\beta\beta$  lub  $\alpha\alpha$ . Ogólnie dominacja steranów  $C_{27}$  wskazuje na morskie pochodzenie materii organicznej, dominacja steranów  $C_{29}$  zaś na udział materii organicznej wyższych roślin naczyniowych (lądowych). Porównanie stężeń steroidów o 27, 28 i 29 atomach węgla w cząsteczce na diagramie trójkątnym



Rys. 3.13. Uproszczony schemat ewolucji geochemicznej steroidów na przykładzie stigmasterolu (skompilowany wg Mackenzie i in. 1982; Peakman i in. 1989; Waples, Machihara 1991)

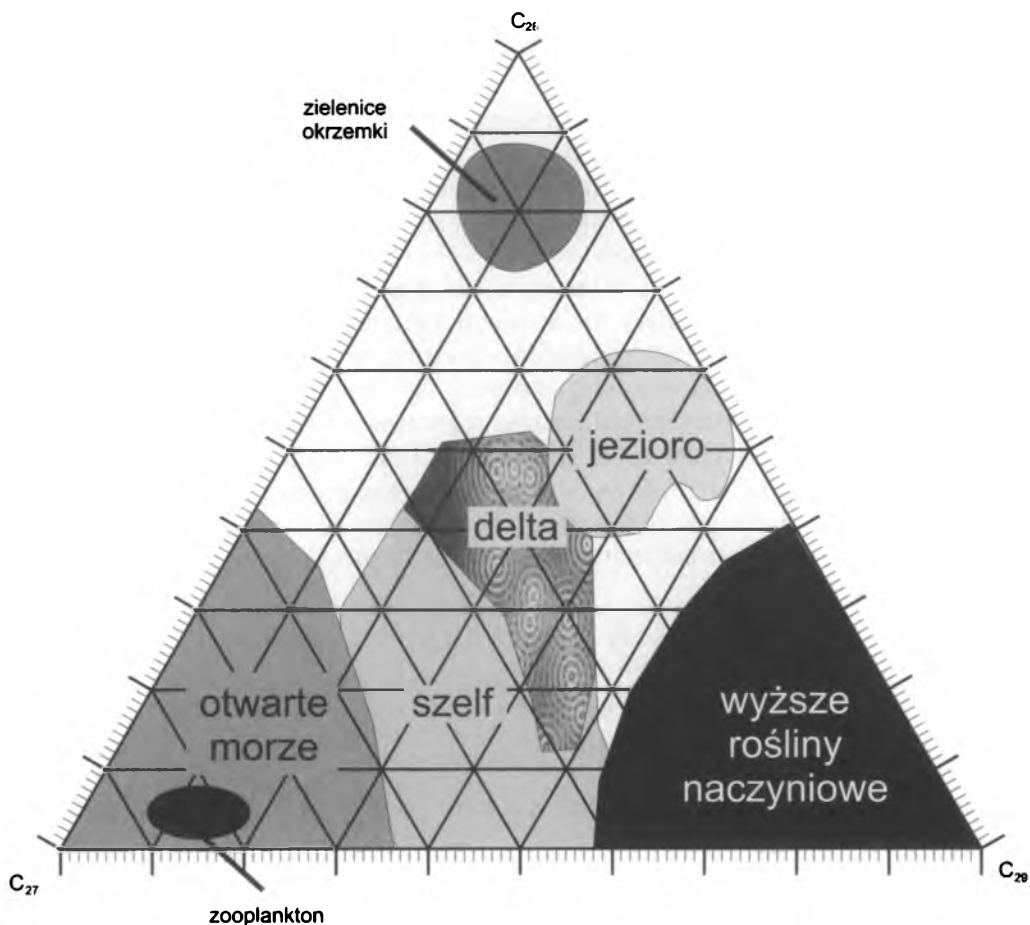


Rys. 3.14. Struktury cząsteczkowe głównych steroidów spotykanych w biosferze oraz steranów będących ich geochemicznymi produktami (wg Killips, Killips 2004; Peters i in. 2005)

W.-Y. Huang a i W.G. Meinscheina (1979) zasadniczo pozwala rozróżnić źródło oraz środowisko depozycji materii organicznej (rys. 3.15). Wykazano jednak, że diagram taki jest znacznym uproszczeniem. Opisano tak wiele wyjątków, że nie może być on traktowany jako absolutne rozstrzygnięcie problemu pochodzenia biologicznego danej substancji organicznej. Na przykład wysokie stężenia steroidów C<sub>29</sub> stwierdzono we współczesnych osadach jeziornych Antarktydy, gdzie brak jest jakiegokolwiek materii organicznej pochodzącej z roślin wyższych, jak też w kulturach okrzemek czy też w bituminach i ropach wydzielonych *in situ* ze skał prekambryjskich (Mc Kirdy i in. 1983; Grantham 1986a; Volkman 1986; Fowler, Douglas 1987; Volkman 1988). Pomimo zastrzeżeń odnośnie do dokładności tego diagramu, jest on w wielu przypadkach użyteczny. Zasadniczo, jeżeli wysokie stężenie steranu C<sub>29</sub> łączy się z występowaniem w materii organicznej *n*-alkanów o długich łańcuchach z przewagą związków o nieparzystej liczbie atomów węgla w łańcuchu, to można wysunąć hipotezę o znacznym udziale materii z wyższych roślin lądowych.

W ekstraktach węgla brunatnych sterany występują najczęściej w bardzo niskich stężeniach, a często brak ich zupełnie. Wynika to głównie z niskiego stopnia przeobrażenia materii organicznej; większość steroidów na tym etapie występuje jeszcze jako związki funkcyjne lub jako nienasycone stereny. Najczęściej dopiero ogrzewanie, będące symulacją naturalnego geochemicznego przeobrażenia materii organicznej, prowadzi do utworzenia się typowej dystrybucji steranów (Lu, Kaplan 1992). Stosunek zawartości hopanów do steranów często służy jako miara względnego udziału organizmów eukariotycznych do prokariotycznych w tworzeniu materii organicznej. Jednak na przykładzie węgla kamiennych wykazano, że stosunek ten jest zależny również od stopnia uwęglenia (Norgate i in. 1999). W ekstraktach wielu węgla kamiennych, pomimo wyższego stopnia uwęglenia, sterany nie występują, co jak na razie nie załaziło wiarygodnego wyjaśnienia.

Inną odmianą steroidów są 4-metylosterany szeroko rozpowszechnione w osadach i ropach naftowych o grupie metylowej przy atomie węgla nr 4. Związki te występują jako dwa izomery: 4 $\alpha$ (Me) i 4 $\beta$ (Me) (*m/z* = 253 i 231), i są o wiele rzadziej stosowane w geochemii niż sterany regularne, choć w ostatnich latach ich zastosowanie się rozszerza. Ich wysokie stężenia stwierdzono w niektórych skałach pochodzenia jeziornego i brakicznego, na przykład w Chinach (Jiamo i in. 1990). Sterany metylowane w pierścieniu A są obecne w zróżnicowanych typach materii organicznej. Najczęściej spotykane są metylosterany C<sub>28</sub>, choć również często występują metylosterany C<sub>30</sub> i C<sub>31</sub>. Metylacja pierścienia zachodzi w położeniu 2-, 3- i 4-, z tym, że izomery metylowane w pozycji 3- i 4- występują najczęściej. Specyficznym wskaźnikiem źródła – metylosteranem – jest dinosteran pochodzący od dinosterolu (4 $\alpha$ ,23,24-trimetylo-5 $\alpha$ -cholest-22E-en-3 $\beta$ -olu), biomarker wskazujący na wystąpienie dinoflagelatów w materii organicznej o strukturze 23,24-dimetylo-4-metylo-steranu C<sub>30</sub>. Dystrybucja metylosteranów jest analogiczna do dystrybucji steranów regularnych. Jako steroidy prawdopodobnie pochodzące z okrzemek wskazano 24-norsterany i 24-metylo-27-norsterany (Köster i in. 1998).



Rys. 3.15. Diagram trójkątny dystrybucji steroidów w zależności od środowiska depozycji materii organicznej (wg Huang, Meinschein 1979; Grantham, Wakefield 1988; Hunt 1996)

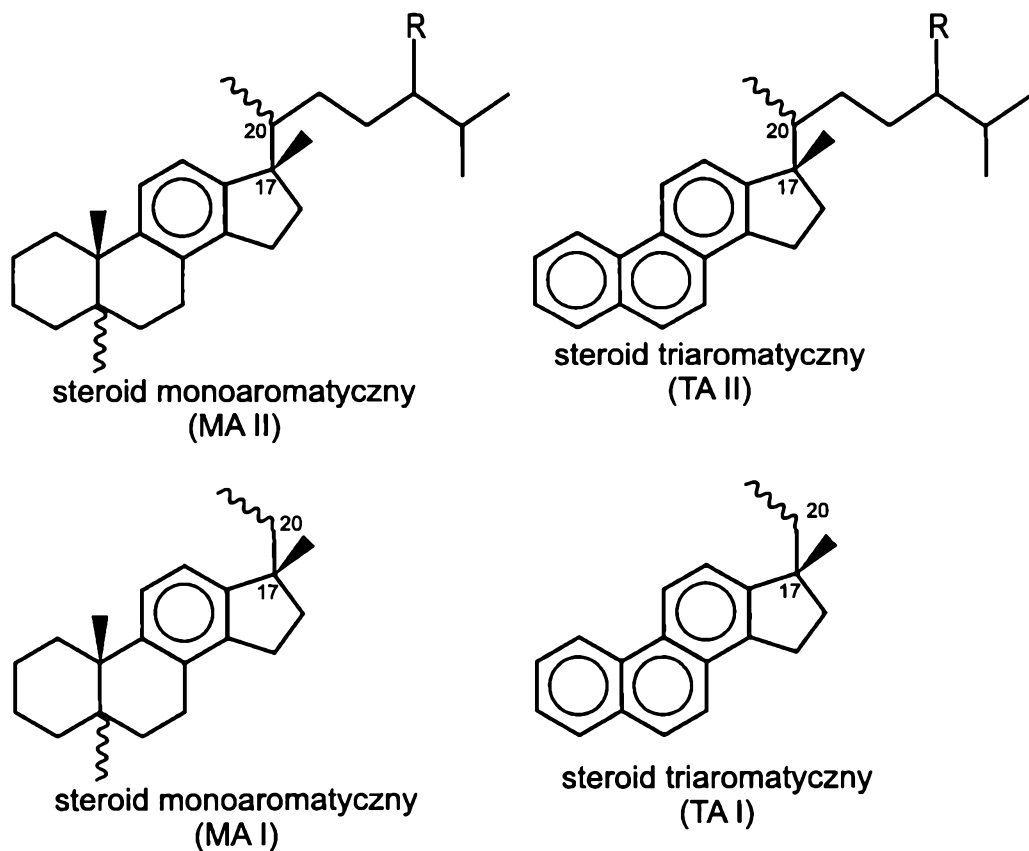
## Diasterany

Diasterany ( $m/z = 259$ ) to kolejna grupa steroidów. Są produktem reakcji wewnętrznej izomeryzacji steranów regularnych, zachodzącej na etapie diagenety i katalizowanej przez kwasowe centra aktywne minerałów ilastych; stąd związek pomiędzy ich zawartością a litologią próbki, a także stopniem uwęglania (Peters i in. 2005). Obecność diasteranów w materii organicznej sugeruje występowanie minerałów ilastych, dlatego też stosunek diasteranów do steranów regularnych służy do różnicowania pochodzenia ropy naftowej z materii organicznej ze skał węglanowych i niewęglanowych. W badaniach węgla kamiennych i brunatnych związki te mają niewielkie znaczenie.

Struktury cząsteczkowe steranów, metylosteranów i diasteranów przedstawia rys. 3.14.

## Aromatyczne steroidy

W materii organicznej o wyższym stopniu przeobrażenia stwierdzono występowanie aromatycznych steroidów o zróżnicowanych strukturach. Z geochemicznego punktu widzenia za najistotniejsze uznać należy steroidy aromatyzowane w pierścieniu C (steroidy monoaromatyczne) i steroidy aromatyzowane w pierścieniach A, B i C (steroidy triaromatyczne) (rys. 3.16). Dystrybucja monoaromatycznych steroidów w skałach syliklastycznych może być bardzo zróżnicowana, obejmując cztery stereoizomery dla każdego steranu od  $C_{27}$  do  $C_{29}$ . Oprócz tego występują serie aromatycznych steroidów o strukturze cząsteczkowej typu dia-, znajdujące często w skałach niewęglanowych. Steroidy triaromatyczne występują w przynajmniej dwóch seriach związków: regularnej ( $m/z = 245$ ) oraz demetylowanej ( $m/z = 231$ ). Związki te ze względu na brak izomerów w położeniu C-5 i brak struktur typu diasteroidowych mają dystrybucję prostszą niż steroidy monoaromatyczne. Jedyna możliwa izomeryzacja występuje w pozycji C-20 (izomery R lub S) dla steroidów triaromatycznych o 26–28 atomach węgla w cząsteczce.



Rys. 3.16. Struktury cząsteczkowe steroidów mono- i triaromatycznych (wg Peters i in. 2005)

Zasadniczo aromatyczne steroidy są stosowane w ocenie stopnia przeobrażenia, lecz czasami korzysta się z nich jako ze wskaźników źródła i środowiska. Porównanie diagramów Huanga–Menscheina dla steranów i monoaromatycznych steroidów pozwala na pełniejsze określenie korelacji.

### 3.1.2. Węglowodory aromatyczne jako biomarkery źródła i środowiska

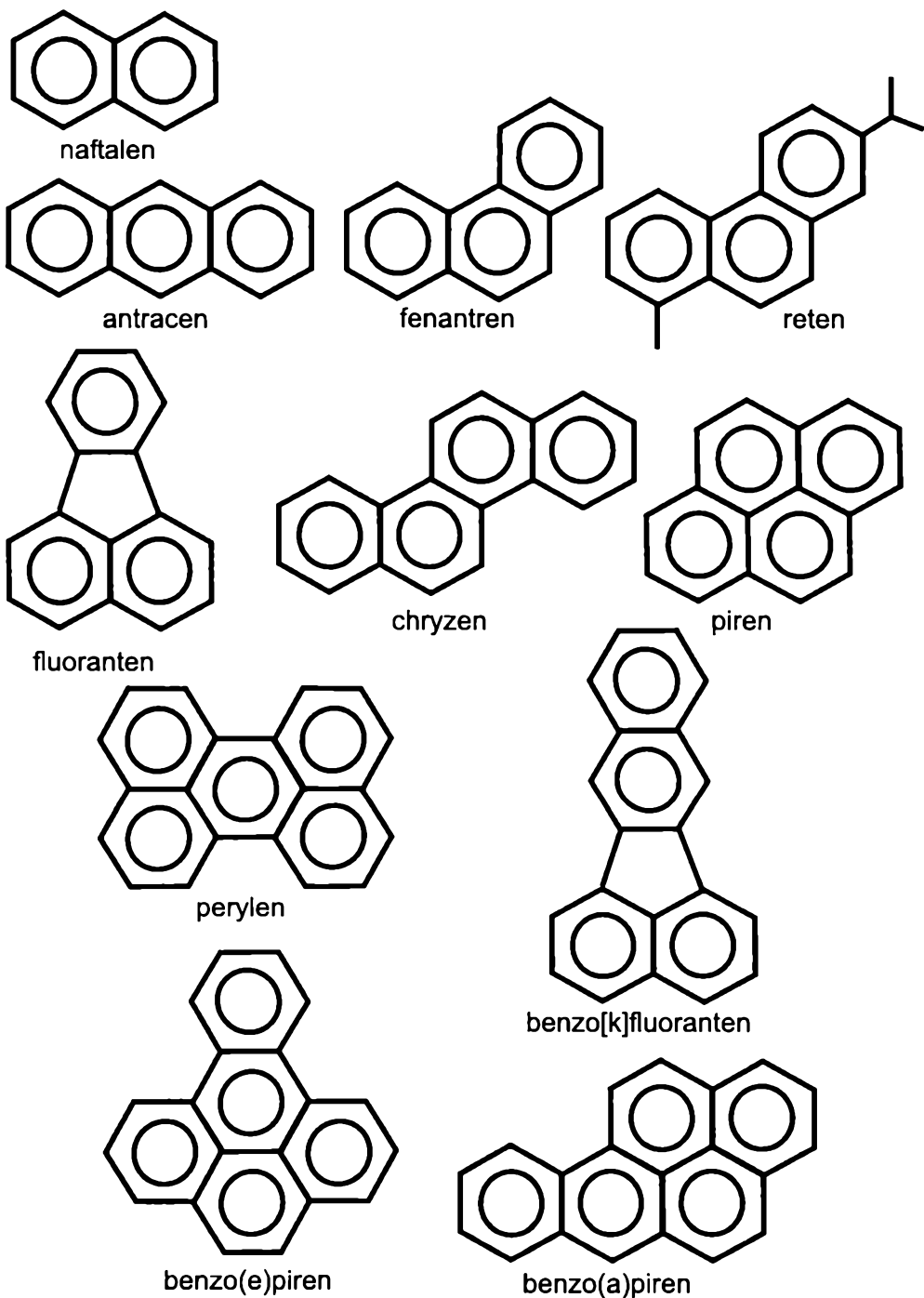
Ze względu na znaczny stopień przeobrażenia węglowodory aromatyczne są rzadziej stosowane jako wskaźniki biologicznego źródła materii organicznej. Trudniej jest zidentyfikować ich prekursory biochemiczne (czasami jest ich kilka, jak w przypadku retenu; por. ewolucję geochemiczną diterpenów na rys. 3.9). Opisano jednak pewne przykłady wykorzystania tych związków. I tak wspomniane wcześniej aromatyczne pochodne diterpenoidów, takie jak: reten, simonellit oraz kadalen, aromatyczna pochodna kadinenu, są często stosowane jako wskaźniki udziału roślin naczyniowych w tworzeniu materii organicznej. Struktury cząsteczkowe wybranych związków tej grupy ilustruje rys. 3.17.

W przypadku węgla kamiennych zaproponowano zastosowanie dystrybucji policyklicznych węglowodorów aromatycznych do różnicowania typu materii organicznej. Duża odporność na wietrzenie i biodegradację sprawia, że związki te mogą być stosowane w przypadku materii organicznej znacznie przekształconej w efekcie tych procesów (Hostettler i in. 1999).

Wskazywano również na perylen jako wielopierścieniowy węglowodór aromatyczny charakterystyczny dla materii organicznej pochodzenia lądowego. Zaproponowano, aby posłużyć się stosunkiem perylenu do benzo(a)pirenu jako wskaźnikiem udziału materii lądowej w ropach naftowych i kerogenie (Peters i in. 2005). Prekursorem perylenu w osadach miałyby być struktury takie, jak występujące w wielu grzybach perylenochinony (Jiang i in. 2000).

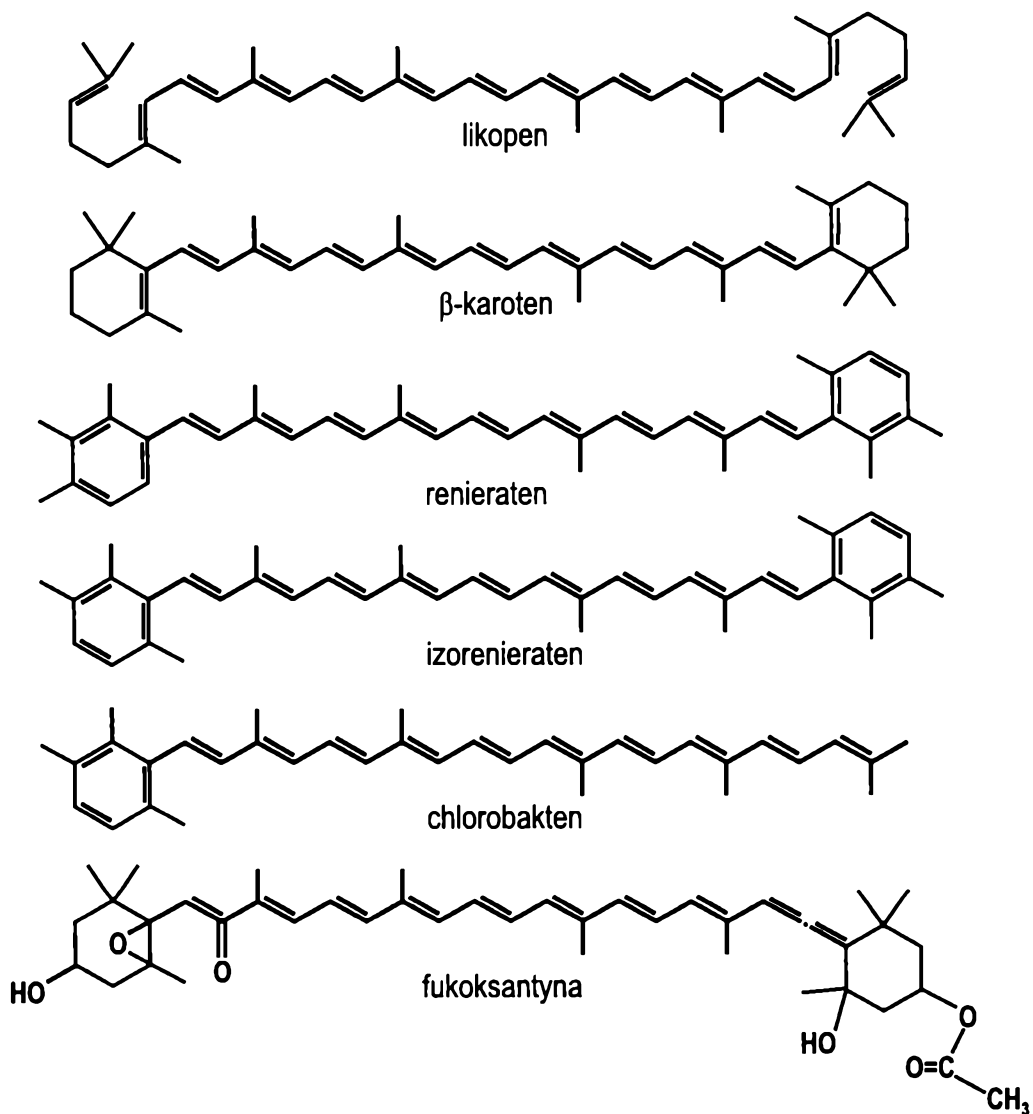
Karotenoidy zasadniczo nie mogą przetrwać całej diagenety jako rozpoznawalne cząsteczki biomarkerów. Ich defunkcjonalizacji towarzyszy często fragmentacja łańcucha karotenowego i otwarcie pierścienia, prowadzące do produktów o nierozpoznawalnym geochemicznie pochodzeniu. Szczególnie dotyczy to karotenów zawierających grupy epoksydowe w położeniu 5, 6 (np. fukoksantina). Bardziej trwałe są karotenoidy zawierające w tej pozycji wiązanie podwójne. W niektórych osadach zidentyfikowano alifatyczne nienasycone oraz nasycone pochodne karotenoidów (np. likopen,  $\beta$ -karoten) lub aromatyczne węglowodory będące ich produktami (np. izorenieratany) (Jiang, Fowler 1986; Schaeffer i in. 1997; Köster i in. 1998; Behrens i in. 1999; Behrens i in. 2000) (rys. 3.18). W takich przypadkach lub wtedy, gdy degradacja cząsteczki karotenoidu przebiegała z zachowaniem struktury pierścienia i jego podstawników, powstałe związki mogą posłużyć do identyfikacji źródła biologicznego: grupy metylowe w położeniu 2, 3 i 4 wskazują na bakterie fotosyntetyzujące z rodzaju *Chromatium*, a w położeniu 2, 3 i 6 (tj. struktury typu chlorobaktenu i izorenieratanu) – na siarkowe bakterie fotosyntetyzujące z rodzaju *Chlorobium*.





**Rys. 3.17.** Struktury cząsteczkowe wybranych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych spotykanych w osadowej materii organicznej (za: Radke 1988; Simoneit 1998)

## Karotenoidy



Rys. 3.18. Struktury cząsteczkowe wybranych karotenoidów występujących w przyrodzie (za: Volkman 1988; Killops, Killops 2004; Behrens i in. 2000)

### 3.1.3. Związki podstawione grupami funkcyjnymi i związki heterocykliczne w ekstraktach materii organicznej

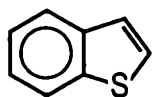
Związki podstawione grupami funkcyjnymi oraz związki heterocykliczne stanowią dominującą grupę substancji w ekstraktach węgla brunatnych (i w mniejszym stopniu także węgla kamiennych). Wybrane przykłady tych związków przedstawia rys. 3.19. Mimo stosunkowo wysokich stężeń w materii organicznej, substancje te dopiero w ostatnich latach zyskały na znaczeniu w badaniach geochemicznych, przede wszystkim ze względu na znaczne trudności analityczne (konieczność derywatywacji związków o wysokiej polarności, niską lotność, niską trwałość termiczną).

#### Związki siarki

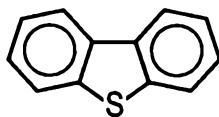
Wiele dowodów wskazuje, że organiczne związki siarki tworzą się w osadach podczas bardzo wczesnej diagenety. Związki o strukturze tiofenu, które nie występują w biomacie, są szeroko rozpowszechnione zarówno w powierzchniowych warstwach osadów morskich, jeziornych, jak i w torfach. Stosunek zawartości siarki do węgla oraz stężenie produktów pirolizy zawierających siarkę rosną znacznie w obrębie pierwszego metra osadów (Wakeham i in. 1995; Urban i in. 1999). Wzbogacanie w siarkę sedymentacyjnej materii organicznej zachodzi prawdopodobnie przez wiązanie podwójne w związkach nienasyconych (np. liniowe izoprenoidy, nienasycone hopanoidy). Siarkowodór, utworzony w reakcji redukcji siarczanów, ulega addycji do wiązania podwójnego, dając tiol. Reakcja powstałego tiolu z innym związkiem nienasyconym prowadzi do powstania związków makromolekularnych o wysokiej zawartości siarki, a addycja wewnątrzcząsteczkowa daje najpierw tiocyklopentany i tiocykloheksany, które w wyniku reakcji aromatyzacji przekształcają się w tiofeny (Sinninghe Damste i in. 1989b, 1989c, 1992a; Köster i in. 1997; Poinso i in., 1998; Sun i in. 2002). Materia organiczna pochodzenia morskiego, a szczególnie kerogen typu II-S, zawiera substancje siarkowe o wysokiej masie cząsteczkowej, które przynajmniej w części powstały w procesie wewnątrzcząsteczkowego przyłączania nieorganicznych związków siarki do lipidów. Ten proces naturalnej wulkanizacji jest jednak ograniczony do specyficznych środowisk i prowadzi do powstania amorficznej materii organicznej, stąd może zostać ujawniony jedynie za pomocą badań chemicznych (de Leeuw, Largeau 1993). Inny proponowany mechanizm przyłączania siarki do materii organicznej to reakcja węglowodorów aromatycznych lub węglowodanów z siarką elementarną  $S_8$  (del Rio i in. 1992; Kok i in. 2000).

Niezależnie od mechanizmu wprowadzenie siarki do makromolekuły pozwala na zachowanie szkieletów cząsteczkowych w niezmienionym stanie, dzięki czemu zjawisko to znalazło zastosowanie w badaniach ewolucji chemicznej materii

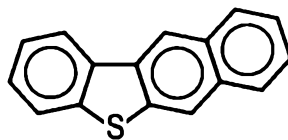
## Związki siarki



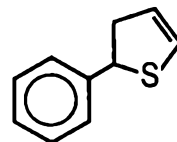
benzotiofen



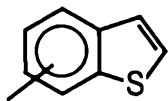
dibenzotiofen



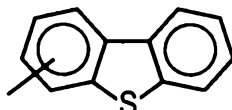
benzo[b]nafto[1,2-d]tiofen



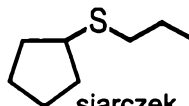
2-fenylotiofen



alkilobenzotiofen



alkilodibenzotiofen

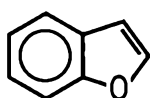


siarczek  
propylocyklopentylowy

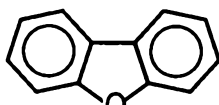
## Związki tlenu



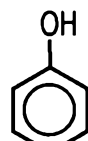
kwas palmitynowy



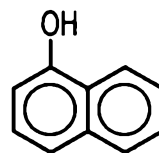
benzofuran



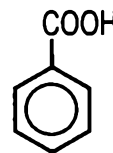
dibenzofuran



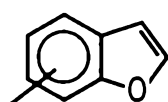
fenol



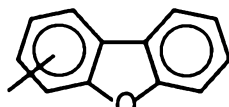
naftol



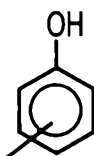
kwas  
benzoesowy



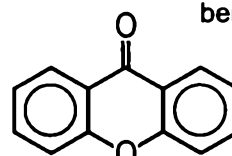
alkilobenzofuran



alkilodibenzofuran

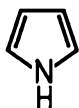


alkilofenole

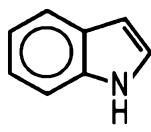


ksanton

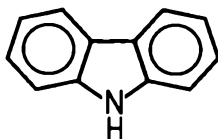
## Związki azotu



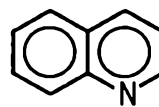
pirol



indol



karbazol



chinolina

Rys. 3.19. Struktury cząsteczkowe wybranych związków funkcyjnych i heterocyklicznych siarki, tlenu i azotu spotykanych w osadowej materii organicznej (za: Tissot, Welte 1984; Killops, Killops 2004; Hunt 1996)

organicznej (Sinninghe Damste i in., 1992a; de Leeuw, Largeau 1993; Köster i in. 1998; Sandison i in. 2002).

Materia organiczna podczas ewolucji termicznej wydziela związki siarki do frakcji bitumicznej (głównie pochodne tiofenu), które mogą służyć jako biomarkery. Jak dotąd w literaturze opisano jedynie skromne zastosowania związków siarki w ocenie warunków środowiska depozycji, jak wykorzystanie tiolanów, tioli, tiofenów jako wskaźników środowisk hypersalinarnych (Sinninghe Damste i in. 1989a), wykorzystanie tiofenów do odróżniania rop naftowych pochodzących z materii organicznej skał węglanowych i siliklatycznych (Hughes 1984) oraz dystrybucji metylobenzotiofenów i dimetylobenzotiofenów jako „fingerpruntu” do różnicowania rop naftowych (Andersson, Sielex 1996). Wyróżniono trzy typy dystrybucji związków siarki odpowiadające skałom krzemianowym, węglanowym i ilastym (Chakhmakhev, Suzuki 1995). Zaproponowano, by materię organiczną o wysokiej zawartości związków siarki wiązać ze środowiskami morskimi, natomiast materię organiczną o niskiej zawartości siarki – ze środowiskami słodkowodnymi (Gransch, Posthuma 1973; Sun i in. 2002). Stosunek zawartości dibenzotiofenu do zawartości fenantrenu w połączeniu z wartościami stosunku pristan/fitan wykorzystuje się w badaniach nad litologią i środowiskiem depozycji materii organicznej (Hughes i in. 1995).

Związki siarki są o wiele częściej stosowane w badaniach stopnia przeobrażenia materii organicznej (por. rozdz. 3.2).

## Związki tlenu

Związki funkcyjne oraz heterocykliczne tlenu należą do substancji występujących w ekstraktach węgla brunatnych w znacznych stężeniach i w dużej różnorodności. Wśród do tej pory zidentyfikowanych substancji znalazły się alifatyczne ketony i aldehydy, alkanole, kwasy tłuszczowe, kwasy mono- i dikarboksyłowe, hydroksykwasy o prostych i rozgałęzionych łańcuchach, fenole pochodzące z ligniny, funkcyjne pochodne biomarkerów alifatycznych, będące ich prekursorami i pośrednimi produktami diagenetyki prekursorów, takie jak sterole i stanony, kwasy karboksylowe diterpenoidów oraz ich ketonowe i fenolowe pochodne (np. kwas dehydroabietanowy, dehydroabietol, dihydrokadalen, kuparenol), kwasy i ketony triterpenoidów oraz hydroksytriterpenoidy (np.:  $\alpha$ - i  $\beta$ -amyrina, friedelin, feruginol, kwas ursolowy, kwas abietanowy, hydroksydinoroleantetraen) (Blanc i in. 1991; Rezancka 1992; del Rio i in. 1992; Stefanova i in. 1995; Fabiańska 1998; Otto, Simoneit 2001; Otto i in. 2002; Stefanova i in. 2002; Simoneit i in. 2003). Wybrane struktury cząsteczkowe związków tlenu prezentuje rys. 3.19.

Związki funkcyjne, które stanowią prekursory biomarkerów alifatycznych lub pośrednie produkty przeobrażenia tych prekursorów, są zasadniczo stosowane w taki sam sposób, jak pochodzące od nich biomarkery alifatyczne, czyli w celu

identyfikacji pochodzenia biologicznego materii organicznej (chemosystematyka). Produkty pośrednie prekursorów wykorzystuje się w badaniach nad przebiegiem ewolucji materii organicznej będącej na niskim stopniu uwęglenia (Bechtel i in. 2002; Otto, Simoneit 2001; Stefanova i in. 2002; Simoneit i in. 2003).

Wśród heterocyklicznych związków tlenu szczególnym zainteresowaniem cieszą się pochodne alkilowe dibenzofuranu i benzofuranu. Związki te prawdopodobnie powstały w wyniku dehydratacji i kondensacji polisacharydów roślin wyższych, grzybów i bakterii. Wskazywano również prekursory tych związków wśród drugorzędowych metabolitów porostów, głównie odnosi się to do 1-metylodibenzofuranu proponowanego jako wskaźnik obecności szczątków porostów w materii organicznej osadów (Radke i in. 2000). Metodami pirolitycznymi i degradacji oksyreaktywnej stwierdzono, że pochodne dibenzofuranu i benzofuranu stanowią znaczną część makromolekuły węgla kamiennych (Hayatsu i in. 1978; Radke i in. 1990; Sephton i in. 1999). W ekstraktach ich dystrybucja w dużym stopniu zależy od stopnia uwęglenia materii organicznej (Willsch, Radke 1995; Ramampisoa, Radke 1998; Radke i in. 2000).

Niezwiązane kwasy tłuszczowe stanowią sporą część frakcji związków polarnych w ekstraktach niskoprzeobrażonej materii organicznej, jak torfy i węgle brunatne, a także w niektórych ropach naftowych (Cooper 1962; Ishiwatari i in. 1987; Rezanika 1992; Nascimento i in. 1999; Fabiańska 2004a). Stwierdzono również obecność monocyklicznych kwasów z serii kwasów alkilocykloheksanokarboksylowych oraz kwasów dikarboksylowych (Nascimento i in. 1999).

## Związki azotu

Związki organiczne zawierające azot są powszechne w biosferze, przede wszystkim w postaci aminokwasów tworzących łańcuchy białek i – w o wiele mniejszym stopniu – jako pochodne aminowe lub karbonylowe puryny i pirymidyny tworzące łańcuchy DNA i RNA, a także występujące w nukleozydotrifosforanach, na przykład adenina w ATP (adenozynotrifosforan) i ADP (adenozynodifosforan). Niska trwałość łańcuchów białkowych, wynikająca ze stosunkowo wysokiej reaktywności wiązań amidowych, powoduje, że większość azotu zostaje wydzielona na wczesnym, biochemicznym etapie diagenety materii organicznej, głównie jako amoniak. Spadek zawartości azotu w materii organicznej następuje już podczas opadania w wodzie, stąd nawet w powierzchniowych osadach dennych zawartość ta wynosi zaledwie około 6% (wag.), by zmaleć do poniżej 0,2% na głębokości 1 m osadu (Tissot, Welte 1984). Przeciętna zawartość azotu we współczesnych torfach waha się – zależnie od ich typu – w granicach 1,1–2,9%.

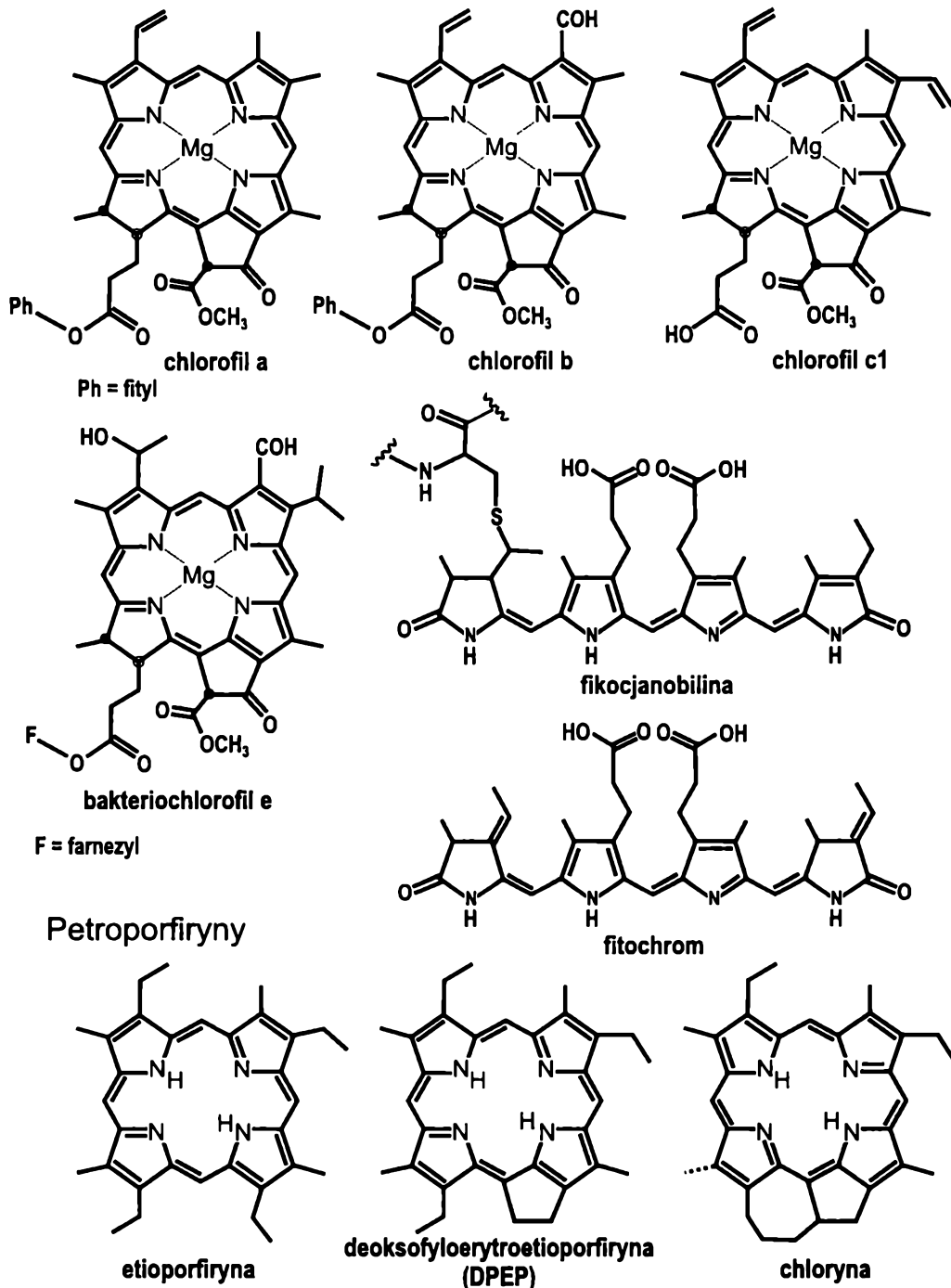
Białka w geosferze można zidentyfikować jedynie w szczególnych przypadkach, na przykład gdy nastąpiła okluzja łańcucha peptydowego pomiędzy warstewkami muszli sfosylizowanych mięczaków, co odizolowało związek od wpływów środowiska (Mitterer 1993).

Znacznie wyższą trwałością niż aminokwasy cechują się układy porfiryne pochodzące głównie z chlorofilu roślin naczyniowych, glonów oraz sinic czy hemu, występującego w cytochromach bakterii. Obecnie uważa się, że petroporfiryny są zasadniczą formą występowania azotu w osadowej materii organicznej (Sinninghe Damste i in. 1992b; Keely i in. 1994; Bonnett 1996). Porfiryne są organometalicznymi cyklicznymi tetrapiolami powszechnie znajdowanymi w węglach różnego stopnia uwęglania, w bituminach i kerogenie (rys. 3.20) (Bonnet i in. 1990a; Czechowski, Latos-Grazynski 1990; Czechowski i in. 1994; Wołowicz i in. 1995; Peters i in. 2005). Cząsteczka chlorofilu na etapie wczesnej diagenety traci atom magnezu, przekształcając się w pierścień porfiryneowy, oraz wydziela omówione wcześniej pristan i fitan, pochodzące z bocznego łańcucha fitolowego (rys. 3.3). W dalszym etapie diagenety pierścień porfiryneowy może koordynować atomy innych metali w miejsce magnezu, tworząc szerokie spektrum alkilopetroporfiryn, na przykład z niklem, miedzią lub grupą wanadową ( $V = O$ ). Sprzyja to wysokiej koncentracji tych pierwiastków, zwłaszcza niklu i wanadu (Louda, Baker 1986; Więckowska 1988). Petroporfiryny występują w geosferze głównie w postaci etioporfiryn (Etio) i deoksofityloerytretioporfiryn (DPEP) (rys. 3.20). Ze względu na wysoką odporność na biodegradację związki te szczególnie dobrze nadają się do badań nad silnie zbiodegradowaną materią organiczną (Peters i in. 2005).

Pierścień porfiryneowy może podlegać dalszej degradacji, prowadząc do powstania pochodnych pirolu powszechnie znajdowanych w materii organicznej różnego pochodzenia. Podobnym przemianom mogą także podlegać acykliczne tetrapiole związane z białkami, takie jak: fikobilina, fikocjanobilina (sinice), fikoerytrobilina (krasnorosty) i fitochrom (rośliny naczyniowe).

Ze względu na dość ograniczone występowanie związków azotu w osadowej materii organicznej do tej pory nie znalazły one tak szerokiego geochemicznego zastosowania, jak węglowodory alifatyczne czy nawet związki siarki. Proponowano, aby podwyższona procentowa zawartość azotu w węglach kamiennych posłużyła do wskazywania wzrostu wpływów bakteryjnych lub morskich (Taylor i in. 1998). Należy również wspomnieć o propozycji wykorzystania dystrybucji benzokarbazoli oraz stosunku zawartości benzo(a)karbazolu do sumy benzo(a)karbazolu i benzo(c)karbazolu do badania zasięgu migracji ropy naftowej (Larter i in. 1996; Li i in. 1998; Bennett i in. 2002). Odmienne właściwości sorpcyjne tych dwóch izomerów benzokarbazolu powodują wzbogacenie rop migrujących na większe dystanse w izomer słabiej sorbowany przez minerały ilaste (tzw. geochromatografia). Jednak dystrybucja okazała się w dużym stopniu zależna również od dojrzałości termicznej wyjściowego kerogenu, co znacznie skomplikowało obraz geochemiczny.

Jak dotąd najczęściej stosowanymi związkami azotu są porfiryne, głównie do badań stopnia przeobrażenia materii organicznej, co opisano w rozdz. 3.2. Obiektujące pod kątem identyfikacji źródeł biologicznych są różnice pomiędzy strukturami cząsteczek chlorofilu a (rośliny wyższe, większość glonów i sinic), chlorofilu b (rośliny wyższe), chlorofilu c (pewne gatunki glonów), chlorofilu d



Rys. 3.20. Struktury cząsteczkowe układów porfiryńowych występujących w biosferze oraz ważniejszych petroporfiryn (wg Killops, Killops 2004; Bonnett 1996)



(zielenice), bakteriochlorofili a i b (większość bakterii fotosyntetyzujących) a bakteriochlorofilu e (bakterie *Chlorobium*). Zastosowanie petroporfiryn ogranicza przede wszystkim pracochłonna metoda separacji, wysoka masa cząsteczkowa i niska lotność, co nie pozwala korzystać z techniki GC-MS. Zamiast tego zaproponowano wysokociśnieniową chromatografię cieczą sprężoną ze spektrometrią mas (HPLC-MS) i chromatografię nadkrytyczną sprężoną ze spektrometrią mas (SFC-MS) lub metody badań bezpośrednich, jak spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego ( $^1\text{H}$  NMR) (Bonnert i in. 1990b; Czechowski, Latos-Grazynski 1990; Czechowski i in. 1994; Wołowicz i in. 1995). Jednak postęp w analizie petroporfiryn jest powolny; związki te nadal nie są badane rutynowo (Philp 1993; Keely i in. 1994; Peters i in. 2005).

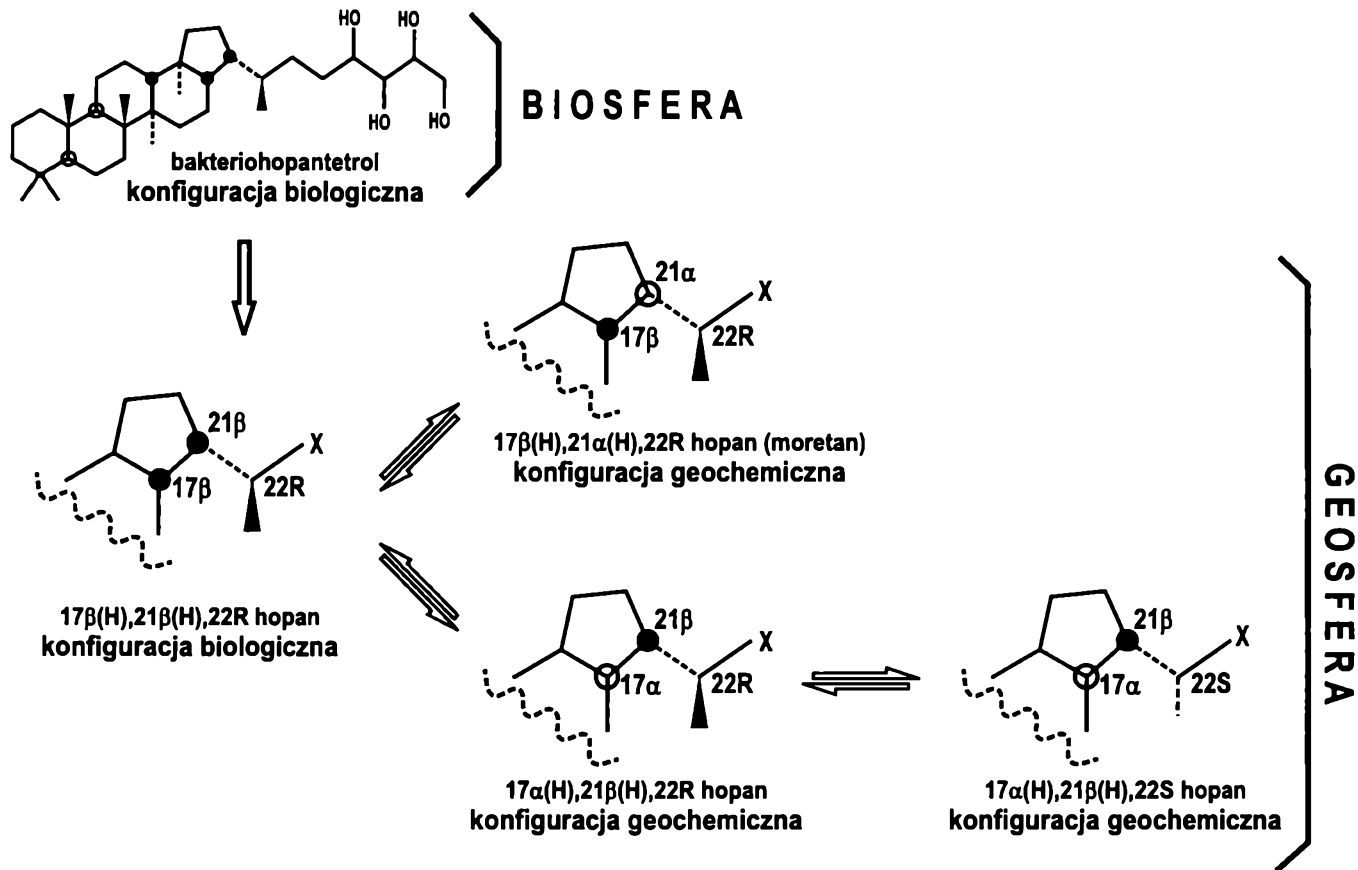
### **3.2. Biomarkery w ocenie stopnia przeobrażenia materii organicznej**

Dla oszacowania stopnia termicznego przeobrażenia materii organicznej w badaniach geochemicznych stosuje się wiele wskaźników stopnia dojrzałości termicznej opartych na biomarkerach. Zasadniczo w tym celu korzysta się z dwóch mechanizmów:

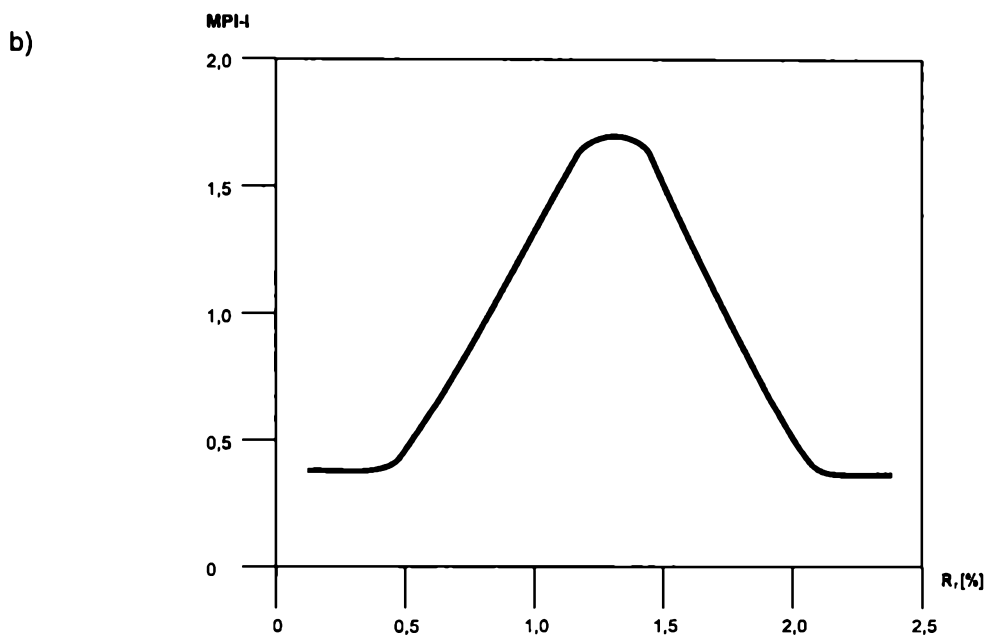
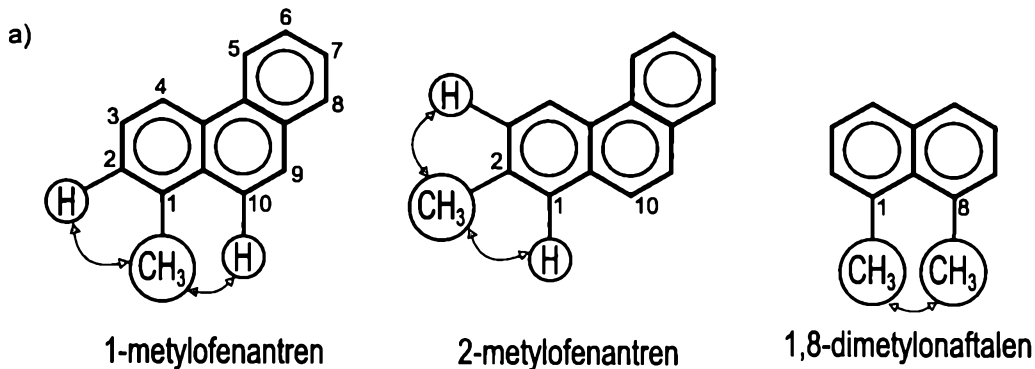
- zmian w stereomerii cząsteczek cyklicznych biomarkerów alifatycznych (np. hopanoidów), zawierających kilka centrów chiralnych, co umożliwia istnienie różnych diastereomerów; pod wpływem temperatury diastereomery biochemiczne syntezowane przez organizmy żywe przechodzą w diastereomery geochemiczne (rys. 3.21); stosunek stężeń diastereomerów bio- i geochemicznych stanowi wyznacznik stopnia przeobrażenia;
- różnic w trwałości termicznej dwóch izomerów, najczęściej izomerów węglowodorów aromatycznych z podstawnikiem alkilowym, co daje efekt transferu podstawnika alkilowego w położenie korzystniejsze termodynamicznie (rys. 3.22); stosowane wskaźniki mają postać stosunku stężeń bardziej i mniej trwałych izomerów lub zawartości procentowych izomerów o wyższej trwałości.

Opisane wcześniej główne grupy biomarkerów stosowane do identyfikacji źródła i środowiska depozycji są również wykorzystywane w badaniach nad stopniem przeobrażenia materii organicznej. Następujące wymagania muszą być spełnione, by dana para związków prekursor – produkt geochemiczny mogła posłużyć do tego celu:

- pod wpływem temperatury powstaje tylko jeden produkt geochemiczny z danego prekursora;
- istnieje tylko jeden prekursor danego produktu geochemicznego;
- produkt geochemiczny jest termicznie stabilny w dość szerokim przedziale temperatur;
- reakcja tworzenia produktu geochemicznego jest nieodwracalna, a jej szybkość jest większa niż szybkość reakcji odwrotnej.



Rys. 3.21. Izomeryzacja biologicznych diastereomerów w geosferze prowadząca do powstania ich geochemicznych produktów na przykładzie hopanów (za: Killops, Killops 2004; Peters i in. 2005)



**Rys. 3.22.** Wskaźnik metylofenantrenowy (ang. MPI – *Methylphenanthrene Index*):  
 a – wpływ struktury cząsteczkowej na trwałość termiczną izomerów strukturalnych metylofenantrenów;  
 b – zmiany wartości wskaźnika metylofenantrenowego wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia materii organicznej wyrażonego refleksyjnością wityrnytu (wg Radk e i in. 1982; Radk e 1988)

Poszczególne wskaźniki różnią się przedziałem, w którym mogą być stosowane, co termodynamicznie uzasadnia poziom energii aktywacji potrzebnej do zainicjowania procesu konwersji prekursora do produktu geochemicznego (początek zakresu stosowania wskaźnika) oraz ustalenie się stanu równowagi prekursor – produkt lub całkowity zanik prekursora (koniec zakresu stosowania wskaźnika). Przykłady zakresów w przypadku różnych wskaźników pokazano na rys. 3.23.

### 3.2.1. Wskaźniki stopnia przeobrażenia oparte na węglowodorach alifatycznych

W przypadku materii organicznej o niższym stopniu uwęglenia, a zawierającej materiał pochodzący z wyższych roślin naczyniowych powszechnie jest stosowany Carbon Preference Index (CPI), wyrażający liczbowo dominację *n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Przewaga ta zanika wraz ze wzrostem dojrzałości termicznej materii organicznej (Bray, Evans 1961; Scalan, Smith 1970; Głogoczowski i in. 1977; Kotarba i in. 1994; Fabiańska, John 1997). Wartości CPI większe od 1,0 świadczą o tym, że materia organiczna jest niedojrzała termicznie; wraz ze wzrostem dojrzałości termicznej wartość CPI dąży do 1,0. Ważność tego wskaźnika wygasa stosunkowo wcześnie w termicznej ewolucji materii organicznej (przy końcu diagenety lub na początku katagenety), zatem dalszy zakres dojrzałości winien być oceniany za pomocą innych wskaźników. W literaturze opisano kilka wersji wzoru na CPI (tabela 3.2).

Tam, gdzie dwa tetracykliczne diterpeny – fylokładan i kauran, występują w materii organicznej, korzysta się ze stosunków stężeń ich diastereomerów:  $16\alpha(H)$  i  $16\beta(H)$ . Oba wskaźniki funkcjonują w przypadku materii będącej na etapie diagenety oraz wczesnej katagenety (do wartości *R*, wynoszącej około 0,7%, kiedy to oba diastereomery osiągają stan równowagi termodynamicznej) (Noble i in. 1985).

Hopanoidy są grupą biomarkerów najczęściej stosowaną do oceny stopnia przeobrażenia materii organicznej. Istotnym czynnikiem jest powszechne występowanie tych bakteryjnych produktów w osadach oraz znaczna liczba opracowanych wskaźników, które obowiązują w różnych zakresach uwęglenia, ale są oznaczane na jednym chromatogramie jonowym  $m/z = 191$  (rys. 3.23). W przypadku materii o niskim stopniu przeobrażenia są używane często dwa wskaźniki: stosunek hopanów o konfiguracji  $17\beta(H)21\beta(H)$  pochodzących z pierwotnej materii biologicznej do sumy wszystkich diastereomerów: biochemicznego  $17\beta(H)21\beta(H)$  oraz  $17\alpha(H)21\beta(H)$  i  $17\beta(H)21\alpha(H)$  geoizomerów powstających w osadzie poddanym działaniu temperatury (Emswiler i in. 1974) oraz stosunek moretanu  $17\beta(H)21\alpha(H)$  do sumy  $17\alpha(H)21\beta(H)$  hopanu i moretanu.

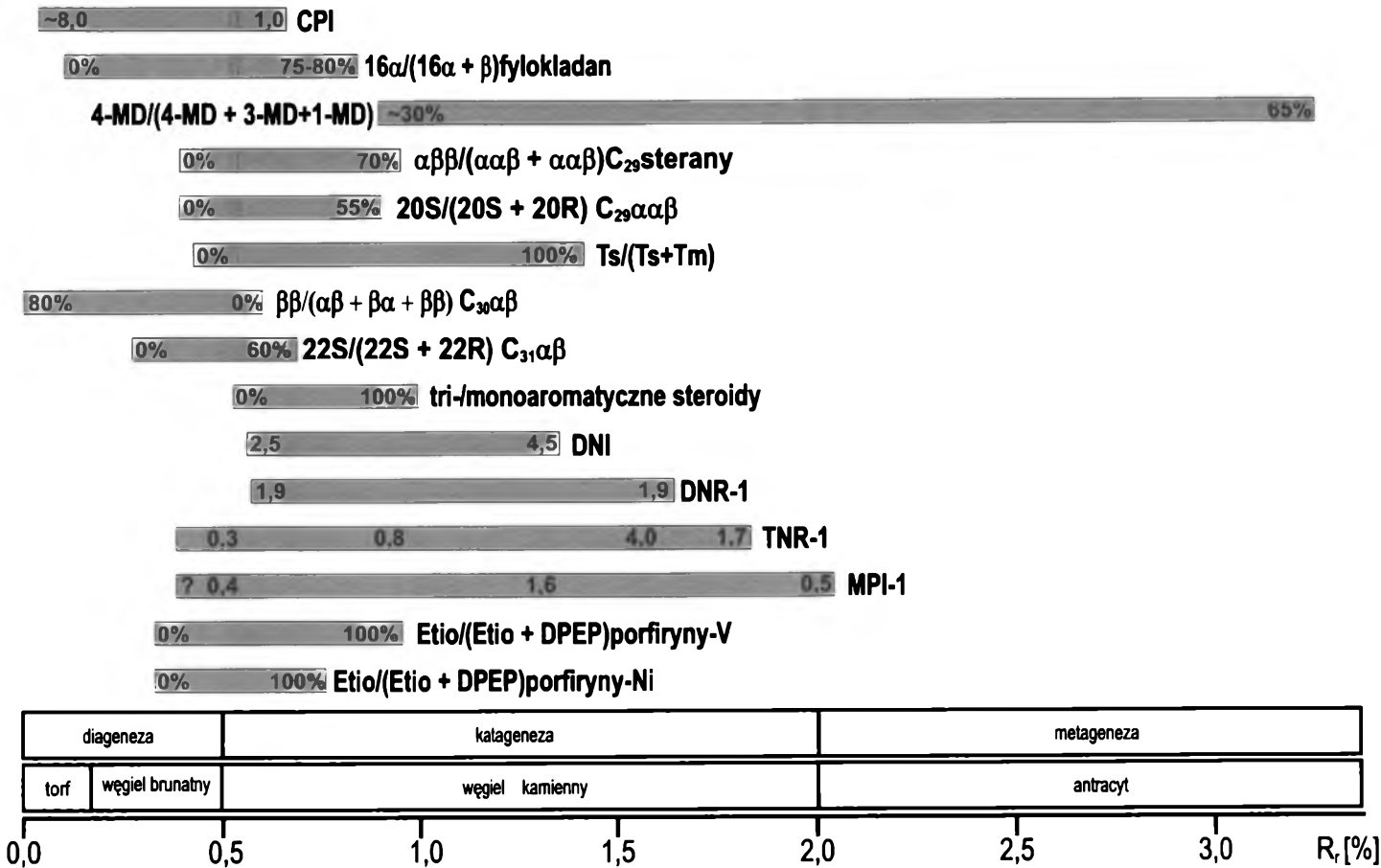
Dla nieco bardziej przeobrażonej materii powszechnie wykorzystuje się stosunek diastereomerów  $22S/(22S + 22R)$  dla  $17\alpha(H)21\beta(H)$ -29-homohopanu (Ourisson i in. 1979; Seifert, Moldovan 1980; Grantham 1986b). Bardzo wiarygodnym wskaźnikiem wyżej przeobrażonej materii organicznej jest stosunek  $Ts/(Ts + Tm)$  ( $Ts$  –  $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopan,  $Tm$  –  $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorhopan), stosowany praktycznie dla całego etapu katagenety. Przy końcu katagenety w dystrybucji hopanów pojawia się często  $18\alpha(H)$ -30-norhopan (skrót:  $C_{29}Ts$ ), związek, który razem z  $17\alpha,21\beta(H)$ -30-norhopanem tworzy wskaźnik  $C_{29}Ts/(C_{29} + C_{29}Ts)$ . Stosunek ten może być stosowany w przypadku materii organicznej o zróżnicowanym pochodzeniu, zarówno terygenicznym, jak i morskim (algowym) (Moldovan i in. 1991; Fabiańska, Krszewska 2003; Peters i in. 2005).

Wybrane wskaźniki stopnia przeobrażenia materii organicznej oparte na biomarkerach

Skrócony wzór wskaźnika lub symbol	Pełny wzór wskaźnika	Znaczenie geochemiczne	Literatura
1	2	3	4
CPI	$CPI = 0,5 \left[ \frac{\sum(nC_{25}-nC_{33})_{nieparzyste}}{\sum(nC_{24}-nC_{32})_{parzyste}} + \frac{\sum(nC_{23}-nC_{31})_{nieparzyste}}{\sum(nC_{22}-nC_{30})_{parzyste}} \right]$	wartość wraz ze stopniem przeobrażenia maleje do ~1,0	Bray, Evans 1961
OEP	$(nC_{21} + 6nC_{23} + nC_{25})(4nC_{22} + 4nC_{24})$ ; z możliwością zamiany przedziału <i>n</i> -alkanów	wartość wraz ze stopniem przeobrażenia maleje do ~1,0	Scalan, Smith 1970
16 $\alpha$ /(16 $\alpha$ + 16 $\beta$ )	stosunek 16 $\alpha$ (H)-fylokladanu do sumy obu izomerów: 16 $\alpha$ (H)- i 16 $\beta$ (H)-	dla diagenety i wczesnej katalizacji, do $R_r = 0,7\%$	Noble i in. 1985
C <sub>31</sub> S/(S + R)	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-homohopan 22S/(17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-homohopan 22S + 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-homohopan 22R)	rośnie od 0 do wartości ~0,60, stan równowagi przy $R_r \sim 0,70\%$	Ourisson i in. 1979; Seifert, Moldowan 1980
$\alpha\beta/(\alpha\beta + \beta\alpha)$	17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-hopan C <sub>30</sub> / (17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-29-hopan C <sub>30</sub> + 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-hopan C <sub>30</sub> )	rośnie do wartości 0,90 (stan równowagi)	Seifert, Moldowan 1980
$\beta\beta/(\alpha\beta + \beta\alpha + \beta\beta)$	17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-29-hopan C <sub>30</sub> / (17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-29-hopan C <sub>30</sub> + 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-29-hopan C <sub>30</sub> + 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-29-hopan C <sub>30</sub> )	maleje od wartości 0,8 do minimalnej 0,05 (dla $R_r \sim 0,4\%$ )	Seifert, Moldowan 1980
Ts/(Ts + Tm); czasem jako Ts/Tm	18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorneohopan/ (18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorneohopan + 17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopan)	wykazano wzrost stężenia Ts w stosunku do Tm; istnienie konwersji niepewne	Seifert, Moldowan 1978; Moldowan i in. 1991
C <sub>29</sub> Ts/(C <sub>29</sub> + C <sub>29</sub> Ts)	18 $\alpha$ (H)-30-norneohopan/ (18 $\alpha$ (H)-30-norneohopan + 17 $\alpha$ ,21 $\beta$ (H)-30-norhopan)	zwykle przebieg równoległy do Ts/(Ts + Tm)	Moldowan i in. 1991
18 $\alpha$ -(18 $\alpha$ - + 18 $\beta$ -)	18 $\alpha$ (H)-oleanan/(18 $\alpha$ (H)-oleanan + 18 $\beta$ (H)-oleanan)	rośnie do wartości $R_r \sim 0,55\%$ , gdzie osiąga stan równowagi	Riva i in. 1988
C <sub>29</sub> 20S/(20S + 20R)	5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)C <sub>29</sub> steran 20S/ (5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)C <sub>29</sub> steran 20S + 5 $\alpha$ (H),14 $\alpha$ (H),17 $\alpha$ (H)C <sub>29</sub> steran 20R)	rośnie od wartości 0 do ~0,55%, przy $R_r \sim 0,8$	Seifert, Moldowan 1986

$C_{29}\alpha\beta\beta/(\alpha\alpha\alpha + \alpha\beta\beta)$	$5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)C_{29}$ sterany/ ( $5\alpha(H), 14\alpha(H), 17\alpha(H)C_{29}$ sterany + $5\alpha(H), 14\beta(H), 17\beta(H)C_{29}$ sterany)	rośnie od wartości ~ do 0,7 gdzie osiąga stan równowagi	Seifert, Moldovan 1986
Tri/mono	stosunek zawartości triaromatycznych steroidów do monoaromatycznych steroidów	rośnie od 0 ( $R_r \sim 0,2\%$ ) do 1,0 ( $R_r \sim 0,9\%$ )	Requejo 1992
MNR	stosunek 2-metylnaftalenu do 1-metylnaftalenu	rośnie wraz ze wzrostem przeobrażenia, duża wrażliwość na wmywanie wodą	Radke i in. 1982
DNR-1	stosunek dimetylnaftalenów: (2,6-dimetylnaftalen + 2,7-dimetylnaftalen)/1,5-dimetylnaftalen	rośnie wraz ze wzrostem przeobrażenia	Radke i in. 1982
DNI	wskaźnik dimetylnaftalenów: 1,8-dimetylnaftalen/ $\Sigma$ dimetylnaftalenów	rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia od 2,5 ( $R_r \sim 0,5\%$ ) do 4,5 ( $R_r \sim 1,4\%$ )	Alexander i in. 1984
TNR-1	stosunek trimetylnaftalenów (TMN): 236-TMN/(136-TMN + 146-TMN + 135-TMN)	rośnie wraz ze wzrostem przeobrażenia	Radke i in. 1986
TNR-2	stosunek trimetylnaftalenów: (1,3,7-trimetylnaftalen + 2,3,6-trimetylnaftalen)/ (1,3,5-trimetylnaftalen + 1,4,6-trimetylnaftalen + 1,3,6-trimetylnaftalen)	rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia	Radke i in. 1986
MPI-1	wskaźnik metylofenantrenów: 1,5 (2-metylofenantren + 3-metylofenantren)/ (fenantren + 1-metylofenantren + 9-metylofenantren)	rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia do wartości 1,6 dla $R_r \sim 1,2\%$ , potem maleje	Radke, Welte 1983
MPI-3	wskaźnik metylofenantrenów: (2-metylofenantren + 3-metylofenantren)/(1-metylofenantren + 9-metylofenantren)	rośnie wraz ze wzrostem przeobrażenia, potem maleje	Angelin i in. 1983
DMPR	stosunek dimetylofenantrenów (DMP): (2,6-DMP + 3,5-DMP + 2,7-DMP)/(1,3-DMP + 3,9-DMP + 3,10-DMP + 2,9-DMP + 2,10-DMP + 1,6-DMP + 2,5-DMP)	rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia	Radke i in. 1986
3-MB/2-MB	3-metylobifenyl/2-metylobifenyl	rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia	Alexander i in. 1986

1	2	3	4
(3- + 4MB)/DBF	(3-metylobifenyl + 4-metylobifenyl)/dibenzofluoranten	rośnie wraz ze wzrostem przeobrażenia	Alexander i in. 1986
AI	suma C <sub>1</sub> , C <sub>2</sub> i C <sub>3</sub> alkiloperylenów/perylen	rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia	Louda, Baker 1984
MDR 1	1-metylodibenzotiofen/dibenzotiofen	rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia	Radke i in. 1982
MDR	4-metylodibenzotiofen/1-metylodibenzotiofen	rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia	Radke i in. 1986



Rys. 3.23. Wybrane wskaźniki stopnia przeobrażenia, ich przybliżone wartości oraz orientacyjne zakresy zastosowania w stosunku do wartości  $R_r$  i etapu ewolucji termicznej materii organicznej (skompilowany z Noble 1985; Radke 1987; Killops, Killops 2004; Hunt 1996; Willsch, Radke 1995; Norgate i in. 1999; Peters i in. 2005)  
Opisy wskaźników w tabelach 3.1 i 3.2



Geo- i biodiasteromery steranów znalazły zastosowanie do oceny stopnia przeobrażenia, analogicznie do hopanów. Stwierdzono, że wysokie zawartości izomerów  $5\beta$  są związane z materią organiczną o niskim stopniu przeobrażenia termicznego. Jest prawdopodobne, że reakcja uwodornienia sterenów-5 faworyzuje powstawanie związków  $5\beta$ . Również izomery  $14\alpha(H)17\alpha(H)$  (zarówno  $5\beta(H)$ , jak i  $5\alpha(H)$ ) występują w osadach niskoprzeobrażonych, choć związki  $5\alpha$  dominują pod względem stężenia. Wykazano także, że zawartość izomerów  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)(\alpha\beta\beta)$  rośnie w stosunku do izomerów  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)(\alpha\alpha\alpha)$  wraz ze wzrostem dojrzałości termicznej, podobnie wzrasta zawartość izomerów 20S w stosunku do izomerów 20R (Peters i in. 2005). Do popularnych wskaźników opartych na steranach należą: stosunek izomerów 20S/(20S + 20R) w przypadku  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)$  steranów oraz diasteromerów  $5\alpha(H)14\alpha(H)17\alpha(H)$  steranów do  $5\alpha(H)14\beta(H)17\beta(H)$  steranów (Mackenzie i in. 1982; Grantham 1986b; Waples, Machihara 1991). Tabela 3.2 przedstawia charakterystykę najczęściej stosowanych wskaźników dojrzałości termicznej opartych na biomarkerach alifatycznych i węglowodorach aromatycznych.

Jedną z ciekawszych klas substancji stosowanych do oceny stopnia przeobrażenia materii organicznej o wysokim stopniu uwęglenia stanowią diamentoidy. Te związki o sztywnej strukturze alifatycznej przypominającej strukturę diamentu powstają z policyklicznych węglowodorów w reakcji katalizowanej silnymi kwasami Lewisa. Są znacznie bardziej stabilne niż większość węglowodorów, a zatem odporne zarówno na destrukcję termiczną, jak i biodegradację (Jinggui i in. 2000). Pomimo niskiego stężenia są szeroko rozpowszechnione w ropach naftowych i materii organicznej. Metylowe pochodne adamantanów i diamentanów cechuje różna stabilność termiczna; pozwoliło to na opracowanie kilku wskaźników termicznych opartych na tych związkach, np. stosunki 1-metyloadamantan/(1-metyloadamantan + 2-metyloadamantan) oraz 4-metylodiamantan/(4-metylodiamantan + 3-metylodiamantan + 1-metylodiamantan) (MDI – ang. *Methyldiamantane Index*) rosną wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia w zakresie od 0,9% do około 2,0% *R*, (rys. 3.22) (Chen i in. 1996). Dla materii organicznej o wyższej refleksyjności wityrytu zależność przestaje być liniowa (Jinggui i in. 2000).

### 3.2.2. Wskaźniki stopnia przeobrażenia oparte na węglowodorach aromatycznych

W przypadku materii organicznej prezentującej wyższy stopień dojrzałości termicznej stosuje się wskaźniki oparte na różnicach termicznej trwałości izomerów.

Do wskaźników opartych na aromatycznych steroidach należą: stosunek steroidów triaromatycznych do monoaromatycznych (Mackenzie i in. 1982; Requero 1994) i stosunek monoaromatycznych steroidów  $C_{20}/C_{28}$  (Seifert, Moldovan 1978). Wartość tego ostatniego wskaźnika rośnie od zera do 100%

wraz ze stopniem uwęglenia. Pochodzenie steroidów aromatycznych o krótkich łańcuchach bocznych jest niejasne. Proponowana w literaturze reakcja dealkilacji stanowi tylko jedną z możliwości ich powstawania, gdyż monoaromatyczne steroidy  $C_{21}$  mogą pochodzić również od steroli, które na etapie diagenety mają grupy funkcyjne w swych łańcuchach bocznych, lub od naturalnych steroidów  $C_{21}$  i  $C_{22}$ . W tym ostatnim przypadku wzrost wartości omawianego wskaźnika wiązałby się z termiczną degradacją cząsteczek o długich łańcuchach bocznych, wiodącą do ich zaniku, a nie z reakcją dealkilacji (Peters i in. 2005) (rys. 3.16).

Stosunek zawartości mono- i triaromatycznych steroidów w próbce jest podstawowym wskaźnikiem stopnia przeobrażenia opartym na steroidach aromatycznych. Najczęściej liczy się go, biorąc pod uwagę sumę monoaromatycznych steroidów  $C_{29}$  w stosunku do sumy monoaromatycznych steroidów  $C_{29}$  i dwu steroidów triaromatycznych  $C_{28}$ . Wskaźnik ten obowiązuje dla substancji organicznej poddanej stosunkowo wysokim temperaturom na etapie katagenety, gdy inne wskaźniki hopenowe i steranowe przestają obowiązywać, lub wtedy, gdy nastąpiła biodegradacja steranów (związki aromatyczne są odporniejsze na biodegradację).

Początkowe badania nad wykorzystaniem węglowodorów aromatycznych w geochemii organicznej do oceny stopnia przeobrażenia koncentrowały się wokół typu dystrybucji niepodstawionych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (PAH) (rys. 3.17) oraz porównania sumarycznej zawartości związków z pierścieniami naftenowymi i aromatycznymi. Jednak badania te nie przyniosły spodziewanych wyników, a proponowane wskaźniki cechowała niska czułość (Radke 1988). Dopiero porównanie zmienności dystrybucji izomerów alifatycznych pochodnych węglowodorów aromatycznych przyniosło prawdziwy przełom w tym zakresie. Pierwszym molekularnym wskaźnikiem tego typu był wskaźnik metylofenantrenowy (MPI – *Methylphenanthrene Index*), opracowany na podstawie szczegółowych badań nad dystrybucją metylofenantrenów w ekstraktach skał z odwiertu na terenie Zagłębia Zachodniej Kanady (Radke i in. 1982). Porównanie zawartości metylofenantrenów z zawartością fenantrenu wykazało stopniowe zmiany wartości wskaźnika wraz z głębokością, czyli czułość na zmiany stopnia przeobrażenia termicznego osadowej materii organicznej. Zaproponowany mechanizm wyjaśniający te zależności to transfer grupy metylowej w cząsteczce metylofenantrenu do pozycji bardziej korzystnej z termodynamicznego punktu widzenia, tj. 2- i 3-, gdzie brak oddziaływań sterycznych z sąsiadującymi atomami wodoru (w przeciwieństwie do pozycji 9- i 1-). Nie ma znaczenia, czy transfer zachodzi przed wydzieleniem cząsteczki z matrycy makromolekularnej, czy po jej wydzieleniu. Podobny mechanizm dotyczy również hydroksyfenantrenów. Dodatkowo zachodzi metylacja samego fenantrenu w faworyzowanych pozycjach 2- i 3- (rys. 3.22a) (Radke 1988; Budzyski i in. 1993).

Przebieg zależności wartości MPI od stopnia uwęglenia kalibrowany w stosunku do refleksyjności wityryny wykazuje zależność rosnącą liniowo w przedziale  $R_r = 0,5-1,5\%$ , a dla wyższych wartości refleksyjności wityryny – zależność malejącą liniowo do wartości  $R_r = 2,2\%$ , gdzie wskaźnik ten traci zasadność (Radke i in. 1982; Radke 1988) (rys. 3.22b). Takie odwrócenie zależności jest zwią-

zane z odszczepianiem się grup metylowych w wyższych temperaturach i tworzeniem się fenantrenu. Dzięki liniowemu przebiegowi MPI w znacznym przedziale wartości dla wielu basenów opracowano wzory pozwalające przewidywać wartości refleksyjności wityrytu. Wskaźnik ten szczególnie nadaje się dla materii organicznej typu III, a zatem także węgla (Radke, Welte 1983; Heppeneheimer i in. 1992; Norgate i in. 1999).

Obecnie w badaniach geochemicznych stosuje się liczne wskaźniki oparte na alkilowych pochodnych węglowodorów aromatycznych: metylonaftalenów (MNR), dimetylonaftalenów (DNI i DNR-1) (Alexander i in. 1984; Radke i in. 1986; Ellis 1994; van Aarssen i in. 1999), metylofenantrenów (MPI-1 i MPI-3), dimetylofenantrenów (DMPR) i trimetylofenantrenów (TNR-1 i TNR-2) (Radke i in. 1982; Radke, Welte 1983; Kvelheim i in. 1987; Ellis 1994; van Aarssen i in. 1999; Norgate i in. 1999), stosunku 3-metylofenantrenu/retenu (Wilhelms i in. 1998), stosunku sumy C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> alkiloperylenów do perylenu (AI) (Louda, Baker 1984), wskaźniki bifenyli (MBR i (3- + 4MB)/DBF) (Alexander i in. 1986) oraz terfenyli (Marynowski, Czechowski 1999; Marynowski i in. 2001). Mechanizm ich działania i przebieg w zależności od stopnia uwęglenia jest podobny jak MPI-1, choć zmiana kierunku zależności liniowej występuje przy innych wartościach R<sub>w</sub>. Z kolei niektóre z nich są raczej oparte na różnicach w stabilności termicznej, np. wskaźnik dimetylonaftalenów (DNI), gdzie 1,8-dimetylonaftalen jest najmniej stabilnym termicznie izomerem (Alexander i in. 1984) (jak w przypadku metylofenantrenów na rys. 3.22). Podobnym mechanizmem posłużono się w przypadku wskaźnika opartego na alifatycznych diamantanach, używanego dla materii o wysokim stopniu przeobrażenia (Jinggui i in. 2000).

Tabela 3.2 prezentuje wzory najczęściej stosowanych wskaźników, natomiast rys. 3.23 – zakresy stopnia przeobrażenia, w których są one powszechnie używane. Większość tych wskaźników znajduje swe zastosowanie w badaniach materii organicznej, której stopień przeobrażenia przekroczył etap diagenety, choć przeprowadzono próby rozszerzenia zakresu w kierunku materii organicznej o niższym stopniu przeobrażenia (Radke 1988). Wykazano również, że niektóre z tych wskaźników mogą wykazywać zależność od rodzaju materii organicznej, np. od typu materii organicznej uczestniczącej w tworzeniu się złoża (Radke i in. 1986; Chaffee 1990).

### **3.2.3. Wskaźniki stopnia przeobrażenia oparte na związkach heterocyklicznych i związkach podstawionych grupami funkcyjnymi**

Coraz powszechniej w geochemii organicznej stosowane są również wskaźniki oparte na związkach podstawionych grupami funkcyjnymi, głównie tlenu, oraz związkach heterocyklicznych siarki i tlenu (Radke i in. 1986; Budzinski i in.

1991; Budzinski i in. 1993; Radke, Willsch 1993; Andersson, Sielex 1996; Tavendale i in. 1997). Struktury związków przedstawia rys. 3.19.

W ciągu ostatnich dwóch dekad aromatyczne związki siarki, jak pochodne alifatyczne benzotiofenów i dibenzotiofenów, były obiektem intensywnych badań pod kątem ich zastosowania do oceny stopnia przeobrażenia materii organicznej (Radke i in. 1986; Radke 1988; Radke, Willsch 1993; Willsch, Radke 1995). Zasadnicza konstrukcja wskaźnika metylo-dibenzotiofenowego (MDBT) oraz procesy, na których opiera się jego zastosowanie, są analogiczne do omówionego wcześniej wskaźnika metylofenantrenowego (MPI-1). Jednak przedział, w którym MDBT obowiązuje, przypada na wyższy zakres stopnia przeobrażenia niż MPI-1.

PMP (*Porphyrin Maturity Parameter*) to wskaźnik stopnia dojrzałości termicznej oparty na stosunku dwóch wanadylowych lub niklowych pochodnych petroporfiryn: etioporfiryny (Etio) i deoksofyloerytroetioporfiryny (DPEP), których struktury przedstawiono na rys. 3.20. Procentowe wartości Etio/(DPEP + Etio) rosną wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia materii organicznej, przypuszczalnie na skutek utraty izocyklicznego pierścienia w cząsteczce deoksofyloerytroetioporfiryny (Baker, Lada 1986). Zakres zastosowania wskaźnika zależy od skoordynowanego jonu metalu, jak pokazano na rys. 3.23. Ze względu na niską lotność oraz niską trwałość termiczną petroporfiryn do badania ich dystrybucji stosuje się wysokociśnieniową chromatografię cieczową (HPLC), a nie chromatografię gazową, jak w przypadku wszystkich innych opisanych tu związków.

Zaproponowano również wskaźnik uwęglenia oparty na petroporfirynach, korzystający ze stężeń galoporfiryn. Wskaźnik ten cechuje liniowa zgodność z refleksyjnością wityrytu (Czechowski, Latos-Grazynski 1990; Bonnet 1996).

Wśród związków tlenu próbowano także zastosować dibenzofuran i jego metylowe pochodne do opracowania odpowiedniego wskaźnika dojrzałości, lecz jak na razie próby te nie przyniosły większych rezultatów, przede wszystkim ze względów kinetycznych, choć doświadczalnie wykazano, że w przypadku węgla kamiennych o wartości refleksyjności wityrytu większej niż 1,0% stosunek 1-/4-metylodibenzofuranu ma zależność liniową i może być stosowany jako wskaźnik stopnia przeobrażenia z uwagi na preferencyjne tworzenie się 1-metylodibenzofuranu w wyższych temperaturach (Willsch, Radke 1995; Radke i in. 2000).

Ksanton i jego pochodne metylowe oraz etylowe znaleziono w ropach naftowych, a także w ekstraktach węgla kamiennych i brunatnych (rys. 3.19). Pochodzenie tych związków jest na razie niejasne, ale zaproponowano wskaźnik metyloksantonów: stosunek sumy  $(1 + 4)/(2 + 3)$ -metyloksantonów jako wskaźnik zasięgu migracji ropy naftowej i biodegradacji (Oldenburg i in. 2002).

### 3.3. Skład chemiczny makromolekularnej frakcji węgla brunatnych

Ze względu na stosunkowo niski stopień przeobrażenia materii organicznej węgla brunatnych w składzie chemicznym ich frakcji makromolekularnej dominują związki, które zachowały charakter chemiczny wyjściowych składników biochemicznych, takich jak: celuloza, lignina, suberyna, substancje żywiczne i woskowe oraz niedegradowalne składniki błony komórkowej.

W literaturze geochemicznej badania składu frakcji makromolekularnej węgla brunatnych i kamiennych, materii organicznej różnego pochodzenia oraz kwasów huminowych z niej wydzielonych prowadzi się, aby prześledzić ewolucję geochemiczną materii organicznej, ocenić stopień przeobrażenia, zidentyfikować materiał będący źródłem materii organicznej oraz ocenić warunki środowiska depozycji. W tym celu korzystano ze związków o zróżnicowanym pochodzeniu, których źródłem mogą być zarówno biomakromolekuły, takie jak: ligniny (Cotrim da Cunha i in. 2001; Fabbri i in. 2002; Iglesias i in. 2002; Fabiańska 2002a), taniny, kutany i suberany (de Leeuw i in. 1991), kwasy tłuszczowe i substancje żywiczne stanowiące elementy makromolekuły (Almendros i in. 1999), jak i specyficzne związki tworzące się w osadzie, których powstawanie jest uzależnione od warunków depozycji, np. pochodne tiofenu i tioli (Sinninghe Damste 1989b; Sinninghe Damste i in. 1992; Pointsot i in. 1998).

Badania takie można przeprowadzić ze wstępną destrukcją termiczną makromolekuły, stosując różne warianty pirolizy stacjonarnej (np. pirolizę wodną), metody chemicznej destrukcji (np. katalityczną hydrogenację lub termochemolizę) lub błyskawiczną pirolizę sprzężoną z chromatografią gazową-spektrometrią mas (Py/GC-MS) próbek węgla brunatnego lub kamiennego traktowanych jako całość, jego frakcji makromolekularnej (tj. węgla wyekstrahowanego), kwasów huminowych, humin lub asfaltenów (np.: Nip i in. 1986; Jenisch i in. 1990; Tegelaar i in. 1989; de Leeuw i in. 1991; Solomon i in. 1992; de Leeuw, Lafargeau 1993; Hatcher, Minard 1996; Hatcher, Clifford 1997; Zhiguang i in. 1998). Komplementarne dane chromatograficzne i spektroskopowe pochodzące z badań techniką Py/GC-MS umożliwiają dokładną identyfikację składników pirolizatu i oszacowania ilościowe, a krótki czas pomiędzy wydzieleniem związków chemicznych a ich analizą chromatograficzną zapobiega tworzeniu się artefaktów.

Metodę zastosowano również w ocenie stopnia przeobrażenia materii organicznej. Stosunkowo często korzysta się ze wskaźnika tworzenia się pristenu-1 i pristenu-2 w pirolizatach materii organicznej (PFI – *Pristane Formation Index*) (Gossens i in. 1988; Hetenyi, Sajgo 1990; McKirdy i in. 1994). Wskaźnik opiera się na zjawisku wzrostu stężenia pristanu we frakcji bitumicznej wraz ze stopniem przeobrażenia materii organicznej na skutek wydzielania się go z makromolekuły pod wpływem temperatury w pokładzie. Innym przykładem wyko-

rzystania tej metody do oceny stopnia przeobrażenia są badania nad dystrybucją lekkich pochodnych tiofenu w pirolizatach węgla kamiennych czy stosunku dibenzotiofenów do tiofenów (B a k e l i in. 1990). Kolejnym zastosowaniem jest weryfikacja wartości wskaźnika opartego na hopenach:  $C_{31}22S/(22S + 22R)$ . W przypadku materii organicznej o wysokiej zawartości siarki organicznej powstają siarczki hopenoidów, co powoduje zafałszowanie wartości tego popularnego wskaźnika stopnia przeobrażenia (K ö s t e r i in. 1997).

Istnieją również związki azotu, które mogą zachować się w makromolekule nawet w przypadku materii organicznej o dość znacznym stopniu zaawansowania ewolucji termicznej. Należą do nich porfiryny i ich produkty pirolizy – alkilowe pochodne pirolu (S i n n i n g h e D a m s t e i in. 1992b; K e e l y i in. 1994). Natomiast nityle alifatyczne występują w niskoprzeobrażonym kerogenie, gdzie przypuszczalnie stanowią prekursory węglowodorów alifatycznych (I s h i w a t a r i i in. 1992).

### **3.3.1. Związki makromolekularne pochodzące z rozkładu biomakrocząsteczek**

Istotnymi składnikami organizmów żywych są związki makromolekularne cechujące się różnym charakterem chemicznym, a co za tym idzie – odmiennym stopniem zachowania ich w osadowej materii organicznej. Znaczna ich część, np. białka i kwasy nukleinowe, ulega rozkładowi na proste komponenty w dość wczesnym etapie ewolucji materii organicznej. Ich składniki zostają usunięte przez organizmy saprofityczne lub stanowią budulec amorficznej materii organicznej, tworzącej się w wyniku ich rekombinacji (T i s s o t, W e l t e 1984). Jednak istnieje wiele biomakrocząsteczek o niezmienionej lub prawie niezmienionej chemicznej strukturze, które w osadach nie ulegają rozkładowi. Ponadto stężenie substancji tego typu znacznie się podwyższa dzięki usuwaniu składników mniej odpornych.

Algaenany są grupą makromolekularnych, nierozpuszczalnych i nie ulegających hydrolizie substancji o charakterze alifatycznym. Stwierdzono ich obecność w ścianach komórkowych licznych glonów, takich jak: *Botryococcus braunii*, zielenice czy dinoflagellaty, a także w ścianach komórek fikobiontów porostów (A t k i n s o n i in. 1972; T e g e l a a r i in. 1989; d e L e e u w, L a r g e a u 1993). Wykazano, że prekursorem algaenanu jest kwas oleinowy, który prawdopodobnie tworzy pochodne  $C_{28}$ ,  $C_{30}$  i  $C_{32}$ , następnie redukowane do aldehydów. Produkty tej ostatniej reakcji dimeryzują i epoksydują, tworząc makromolekularną strukturę algaenanu (L a u r e i l l a r d i in. 1986). Zasadniczym produktem termicznego rozkładu algaenanu są *n*-alkany, natomiast macerałem odpowiadającym algaenonowi w składzie petrograficznym jest algin.

Kutany stanowią makromolekularną matrycę kutykul liści roślin naczyniowych o wysokim stopniu odporności na rozkład zachodzący w osadach. Podczas gdy ekstrahowalny materiał kutykul składa się z długotańcuchowych lipidów, węglo-

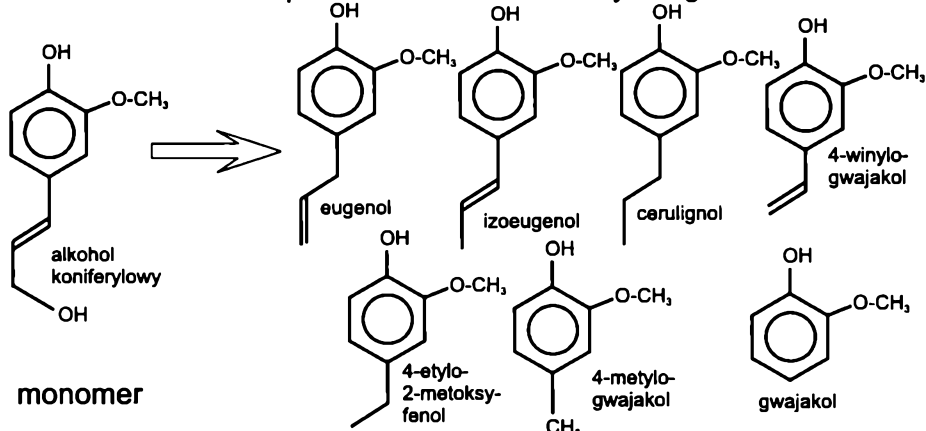
wodorów alifatycznych, kwasów tłuszczowych i alkanoli, matryca kutykuli ma charakter alifatycznej sieci związanej kowalencyjnie z włóknami celulozy (Nip i in. 1986; Tegelaar i in. 1989, 1993). Badania chemolityczne potwierdziły, że sieć alifatyczna jest powiązana wiązaniami eterowymi, a głównymi produktami takiego rozkładu są prawie wyłącznie homologi  $C_{27}$ ,  $C_{29}$  i  $C_{31}$  (de Leeuw i in. 1991). Głównym produktem termicznym kutan są *n*-alkany, a macerałem odpowiadającym kutanom – kutyinit.

Charakter chemiczny podobny do kutan wykazują suberany, choć ich produkty pirolizy są bogatsze w związki aromatyczne (Tegelaar i in. 1993; Tegelaar i in. 1995). Suberynit jest macerałem odpowiadającym suberanom.

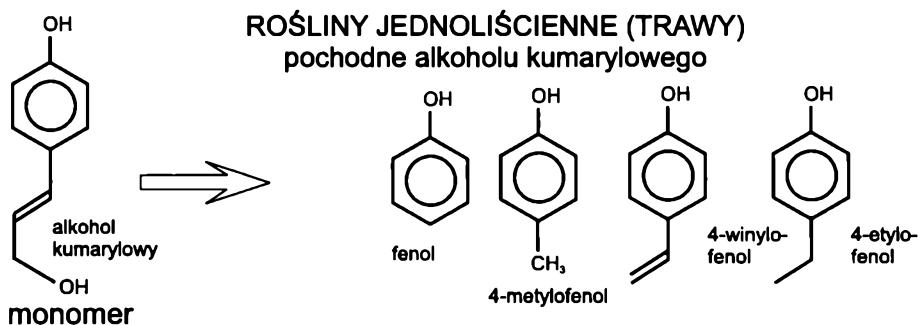
Kopalne żywice nagonasiennych, których macerałowym odpowiednikiem jest rezynit, zawierają makromolekuły zbudowane w znacznej części z diterpenoidów o strukturze labdanu. Prawdopodobnie związki takie, jak: kwas abietanowy, komunol, labdatrien, biformen i inne wolne związki obecne w żywicach, polimeryzują pod wpływem światła i/lub tlenu, tworząc ten typ makromolekuły (Anderson i in. 1989; de Leeuw i in. 1991; Hatcher, Clifford 1997).

Lignina, inaczej drzewnik, jest podstawowym obiektem zainteresowania geochemicznego ze względu na jej rolę w tworzeniu się kwasów huminowych. Stanowi złożoną polimeryczną substancję usztywniającą ścianki komórkowe wyższych roślin naczyniowych we włóknistej i zdrewniałej tkance, począwszy od tak prymitywnych rodzajów, jak paprocie. Wyjątek stanowią mchy i rośliny taksonomicznie niższe od nich oraz niektóre rośliny wodne. Związki będące monomerami ligniny są biosynteżowane w wielu etapach, poczynając od dwóch aminokwasów – fenyloalaniny i tyrozyny. Lignina łączy się z hemicelulozą wiązaniem kowalencyjnym, inkrustując tkanki roślin w starszych włóknach, co pozwala roślinom na opieranie się wpływowi grawitacji oraz wiatru, a zatem odgrywa rolę strukturalną i ochronną. Ponieważ ligniny nie są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach obojętnych, w badaniach ich składu korzysta się z metod pirolitycznych lub destrukcji chemicznej (np. wodnymi roztworami mocnych zasad lub kwaśnych siarczynów metali alkalicznych). Stwierdzono, że chemiczny skład ligniny, oparty na różnych monomerach pochodnych fenolu, oraz stopień jej usieciowania zależą od typu rośliny, która ją syntezuje. Zasadniczym monomerem ligniny drzew iglastych jest alkohol koniferylowy, dający podczas pirolizy wiele metoksylowych, karboksylowych, hydroksylowych oraz alkilowych pochodnych fenolu podstawionych w pozycji *orto* i *para*, czyli mających zasadniczą strukturę opartą na cząsteczce gwajakolu. Gwajakol także jest produktem występującym w najwyższych stężeniach w pirolizatach tego typu ligniny (Saiz-Jimenez, de Leeuw 1985; Hatcher i in. 1992; Stankiewicz i in. 1996; Hatcher, Clifford 1997; Fabiańska 2003, 2005) (rys. 3.24). Lignina roślin okrytozalążkowych jednoliściennych (roślin zielnych) jako główny monomer zawiera alkohol *p*-kumarylowy, stąd dominującymi produktami rozkładu są fenol i jego pochodne podstawione w pozycji *para*. Natomiast lignina roślin okrytozalążkowych dwuliściennych (drzew liściastych) jest najsilniej usieciowana, a jej monomer to alkohol sinapylowy. Produkty rozkładu takiego produktu przeobrażenia ligniny to przede

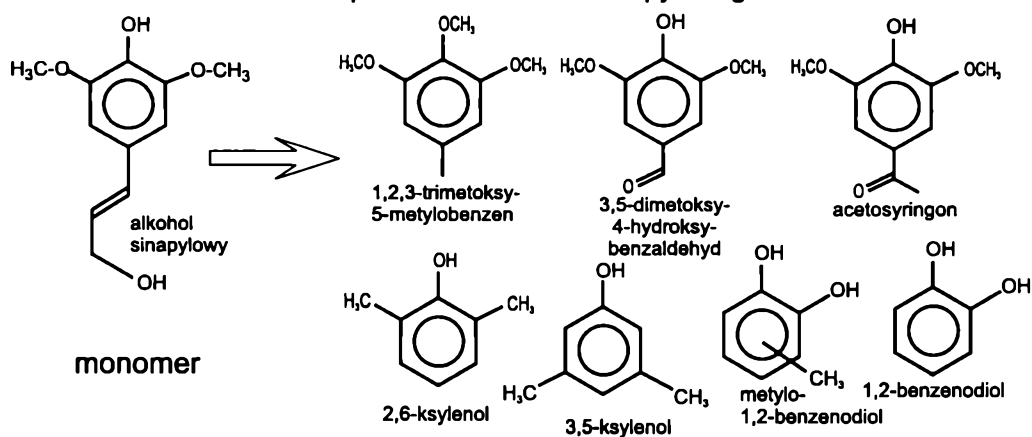
**DRZEWA IGLASTE**  
 pochodne alkoholu koniferylowego



**ROŚLINY JEDNOLIŚCIENNE (TRAWY)**  
 pochodne alkoholu kumarylowego



**ROŚLINY DWULIŚCIENNE (DRZEWA I KRZEWY LIŚCIASTE)**  
 pochodne alkoholu sinapylowego



Rys. 3.24. Związki występujące w pirolizatach lignin o różnym źródle biologicznym (na podstawie danych Hatcher i in. 1992; Hatcher, Clifford 1997 oraz badań własnych)



wszystkim ksilenole i benzenodiole (E w b a n k i in. 1996) oraz aldehydy i kwasy benzytowe podstawione w pozycjach 3-, 4-, i 5- przez grupy metoksyłowe, metylole lub hydroksylole (F a b i a ń s k a 2002a, b, 2005). Lignina mchów rodzaju torfowiec (*Sphagnum*) wykazuje unikalny skład, w którym dominuje alkohol *p*-kumarylowy. Makrozwiązki zbudowane z monomerów alkoholu *p*-kumarylowego i sinapyłowego o strukturze przypominającej nieco strukturę ligniny znaleziono również w niektórych grzybach (de L e e u w, L a r g e a u 1993).

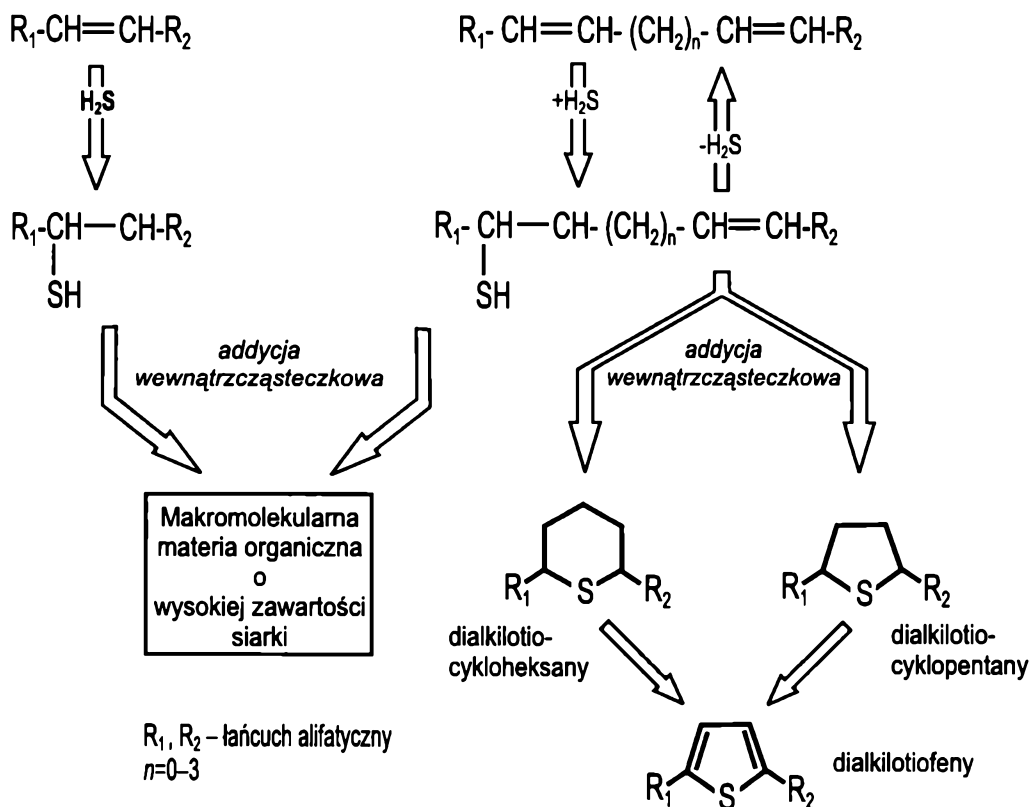
Fenolowe komponenty ligniny są zasadniczo odporne na rozkład bakteryjny podczas depozycji, lecz mogą być degradowane przez grzyby i niektóre bakterie występujące w środowisku lądowym i to tylko w warunkach aerobowych. Stąd ligniny mogą przetrwać wczesną diagenезę osadu jedynie z niewielkimi zmianami chemicznymi, takimi jak: demetylacja pobocznych grup metoksyłowych, przerwanie wiązania eterowego oraz dehydroksylacja, a ich makrocząsteczki wchodzi w skład powstającego protokerogenu (H a t c h e r, C l i f f o r d 1997; P a y n e, O r t o l e v a 2001). Ligniny uważa się za podstawowy prekursor biologiczny huminitu i witrinitu, a ich składowe fenole mogą być rozpoznane w węglach kamiennych i brunatnych oraz w kerogenie skał osadowych o wystarczająco wysokim udziale lądowego materiału biologicznego. Różnice składu chemicznego poszczególnych typów lignin znalazły zastosowanie w identyfikacji rodzaju roślin naczyniowych biorących udział w tworzeniu materii organicznej (H a t c h e r i in. 1992; S t a n k i e w i c z i in. 1996; H a t c h e r, C l i f f o r d 1997; C o t r i m d a C u n h a i in. 2001; F a b b r i i in. 2002; F a b i a ń s k a 2002a, b, 2003).

Taniny, substancje występujące w roślinach naczyniowych pełniące funkcję repelentów dla roślinożerców (gorzki smak), mają mniejsze znaczenie geochemiczne niż ligniny. Skład chemiczny tanin jest zdominowany przez węglowodory aromatyczne o skondensowanych pierścieniach podstawionych grupami hydroksylowymi, a ich jednostkami strukturalnymi są takie związki, jak kwas gallusowy i kwas elagowy oraz niektóre flawonoidy (T a y l o r i in. 1998).

### **3.3.2. Związki makromolekularne tworzące się w geosferze**

Kolejną grupą substancji badanych w destrukcyjnej analizie materii organicznej są związki pochodzące z makromolekuły tworzącej się w osadzie na drodze geochemicznej, przede wszystkim związki siarki, takie jak: tiole, tiolany, tiofeny, benzotiofeny wykorzystywane jako wskaźniki środowisk bogatych w donory siarki (S i n n i n g h e D a m s t e i in. 1989b; B u d z y n s k i i in. 1991; S i n n i n g h e D a m s t e i in. 1992a), siarczki policykliczne (P o i n s o t i in. 1998) czy siarczki hopanoidów (S i n n i n g h e D a m s t e i in. 1995; K ö s t e r i in. 1997). Badania nad występowaniem organicznych związków siarki i sposobem ich przyłączenia do makromolekuły zostały opisane w wielu publikacjach, zarówno ze względów technologiczno-środowiskowych, jak i z uwagi na niejasną rolę siarki w ewolucji materii organicznej.

Według J.S. Sinninghe Damste i in. (1989b, 1992a), wspomniana wcześniej reakcja tworzenia się tiofenów i tioli prowadzi w dalszym etapie do powstawania makromolekularnych struktur o wysokiej zawartości siarki (tzw. naturalna wulkanizacja). Proces ten jest możliwy dzięki tworzeniu się siarczków podczas rozkładu białek, z udziałem bakterii redukujących siarczany i przy niskiej zawartości żelaza (II) w środowisku (osady nieklastyczne, ewaporaty). Efektem tego jest przyłączanie siarki w postaci siarczków lub nawet siarki rodzimej do związków nienasyconych o niskich masach cząsteczkowych podczas wczesnej diagenety. Jako prawdopodobny nienasycony substrat inicjujący proces mogą wystąpić: izoprenoidalny alken pochodzący z *Archaeobakteria*, bakteryjny hopanoid z wiązaniami podwójnymi, długołańcuchowe nienasycone ketony (C<sub>37</sub>-C<sub>38</sub>) z kokolitoforów czy fitadieny z chlorofilu. Addycja do wiązania podwójnego prowadzi do powstania tiolu, a dalszy przebieg reakcji ma postać powtarzającej się reakcji addycji prowadzącej do utworzenia się makrocząsteczek o wysokiej zawartości siarki (rys. 3.25). W całym procesie tworzenia się kerogenu według powyższego modelu bezpośrednie włączanie lipidów w makromolekułę kerogenu, choć dobrze udokumentowane, ma jedynie pomniejsze znaczenie, a geneza i wydzielanie węglowodorów są



Rys. 3.25. Reakcja addycji siarkowodoru lub siarczku do wiązania podwójnego prowadząca do utworzenia się makrocząsteczek materii organicznej o wysokiej zawartości siarki (wg de Leeuw, Largeau 1993)

interpretowane na poziomie cząsteczkowym jako efekt termicznej dysocjacji trwałych geomakromolekuł i makromolekuł o wysokiej zawartości siarki (Sinninghe Damste i in. 1989b; Eglinton i in. 1993; de Leeuw, Largeau 1993; Lei i in. 1994; Urban i in. 1999). Przymuszcza się procesowi wprowadzania siarki do makromolekuły towarzyszy podobny proces wprowadzania atomów tlenu, oparty na rodnikowym lub jonowym mechanizmie przyłączania do wiązań podwójnych. Pojedyncze atomy tlenu oraz rodniki hydroksylowe mogą powstawać na drodze fotochemicznej w strefie eufotycznej (Jenisch-Anton i in. 1999).

Jednak nadal głównym problemem pozostaje wyjaśnienie, dlaczego stabilne termicznie alkilotiofeny zanikają znacznie wcześniej w toku ewolucji termicznej niż alkilobenzeny, chociaż energia wiązania  $\beta$  alkilotiofenów jest praktycznie taka sama, jak w alkilobenzenach. J.S. Sinninghe Damste z zespołem (1989c, 1992a) po poddaniu badaniom pirolitycznym węgla brunatnych o wysokiej zawartości siarki postawił hipotezę, że może być to spowodowane sposobem wiązania struktur alkilotiofenowych w makromolekule przez wielokrotne słabe wiązania S-C, które zostają zerwane w wyższych temperaturach w miarę przeobrażenia termicznego materii organicznej. Późniejsze badania ujawniły jednak, że alkilotiofeny pojawiają się w fazie bitumicznej stosunkowo wcześnie, tworząc się ze szkieletu węglowego połączonego mostkami siarkowymi (S-S). H.M.E. Van Kaam-Peters i in. (1998) przypuszczają, że zasadniczą rolę odgrywają tu szkielety cząsteczkowe monosacharydów, których liczne grupy funkcyjne pozwalają na reakcję z nieorganicznymi związkami siarki i utworzenie łańcuchów polisulfidowych. Kwestia ta nadal pozostaje otwarta.

## Budowa geologiczna wybranych złóż węgla brunatnych

### 4.1. Występowanie złóż węgla brunatnego w Polsce

Na obszarze Polski złoża węgla brunatnego występują w warstwach górnego triasu, dolnej jury, górnej kredy oraz miocenu (Ciuk 1981; Piwocki 1983, 1992; Kasiński 2000a). Znaczna zasobność i zróżnicowanie litologiczne polskich węgla brunatnych są powodem ich istotnego znaczenia ekonomicznego jako nośnika energii i ewentualnego surowca chemicznego.

Wartość ekonomiczna mezozoicznych, twardych, błyszczących węgla brunatnych jest niewielka, przede wszystkim ze względu na ich ograniczoną ilość. Należą do nich: wystąpienia w ilastych utworach północnych stoków Gór Świętokrzyskich (kajper–retyk), mające postać cienkich soczew i wkładek o miąższości 0,05–0,35 m, wyeksploatowane już pokłady liasowych węgla blanowickich (rejon Zawiercia, Blanowic i Siewierza) oraz górnokredowe (santon) węgle brunatne rejonu Bolesławca (Dolny Śląsk) występujące w łażach kaolinowych. Cienkie wkładki węgla brunatnych o znaczeniu przyrodniczym są spotykane również w utworach jury środkowej (wezul i baton) na Niżu Polskim (Ciuk 1981; Piwocki 1983).

Złoża miękkich węgla brunatnych występują na Niżu Polskim oraz na obszarze Zapadliska Przedkarpackiego (rys. 4.1). Złoża wieku miocenijskiego mają podstawowe znaczenie ekonomiczne, choć z obszaru Polski są również znane wystąpienia węgla brunatnych paleoceńskich, eoceńskich, oligoceńskich oraz niewielkie pokłady węgla pliocenijskich (Piwocki 1983; Ciuk, Piwocki 1990; Piwocki 1992, 1998).

Warstwy węglonośne neogenu są obecne w obrębie trzech jednostek geologicznych: (1) epiplatformowego trzeciorzędowego basenu północno-zachodnioeuropejskiego, który był połączony w paleogenie ze wschodnią częścią Europy, (2) alpejskiego Zapadliska Przedkarpackiego i (3) alpejskiego orogenu karpackiego.

Osady basenu północno-zachodniego są rozprzestrzenione na większej części Niżu Polskiego, natomiast osady dwóch pozostałych jednostek ograniczają się do Polski południowej (rys. 4.1). Polska część basenu północno-zachodnioeuro-



**Rys. 4.1.** Mapa występowania złóż miękkich węgli brunatnych w Polsce (wg Ciuka i Piwockiego, 1990 oraz Piwockiego 1992) ze wskazaniem miejsc poboru próbek badanych węgli brunatnych:

- 1 – węgle brunatne, 2 – osady paleogenu i neogenu, 3 – osady miocenu w Zapadlisku Przedkarpackim, 4 – obszary bez złóż paleogenu i neogenu

pejskiego obejmuje obszary dwóch głównych jednostek geotektonicznych: prekambryjskiej platformy wschodnioeuropejskiej i środkowoeuropejskiej platformy paleozoicznej. Warstwy węglonośne neogenu stanowią część osadów pokrywających te platformy. Tworzyły się one w obrębie basenu sedymentacyjnego, rozciągającego się od Morza Północnego na obszarze Holandii, Danii, Niemiec i Polski po Białoruś i Ukrainę. W południowo-zachodniej części Polski basen ten obejmuje niektóre partie bloku Przedgórze Sudeckiego oraz Sudety, gdzie skały neogenu zalegają niezgodnie na sfałdowanym podłożu lub starszych jednostkach strukturalnych (Piwocki 1983; Ciuk, Piwocki 1990; Piwocki 1992; Matl 1996). Osady paleogenu i neogenu na Niżu Polskim obejmują obszar o po-

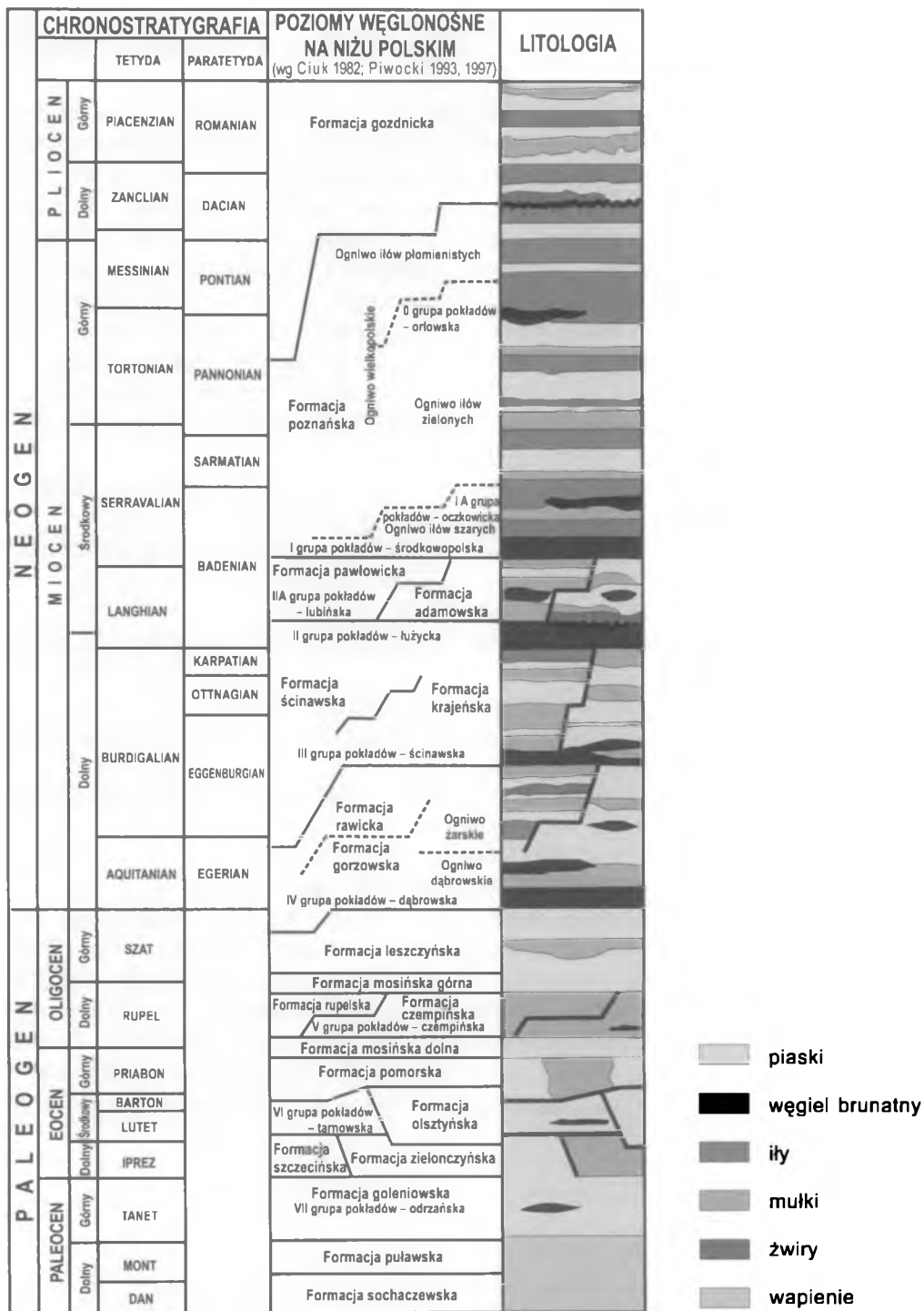
wierzchni około 180 000 km<sup>2</sup>, przy miąższości 10–50 m. W Polsce północnej i północno-zachodniej lepiej rozwinięte są warstwy paleogenu, a w Polsce południowo-zachodniej – warstwy neogenu.

Powstawanie formacji węglonośnych węgla brunatnych na Niziu Polskim wydaje się związane z ogólnymi prawidłowościami rozwoju osadowej pokrywy tych platform. W paleogenie dominują epikontynentalne osady morskie cyklu regresywnego przerywanego kilkoma epizodami transgresywnymi. Podrzędne znaczenie mają paleogeniczne węglonośne osady synchroniczne z formacją morską. Neogen (miejscami z górnym oligoceniem) reprezentowany jest przez śródlądową i brackiczną formację węglonośną, która ku stropowi przechodzi w formację ilastą (Piwocki 1983; Matl 1997; Szwed-Lorenz 2001).

W profilu Niziu Polskiego wyróżniono wiele poziomów węglonośnych zwanych grupami pokładów (rys. 4.2). Różnią się one zasięgiem, liczbą pokładów i miąższością. Wyróżniono następujące grupy pokładów (wiązki) (Piwocki 1992; Matl 1997; Szwed-Lorenz 2001):

- orłowska grupa pokładów (O) – górny miocen (dawniej zaliczana do pliocenu),
- oczkowska grupa pokładów (Ia) – środkowy miocen,
- środkowopolska grupa pokładów (I) – środkowy miocen (dawniej zaliczana do górnego miocenu),
- lubińska grupa pokładów (IIa) – środkowy miocen,
- łuzicka grupa pokładów (II) – górna część dolnego miocenu (dawniej zaliczana do górnego oligocenu),
- ścinawska grupa pokładów (III) – dolny miocen,
- dąbrowska (lub głogowska) grupa pokładów (IV) – najniższy dolny miocen (dawniej zaliczana do górnego oligocenu),
- czempińska grupa pokładów (V) – dolna część górnego oligocenu (dawniej zaliczana do środkowego oligocenu),
- tanowska grupa pokładów (VI) – środkowy eocen,
- odrzańska grupa pokładów (VII) – górny paleocen.

Największe znaczenie gospodarcze mają brunatne węgle ze środkowego i górnego miocenu, szczególnie te zalegające na platformie paleozoicznej. Węgla brunatne miękkie występują na znacznych obszarach zachodniej i środkowej Polski w formie pokładów i rozległych soczew zalegających poziomo lub prawie poziomo. Niektóre ze złóż pokładowych zostały wtórnie zaburzone glacialnie. Niewielkie wystąpienia i złoża miękkich węgla brunatnych są znane w molasowych osadach karpaccich rowu Przedgórze oraz w zapadliskach śródgórzskich na terenie Karpat (Piwocki 1983).



Rys. 4.2. Schemat litostratygraficzny paleogenu i neogenu węglonośnego Polski (Gradstein, Ogg 1996; Rögl 1996; Szwed-Lorenz 2001)

## 4.2. Wybrane zagłębia węgla brunatnego w Polsce

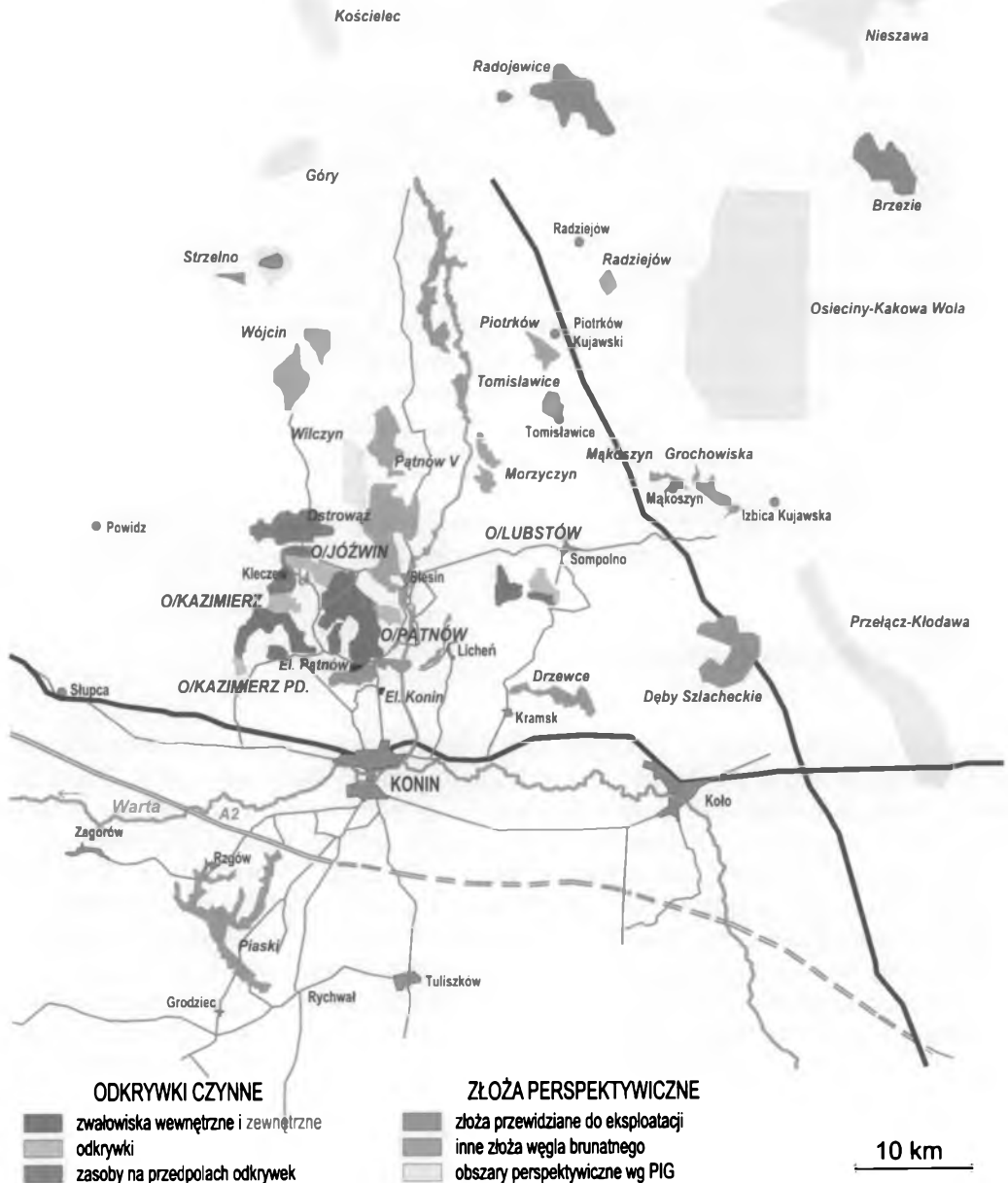
Złoże Zapadliska Przedkarpackiego i Karpat mają jedynie niewielkie, lokalne znaczenie ekonomiczne. Główne mioceńskie złoże bilansowe o największej wartości ekonomicznej występuje na terenie Nizy Polskiego, stanowiąc 80% całkowitych geologicznych zasobów węgla brunatnych w Polsce o sumarycznej powierzchni 5418 km<sup>2</sup> (Piwocki 1992). Należą do nich:

- złoże środkowomioceńskie, do których zaliczamy I grupę pokładów (środkowopolską) ze złożami Zagłębia Konińskiego i Adamowskiego, a także mniej istotną, bo nie eksploatowaną grupę pokładów IA (oczkowicka) i IIA (lubińska); kopalnie – „Kazimierz” i „Józwin”, złoże Pątnów I;
- złoże z przelomu miocenu dolnego i środkowego lub najwyższej części miocenu dolnego, do których zaliczamy II grupę pokładów (łużycką) ze złożami Zagłębia Lubuskiego i Turowskiego (pokład II) oraz główne pokłady złożeń: Legnica, Bełchatów i Lubstów;
- złoże dolnomioceńskie z IV grupą pokładów (dąbrowską) ze złożami: Mosty, Gubin, Zasieki-Brody (Piwocki 1993, 1997; Szwed-Lorenz 2001).

### 4.2.1. Zagłębie Konińskie

Złoże węgla brunatnego Zagłębia Konińskiego występuje w rejonie na północ od Konina i w okolicach Turka, w dorzeczu środkowej Warty (rys. 4.3). Podłoże pokładu węgla brunatnego stanowią wapienie margliste i piaszczyste, miejscami piaskowce wapniste z glaukonitem oraz margle górnej kredy (mastrycht), na których zalegają utwory zbudowane z piasków i mułów (Ciuk 1991). W większości są to osady miocenu górnego, jedynie w okolicy Lubstowa pojawiają się starsze utwory paleocenu, eocenu i oligocenu. Warstwy adamowskie (miąższość 6,0–18,2 m; średnio 12,1 m) zbudowane są z piasków kwarcowych szarych i brudnoszarych, miejscami zailonych. W górnych partiach zawierają domieszki pyłu węglowego (piaski węgliste). Często spotyka się w nich drobne, pojedyncze szczątki roślin. Zwykle są to czarne, sprasowane i częściowo zsylikowane korzenie. Nad tymi warstwami znajduje się seria węglowa o zmiennej grubości 3–20 m (najczęściej 6–8 m), należąca do poziomu węglowego I warstw środkowopolskich. Tworzy ją jednolity pokład węgla brunatnego, lokalnie z wkładką ility rozdzielającego węgiel na dwie ławy. W części stropowej pokładu pojawia się niekiedy poziom węglowy Ia, z cienkimi wkładkami węgla brunatnego, obecnymi w ility miocenu górnego i pliocenu. Nadkład stanowią ility, piaski i gliny plejstocieńskie i holocieńskie o grubości 20–60 m. Lokalnie w rejonie pojawiają się warstwy poznańskie dolne i górne, głównie w rejonie Konina. Leżą one w warstwach stropowych złożeń węgla brunatnego lub na zwietrzelinie wapieni mastrychtu. Warstwy poznańskie tworzą szare, drobnoziarniste piaski kwarcowe i brunatne ility oraz ility piaszczyste lub zailone piaski pylaste, zazwyczaj z domieszką ility zielonego i niebie-





**Rys. 4.3.** Mapa lokalizacyjna opróbowanych odkrywek Zagłębia Konińskiego (dane wg KWB „Konin” w Kleczewie)

skawego (Ciuk 1991). Utwory paleogenu i neogenu przykrywają osady plejstocenu i holocenu o niewielkiej miąższości.

Złoża węgla brunatnego występujące w tym zagłębiu należą do złóż jednopoładowych typu soczewowego. Zawierają węgiel detrytowy i ksyloedetrytowy (Kwiecińska, Wagner 1997).

## Złoże Pątnów

### Odkrywka Kazimierz

Odkrywka Kazimierz usytuowana jest na złożu Pątnów III, w obrębie rowu Kleczewa. Eksploatacja odbywała się na dwóch polach: Kazimierz Południe i Kazimierz Północ (Włodarczyk 1997). Obecnie czynna jest jedynie odkrywka Kazimierz Północ. Rów Kleczewa znajduje się na północ od Konina, w trójkącie pomiędzy Kazimierzem Biskupim, Kleczewem a Mikorzynem (rys. 4.3). Złóża węgla brunatnych są tu ułożone w kierunku N-S i NW-SW. Złoże Pątnów I ma orientację N-S, Pątnów II zaś – NW-SE; razem stanowią wschodnią odnogę rowu Kleczewa, podczas gdy złoże Pątnów III, ułożone południkowo, stanowi zachodnią odnogę rowu Kleczewa (Widera 1998). W spągu rowu Kleczewa występują margle i wapienie górnokredowe, leżące na głębokości od 20–30 m do 100–150 m. Poglądowy schemat zalegania warstw węgla brunatnego w tej odkrywce przedstawia rys. 4.4.

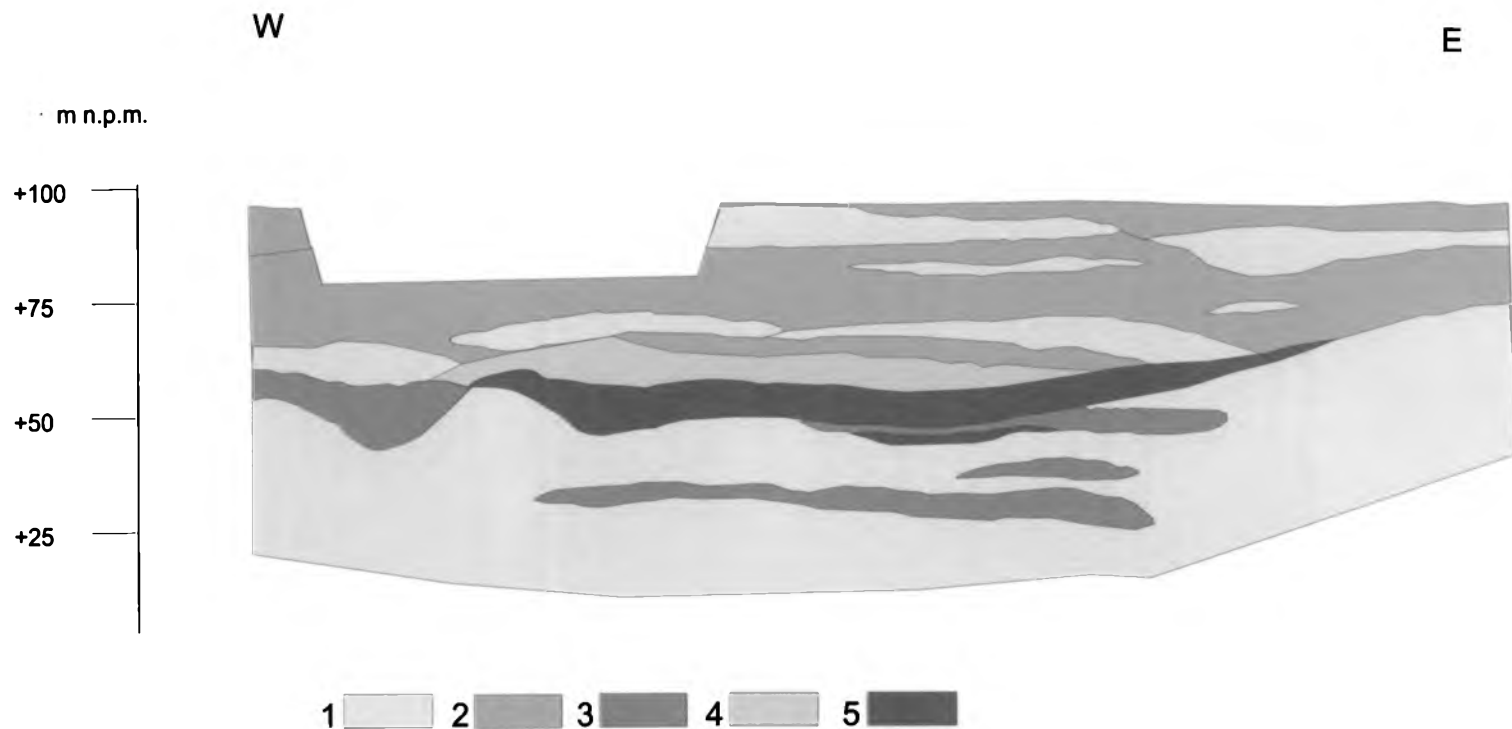
Obszar rowu Kleczewa w czasie narastania masy torfowej stanowił jeden wspólny basen sedymentacyjny, cechujący się zróżnicowaną szybkością subsydencji w różnych jego częściach w kolejnych okresach rozwoju torfowiska (Widera 1998). W obrębie utworów neogenu reprezentowanych przez mułki i piaski występują pokłady węgla brunatnego. Utwory te tworzą pokrywę o miąższości 50–100 m, maksymalnie do 450 m. Formacja węglonośna obejmuje utwory od górnego paleocenu do górnego miocenu. Tworzą ją piaski, mułki i ropy, wśród których występuje siedem różnowiekowych poziomów węglonośnych utworzonych przez wiązki pokładów (Widera 1998; Dec, Ślusarczyk 2001). Zasadnicze znaczenie ekonomiczne mają węgle brunatne górnego miocenu, zaliczane do środkowopolskiej grupy pokładów. W obrębie pokładu stwierdzono występowanie większości litotypów węgla brunatnego, czyli węgla detrytowych, detroksylitowych i ksylitowych, z akcesorycznymi wystąpieniami fuzynu (Brzyski, Majewski 1976; Majewski 1998).

Miąższość formacji węglonośnej i miąższość pokładów węgla brunatnego są uzależnione od morfologii starszego podłoża. Synsedymantacyjne ruchy tektoniczne powodowały tworzenie rowów i obniżen, w których miała miejsce wzmożona akumulacja węgla brunatnego powodująca większą grubość pokładu.

Nadkład formacji węglonośnej stanowią plioceńskie zielone ropy z przewarstwieniami piasku pylastego oraz gliny zwałowe i piaski fluwioglacjalne plejstocenu i holocenu, wypełniające często rynny erozyjne w podłożu neogenu.

### Odkrywka Józwin

Odkrywka Józwin eksploatuje od 1971 r. zachodnią część złoża Pątnów, a więc znajduje się na obszarze rowu Kleczewa, leżącego w obrębie elewacji konińskiej. Odkrywka ta usytuowana była kolejno na złożu Pątnów II, w północnej części



**Rys. 4.4.** Schematyczny przekrój przez złożę węgla brunatnego Kazimierz (wg danych KWB w Kleczewie, Domańska, Majewski 1976):  
 1 – piaski, 2 – gliny żółte, 3 – mułki, pyły, 4 – ility poznańskie, 5 – węgiel brunatny

złoża Pątnów III, a obecnie Pątnów IV (tzw. Józwin IIB) (Włodarczyk 1997). Złoże ma charakter jednopokładowy (rys. 4.5). Węgłe brunatne eksploatowane w tej odkrywce są podobne do węgla brunatnych odkrywki Kazimierz. Są to głównie węgle detrytowe niewarstwowane, z licznymi okruchami i szczapami krucho-węgli ksylitowych. Występują licznie warstwy węgla przejaśnionych brązo-wo-żółtych oraz warstewki fuzynu (Szwed-Lorenz 1988; Majewski 1998).

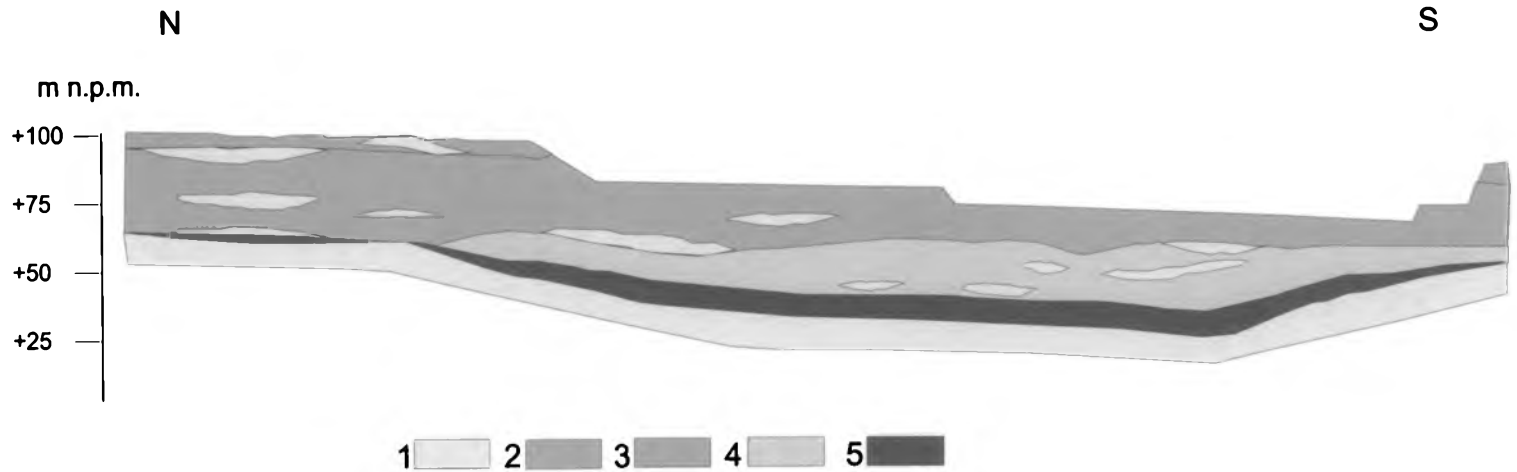
Nad eksploatowanym pokładem węgla brunatnego występuje warstwa szarych iłów z wkładkami lignitów i węgla detrytowych (grupa iłów poznańskich). Wyżej zalegają ility zielone (miąższość do 2 m), a na nich kilkumetrowa warstwa iłów płomienistych (Jędrzejewska i in. 1989).

## Złoże Lubstów

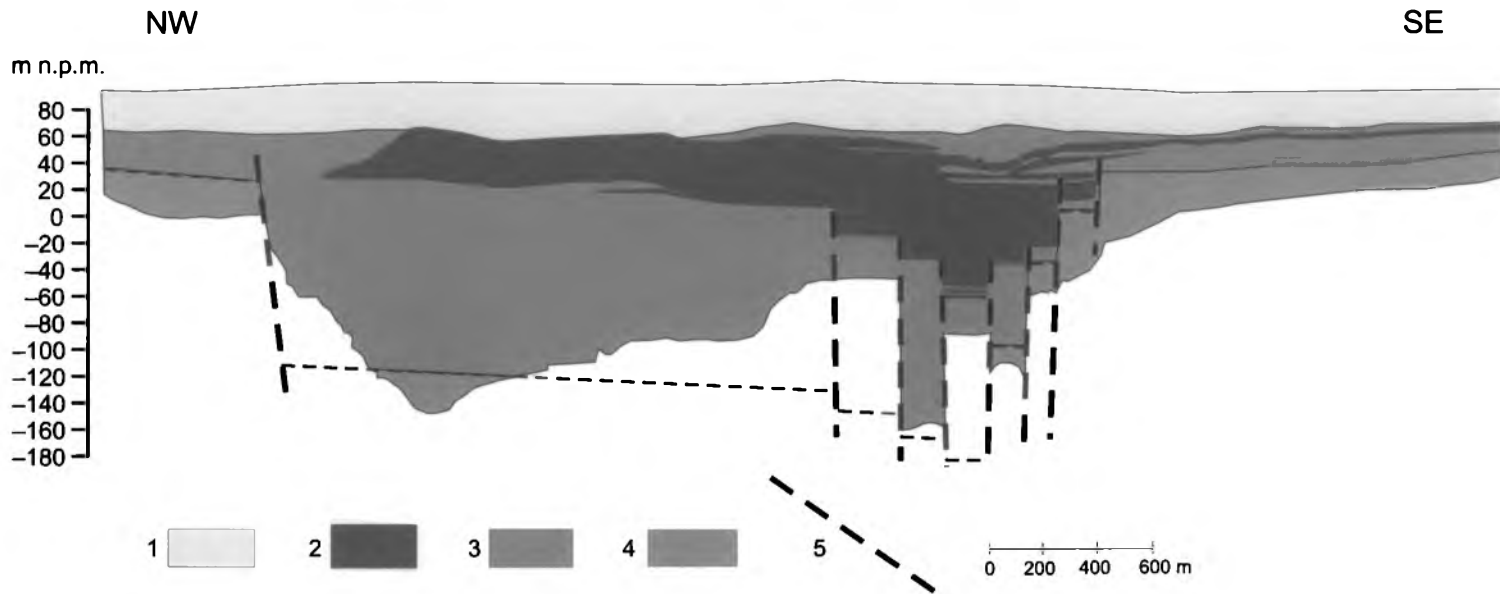
Złoże węgla brunatnego Lubstów znajduje się około 20 km na NE od Konina (rys. 4.3). Osady neogenu i paleogenu wypełniają rów tektoniczny na obszarze elewacji konińskiej. W mezozoicznym stropie rowu oraz w osadach neogenu i paleogenu wypełniających go stwierdzono istnienie wielu dyslokacji nieciągłych (Widera 1998, 2000).

Rów Lubstowa prezentuje najpełniejszy profil osadów neogenu i paleogenu na obszarze całej elewacji konińskiej (rys. 4.6). Zalegają one niezgodnie na marglach dolnomastyckich kredy górnej. Profil obejmuje osady od górnego eocenu po górny miocen (Biernat 1962; Ciuk, Grabowska 1991; Widera 1998, 2000). Osady górnego eocenu stanowią głównie piaski i kruche piaskowce glaukonitowe z mikrofauną otwornicową (Matl i in. 1979). Oligocen, na obszarze elewacji konińskiej występujący jedynie w rowie Lubstowa, jest reprezentowany przez piaski i żwiry glaukonitowe zawierające plankton morski oraz łupki i mułowce węgliste z wkładkami węgla brunatnych w stropie (Ciuk, Grabowska 1991). Osady piaszczyste, obejmujące szare albo szarobrunatne piaski węgliste lub zawęglone podścielające dolny pokład węgla brunatnego (II pokład łużycki), zaliczono do warstw rawickich miocenu dolnego (Ciuk, Grabowska 1991). Według obecnego schematu litostratygraficznego neogenu Nizy Polskiego, osady te koreluje się z wczesnomioceną formacją rawicką (Piwocki, Tworzydło-Ziemińska 1995, 1997). Na pozostałym obszarze elewacji konińskiej formacja rawicka obejmuje znaczny obszar i podściela pokłady węgla brunatnego stanowiące I pokład środkowopolski.

Osady środkowomiocenkie rowu Lubstowa składają się z dwóch wyodrębnionych pokładów węgla brunatnego, rozdzielonych przez osady piaszczysto-ilaste oraz zazębające się z węglami brunatnymi osady mineralne (piaski i mułki), wyklinowujące się w kierunku osi rowu Lubstowa (rys. 4.6). Dolny pokład węgla brunatnego, zaliczony do II pokładu łużyckiego (lokalnie nazwany pokładem lubstowskim), osiąga grubość do 86,2 m. Przerosty piaszczysto-ilaste, stanowiące formację adamowską, mają miąższość 3–10 m, maksymalnie do 26 m, wy-



**Rys. 4.5.** Schematyczny przekrój przez złożę węgla brunatnego Józwin (wg KWB „Konin” w Kleczewie):  
 1 – piaski, 2 – gliny zwalowe żółte, 3 – mułki, pyły, 4 – ily poznańskie, 5 – węgiel brunatny



**Rys. 4.6.** Schematyczny przekrój przez złożę węgla brunatnego Lubstów (Ciuk, Grabowska 1991; Widera 1998; Szwed-Lorenz 2001):  
 1 – holocen i plejstocen, 2 – węgiel brunatny, 3 – paleogen i neogen, 4 – skały podłoża kredowego, 5 – uskoki

klinowując się ku krawędziom rowu. Górny pokład węgla brunatnego, zaliczony do I pokładu środkowopolskiego (konińskiego), cechuje niewielki zasięg i miąższość w granicach 3–8 m. Poza obszarem rowu Lubstowa, osady środkowioceńskie są reprezentowane jedynie przez węgle brunatne korelowane z I pokładem środkowopolskim (konińskim) oraz zazębiające się z węglami brunatnymi piaski rzeczne.

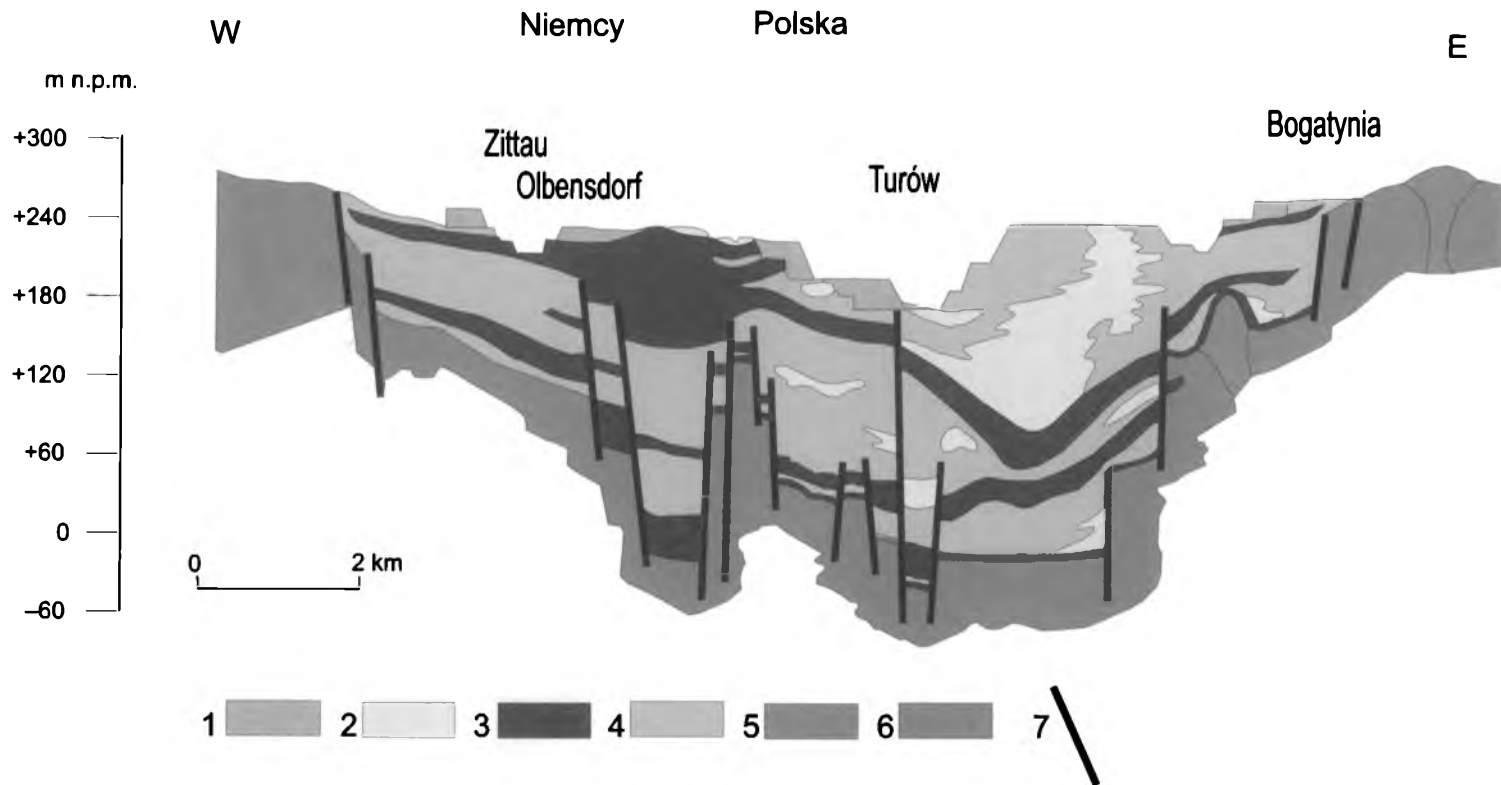
Górny miocen ma w rowie Lubstowa niewielki zasięg i jest reprezentowany przez ility serii poznańskiej (formacji poznańskiej), podścielone piaskami i mułkami z wkładkami węgla brunatnego. Na pozostałym obszarze elewacji konińskiej formację poznańską miąższości do kilkudziesięciu metrów reprezentują ility szare, oliwkowoniebieskie i płomieniste. Osady plioceniczne i preplejstoceniczne występują jedynie w Lubstowie i Józwinie (rów Kleczewa), tworząc bezwapniste piaski rzeczne, źle obtoczone, zawierające detrytus ksylicytowy.

Odkrywka Lubstów eksploatuje złoża Lubstów, w znacznej części już wyeksploatowane. Zakończenie wydobywania z tego złoża planowane jest na 2009 r. (Włodarczyk 1997). Złoże Lubstowa jest wyjątkowe w porównaniu z wieloma innymi złożami węgla brunatnego w Polsce, w których dominuje węgiel ksylicytowy. Jest ono zbudowane z dwóch pokładów: głównego, dolnego pokładu wykształconego w postaci węgla detrytowego, zwięzłego, w dolnej części złoża zżelifikowanego (Szwed-Lorenz 1986, 1988). Natomiast górny pokład tego złoża ma charakter podobny do węgli brunatnych wydobywanych w odkrywkach Kazimierz i Józwin położonych na złożu Pątnów.

## 4.2.2. Zagłębie Turoszowskie

### Złoże Turów

Zapadliskowe złożo węgla brunatnego Turów, stanowiące wschodnią część Górnołużyckiego Zagłębia Węglowego, położone jest w niecce żytawskiej, będącej wschodnią częścią środkowoeuropejskiego basenu węglonośnego. Jest to część strefy strukturalnej utworzonej przez masyw czeski wraz z Sudetami i masyw łużycki z Górami Kruszcowymi. Miąższość osadów neogenu i paleogenu wypełniających zapadlisko, zbudowane z paleozoicznych granitoidów i oligoceno-miocenicznych bazaltów, osiąga ponad 350 m. W profilu brak jest utworów mezozoicznych. W złożu tym wyróżnia się pięć kompleksów geologicznych (rys. 4.7): warstwy spągowe, dolny pokład węgla brunatnego, warstwy międzywęglowe, górny pokład węgla brunatnego oraz warstwy stropowe (Bieniewski 1966). Z kolei J.R. Kasieński (2000a) proponuje, by cały kompleks utworów węgla brunatnego zaliczyć do grupy górnołużyckiej tak, by mogła być skorelowana z sekwencją żytawską po stronie niemieckiej (Zittauer Folge). W skład grupy łużyckiej wchodzi pięć formacji: turoszowska, opolneńska, porajowska, biedrzychowic-



**Rys. 4.7.** Schematyczny przekrój przez złożę węgla brunatnego Turów (Kasiński 2000b; Szwed-Lorenz 2001):  
 1 – antropogen, 2 – piasek i żwir, 3 – węgiel brunatny, 4 – il i mułki, 5 – skały wulkaniczne, 6 – skały podłoża krystalicznego, 7 – uskoki



ka i rybarzowicka. Każda z nich stanowi cykl sedimentacyjny zaczynający się osadami klastycznymi, a kończący się pokładem węgla brunatnego lub utworami węglistymi (Kasiński, Piwocki 1993; Kasiński 2000a).

Dolny pokład węgla brunatnego (I) tego złoża występuje w stropie formacji opoleńskiej i wiekowo zaliczany jest do eggenburga (dolny miocen) w podziale stratygraficznym miocenu Paratetydy. Pokład ten, grubości 20–30 m, o licznych wkładkach ilastych, charakteryzuje się ciągłością występowania. Zaliczany jest do III pokładu ścinawskiego. W spągowej części tego pokładu występują węgle silnie spirytywizowane (Kasiński 2000a, b).

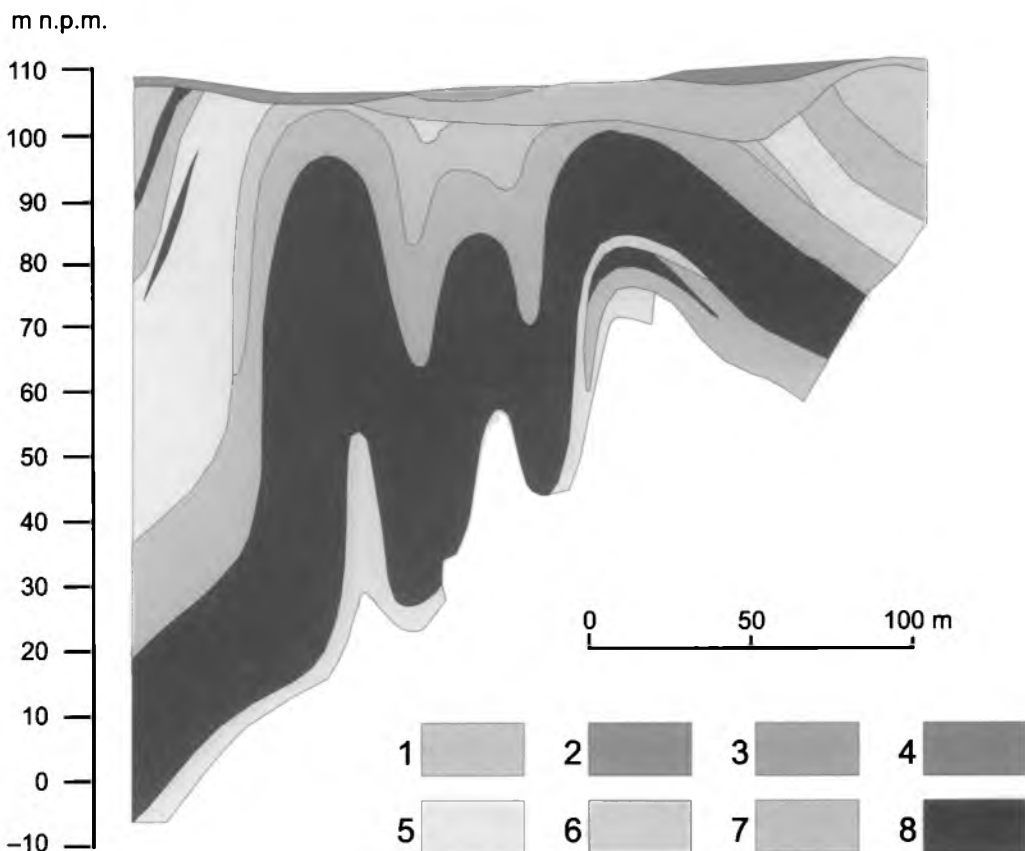
Górny pokład (II), zalegający w stropie formacji biedrzychowickiej, ma większy zasięg niż pokład dolny; osiąga miąższość 18–35 m. Wiekowo odpowiada karpatianowi i najniższemu badenianowi, korelując z II pokładem łużyckim, obecnie zaliczanym do miocenu dolnego i najniższego miocenu środkowego. Pokład ten zbudowany jest zasadniczo z węgla ksyloedetrytowych i detroksylitowych, a węgle detrytowe i ksylytowe stanowią jedynie niewielki procent pokładu. Liczne są warstewki węgla bitumicznych i półbitumicznych (Szwed-Lorenz 1986, 2001). Pokład ten jest jednorodny w północnej części basenu, natomiast ku południowi rozszczepia się na dwie ławy, przy czym w dokumentacji geologicznej ława górna jest określana jako pokład III (Kasiński 2000b).

### 4.2.3. Zagłębie Lubuskie

#### Złoże Sieniawa

Zagłębie Lubuskie najmniejsze z zagłębi Polski, położone na terenie środkowego Nadodrza, utraciło obecnie swe znaczenie gospodarcze (Kozłowski 1997). Kopalnia „Sieniawa” (okolice Sulęcina) (siodło VI), zamknięta w lipcu 2001 r. ze względu na niemożność znalezienia rynków zbytu, została ponownie otwarta w 2003 r. na siodle VIII i części siodła IX. Jest to ostatnia kopalnia węgla brunatnego pracująca w tym rejonie.

Złoże Sieniawa należy do złóż glacitektonicznych, ukształtowanych pod wpływem nacisku lodolodu na podłoże węglonośne w okresie zlodowacenia południowopolskiego i środkowopolskiego (Ciuk 1953; Dyjor, Pruc 1978). Złoże, o jednym pokładzie węgla brunatnego, ma postać nachylonych lub leżących fałdów i łusek (rys. 4.8). W sumie na obszarze złoża udokumentowano aż 27 sioseł węglowych. Taka budowa spowodowała konieczność prowadzenia zarówno eksploatacji podziemnej (siodło IV), jak i odkrywkowej (siodło VI, gdzie eksploatację prowadzono aż do 2001 r., oraz siodła VIII i IX na obecnym etapie istnienia kopalni). W podłożu warstw węglowych znajdują się margle górnej kredy (Teisseyre, Szwed-Lorenz 1973).



**Rys. 4.8.** Schematyczny przekrój przez złożo węgla brunatnego Sieniawa (Ciu k 1981):

1 – piaski, 2 – żwiry, 3 – gliny, 4 – gliny zwałowe, 5 – piaski drobnoziarniste, 6 – ility, 7 – mułki, 8 – węgiel brunatny

Osady neogenu i paleogenu zaczynają się od oligocenkich warstw formacji mosińskiej dolnej, czempińskiej i mosińskiej górnej (tzw. warstwy sieniawskie), zbudowanych z morskich osadów piaszczystych z glaukonitem. Leżące wyżej osady, zaliczone do formacji leszczyńskiej i ogniwa dąbrowskiego formacji gorzowskiej, powstały w wystadzającym się zbiorniku środkooligocenkim i składają się z drobnoziarnistych piasków oraz zapiaszczonych mułów. Brak tu IV grupy pokładów węglowych. Powyżej, po przerwie sedimentacyjnej, osadziły się utwory piaszczyste formacji ścinawskiej. W stropie tej serii zalega pokład węgla brunatnego, o średniej grubości 10–20 m, zaliczany do II pokładu łużyckiego. Występuje on w obrębie mułów, mułowców, piasków i iłów. Miąższość pokładu maleje w kierunku północnym, a rośnie w kierunku południowym, dochodząc do ponad 30 m w okolicach Świebodzina i Sulechowa (Walachowska 1992). Pokład węglowy w części swego obszaru występowania jest rozdzielony na dwie warstwy węglistymi mułkami ilastymi lub piaszczystymi. W złożu węgla brunatnego dominują ciemnobrunatne węgle detrytowe z wkładkami ksyliłów, z występującymi często skupieniami fuzy. Głównym

składnikiem węgla brunatnego jest detrynit (65,0–73,0%), powstały w wyniku przeobrażenia drewna (S z w e d - L o r e n z 1976, 1986). Badania palinomorficzne wskazują, że środkowomiocenijskie obrazy spektrów pyłkowych złoża Sieniawa i innych złóż Łuku Mużakowskiego i Ziemi Lubuskiej różnią się od wyników uzyskanych dla innych obszarów złożowych tego samego wieku. Dominują pyłki pochodzące z zespołu podtopionego lasu taksodiowego ze znacznym udziałem zespołu krzewiastej roślinności podmokłej (D o m a g a ł a 1981).

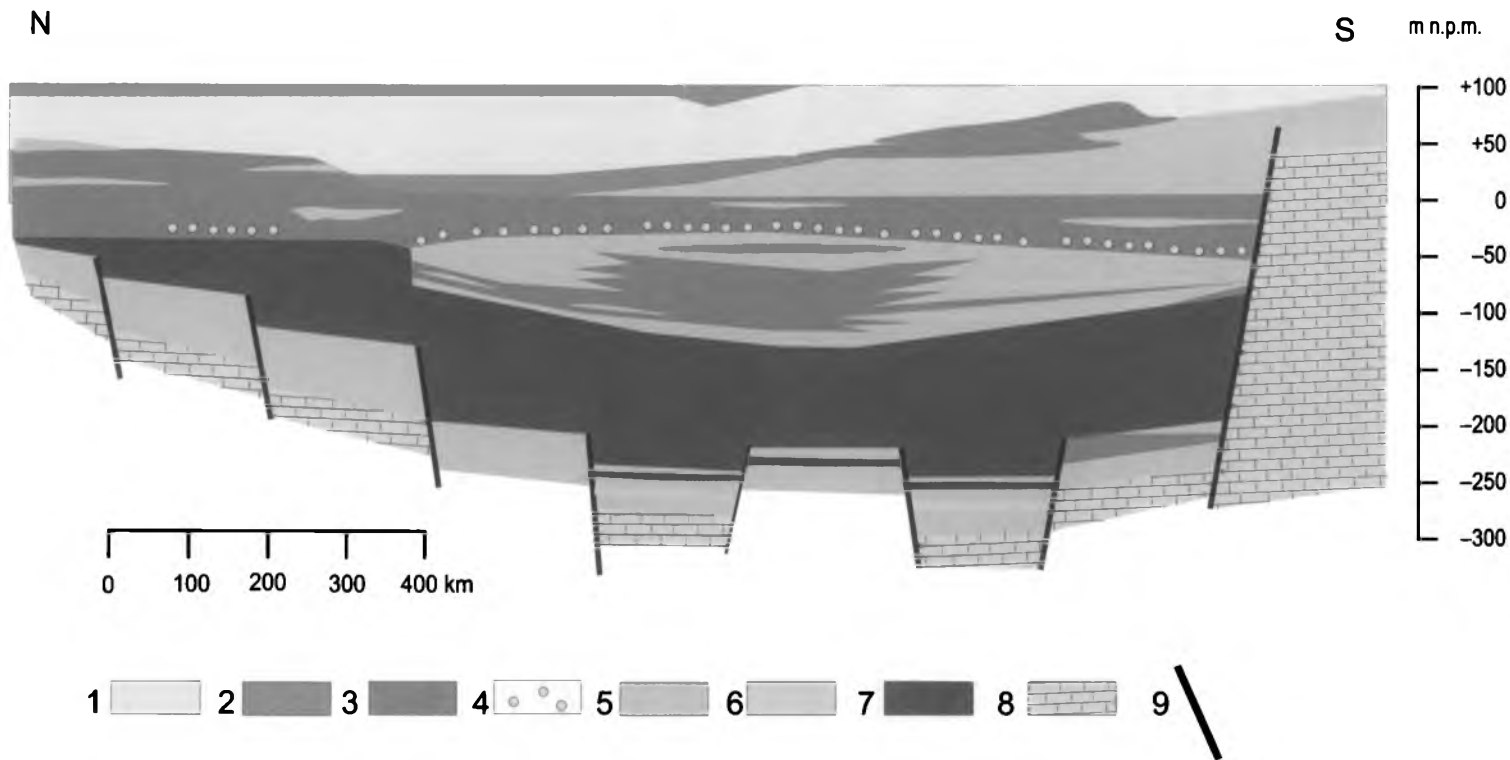
Powyżej pokładu węglowego złoża Sieniawa znajduje się formacja pawłowicka, zbudowana z utworów piaszczysto-mułkowych. Osady miocenu zamyka kilkumetrowa formacja poznańska iłów i iłów węglistych. Nadkład, grubości około 70 m, stanowią plejstocenijskie i holocenijskie gliny, piaski i żwiry.

## 4.2.4. Zagłębie Bełchatowskie

### Złoże Bełchatów

Złoże tektoniczne Bełchatów występuje w południowej części synklinorium szczecińsko-łódzko-miechowskiego, w obrębie tzw. rowu Kleszczowa, tj. zapadliska tektonicznego w osadach jury i kredy, wypełnionego głównie utworami miocenu i pliocenu przykrytymi osadami holocenijskimi. Złoże ma postać wydłużoną, o długości około 40 km i szerokości 1,5–2,5 km. Dzieli się je na pole Bełchatów, pole Szczerców, oddzielone od pola Bełchatów wysadem solnym Dębiny, oraz pole Kamieńsk. Rów Kleszczowa cechuje silnie zrzucone skrzydło północne, sięgające do głębokości 500 m.

Miąższość miocenijskich osadów złoża Bełchatów osiąga grubość od około 150 m do 400 m w obrębie tzw. rowu II rzędu. Spąg profilu stanowią zwietrzelinowe margle, wapienie i iły. Na nich spoczywa seria podwęglowa o piaszczystym charakterze i miąszości od kilku do 270 m (średnio 55 m), wiekowo odpowiadająca eggenburgowi. Kompleks węglowy składa się z trzech pokładów węgla brunatnego (rys. 4.9). Największe gospodarcze znaczenie ma pokład dolny, nazywany pokładem głównym (D), odpowiadający poziomowi węglowemu II warstw ścinawskich. Korelowany jest z II pokładem łużyckim (W a g n e r 2000). Pokład ten cechuje zmienna miąszość; w obecnie eksploatowanej części złoża wynosi ona 50–60 m, w rowie II rzędu dochodzi natomiast do 160–180 m. Wiek górnej części tego pokładu nie przekracza ottnangu (S z y n k i e w i c z 2000). Powyżej występują jeszcze dwa pokłady, o miąszości malejącej ku stropowi profilu. Pokład C (miąszość do 30 m) i cieńszy wielotawicowy pokład B (miąszość 6–11 m), należące do kompleksu osadów dolnośrodkowomiocenijskich, są zbudowane z węgla brunatnego humusowego (S z y n k i e w i c z 2000). Pokłady te, tworzące zwarty kompleks z pokładem głównym (D), są oddzielone od niego kompleksem od jednej do dwóch warstw czarnego, zailonego węgla brunatnego i węglistych iłów, nazywanych czasami iłami kostkowymi, ze względu na ich tektokla-



**Rys. 4.9.** Schematyczny przekrój przez złożę węgla brunatnego Bełchatów (Ciuk 1981; Wagner 1996):

1 – piasek, 2 – gliny zwalowe, 3 – piaski drobnoziarniste, 4 – otoczaki krzemieni i wapieni skrzemionkowanych, 5 – margle i piaski, 6 – iły, 7 – węgiel brunatny, 8 – wapień i margle wapienne, 9 – uskoki

styczną podzielność. Utwory te są uważane za sapropelity (Frankowski i in. 1992). Strop tego kompleksu jest wyznaczany w pozycji paratonsteinu Ts-3 (Bryk i in. 1994).

Osady górnego miocenu stanowi seria osadów piaszczysto-ilastych z jednym, cienkim pokładem węgla brunatnego (A) o miąższości do 5 m (Nowak 1991). Datuje się go na wczesny baden (Szynkiewicz 2000). Strop tej serii jest erozyjny; tworzy go warstwa bruku wapienno-krzemianego o grubości do 2 m (Frankowski i in. 1992).

Przeprowadzone dotąd badania wskazują na ksylodetrytowy charakter węgla brunatnych ze złoża Bełchatów (Szwed-Lorenz 1991), przy średniej zawartości ksyliitów do około 55%.

W obrębie złoża Bełchatów, w strefie południowej rowu (głównie w stropowej części pokładu głównego), występuje seria wapieni jeziornych wieku środkowomioceneskiego, zstępująca lub zazębająca się z węglami brunatnymi (Woźny 1968). Stwierdzono występowanie kilku izolowanych stref tych wapieni, a jedna z nich jest eksploatowana w południowej części złoża (Wagner 1996). Osady gruboklastyczne grupują się w pobliżu południowej krawędzi rowu, głównie w okolicy antykliny łękińska.

W osadach serii nadwęglowej, wydzielonych jako kompleks ilasto-piaszczysty, stwierdzono występowanie gleb kopalnych (stanowisko Modrzewiec) wraz z pniem *Pinus cembra* L. w pozycji wzrostu oraz fragmentów systemów korzeniowych (Baraniecka i in. 1997).

Przystropowe osady składają się z silnie zdeformowanych tektonicznie iłów i piasków o zmiennej miąższości (do 30 m), oddzielonych wyraźną granicą erozyjną od osadów holocenu.

W profilu utworów mioceneskich w obrębie odkrywki KWB „Bełchatów” są wyróżniane cztery nieformalne jednostki litostratygraficzne, określane jako kompleksy (Czarnecki i in. 1992): PW – kompleks podwęglowy wiekowo przypisywany starszej części eggenburgu (Szynkiewicz 2000), W – kompleks utworów węglowych, obejmujący pokłady D, C i B, I-W – kompleks utworów ilasto-węglowych i I-P – kompleks utworów ilasto-piaszczystych.

## Część eksperymentalna

Do badań geochemicznych pobrano 125 próbek węgla brunatnych miękkich o przeciętnej masie 250–700 g, pochodzących z następujących kopalń i odkrywek:

Zagłębie Konińskie: odkrywka Kazimierz (25 próbek), Józwin (13 próbek) i Lubstów (18 próbek z profilu kopalni oraz 4 próbki archiwalne pobrane w 1998 r., przechowywane w warunkach zapobiegających ich utlenieniu) (rys. 5.1a);

Zagłębie Turoszowskie: odkrywka Turów (30 próbek) (rys. 5.1b);

Zagłębie Lubuskie: odkrywka Sieniawa (14 próbek z nieczynnej obecnie odkrywki na siodle VI) (rys. 5.1c);

Zagłębie Bełchatowskie: odkrywka Bełchatów (21 próbek) (rys. 5.1c).

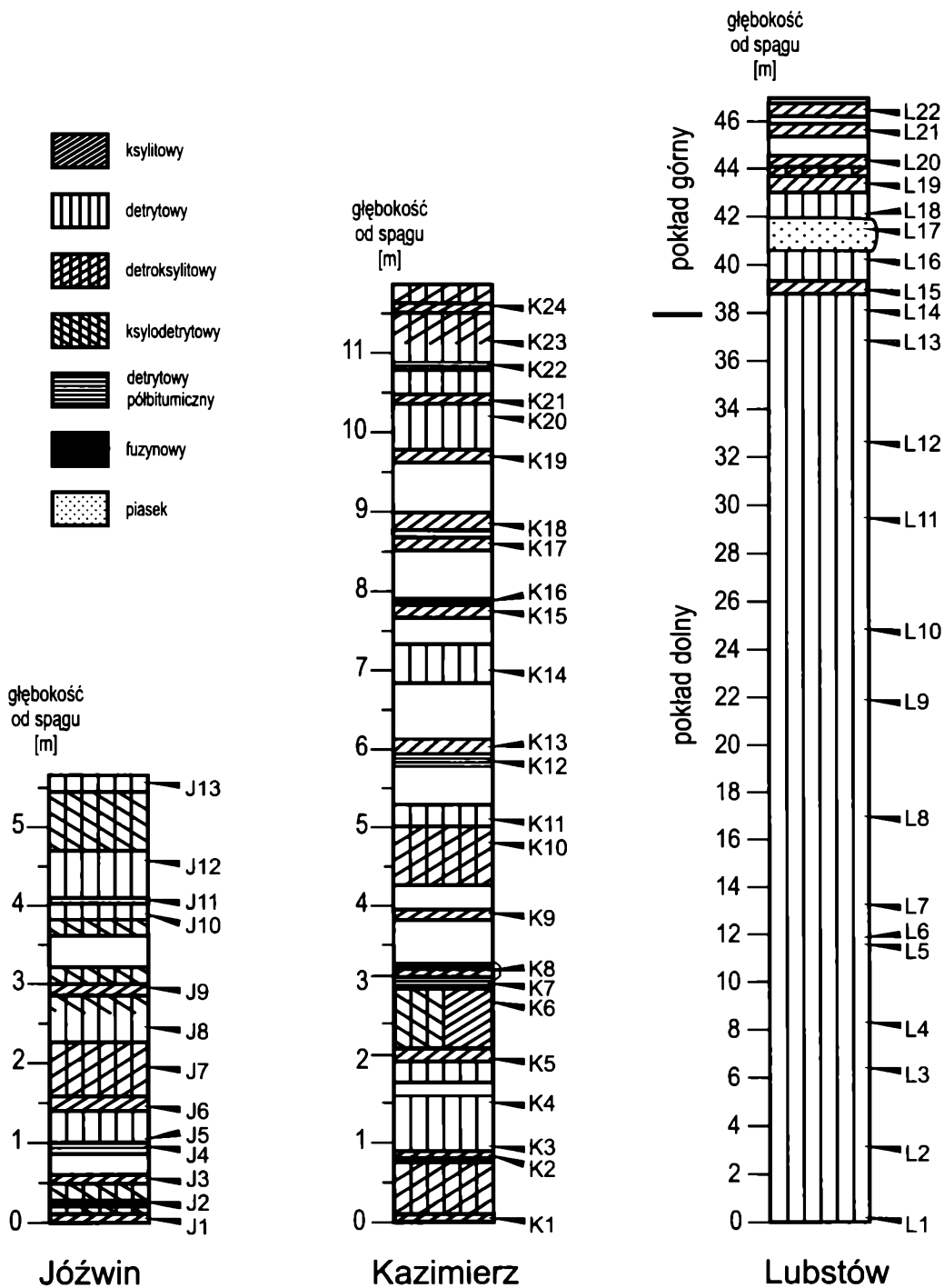
Próby pobrano punktowo z dostępnych aktualnych odsłonięć (zgodnie z *Instrukcją Ministerstwa Górnictwa i Energetyki*, 1982), z wyjątkiem Lubstowa, gdzie do populacji dołączono cztery próbki archiwalne z wyeksploatowanej już części kopalni. Schemat poboru próbek dla poszczególnych kopalń i odkrywek przedstawia rys. 5.1. Kod próbki składa się z litery odpowiadającej pierwszej literze nazwy kopalni i kolejnego numeru.

Opisując makroskopowo próbki węgla brunatnych pochodzących z obu złóż, posługiwano się klasyfikacją litologiczną krajowego, niskouwęglonego węgla brunatnego, zaproponowaną przez B. Kwiecińską i M. Wagnera (1997, 2001).

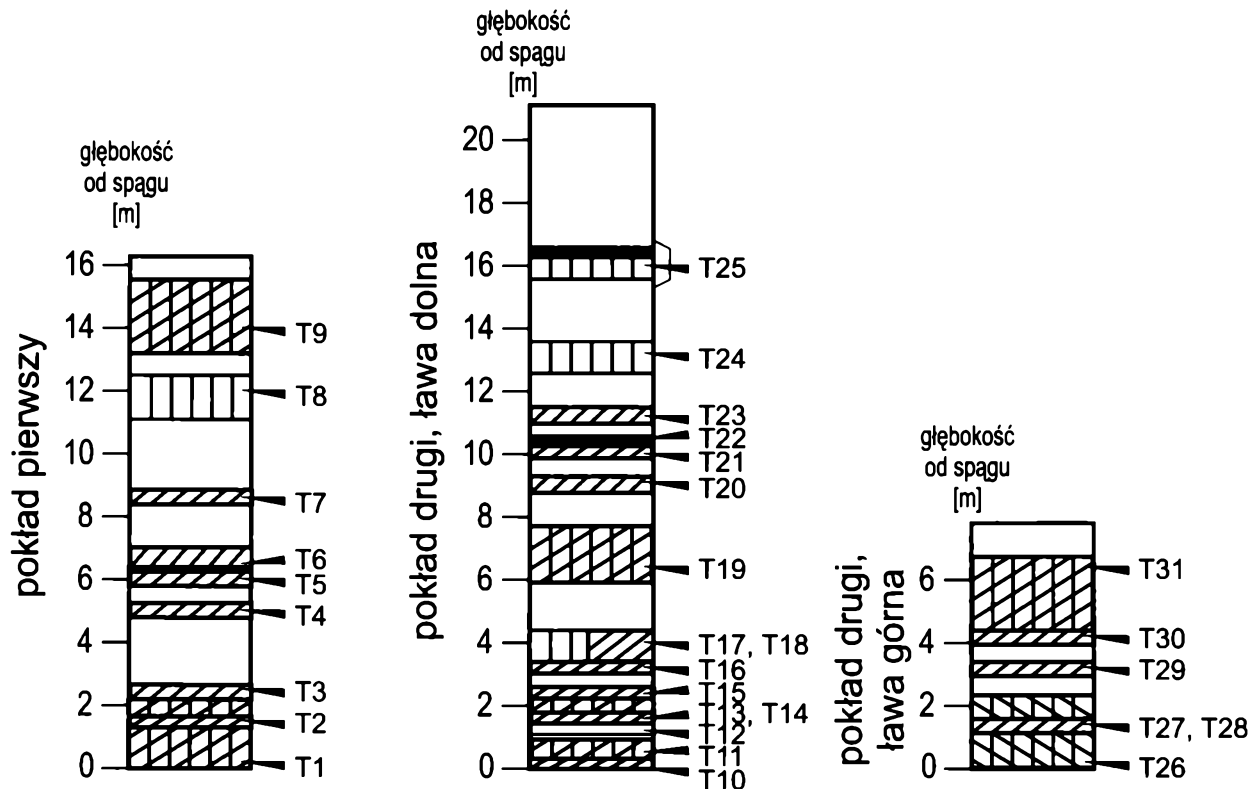
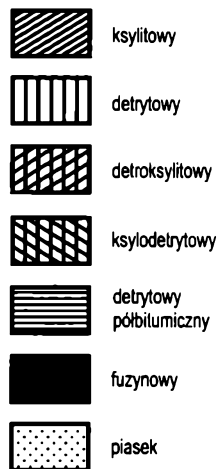
### 5.1. Opis makroskopowy węgla brunatnych

#### 5.1.1. Zagłębie Konińskie

Litotypy węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz i Józwin nie różnią się zasadniczo od siebie; węgle brunatne ze złóż konińskich należą głównie do węgla detrytowych i detroksylitowych zawierających wkładki węgla półbitumicznego o różnej grubości oraz sporadycznie węgla fuzynowego.

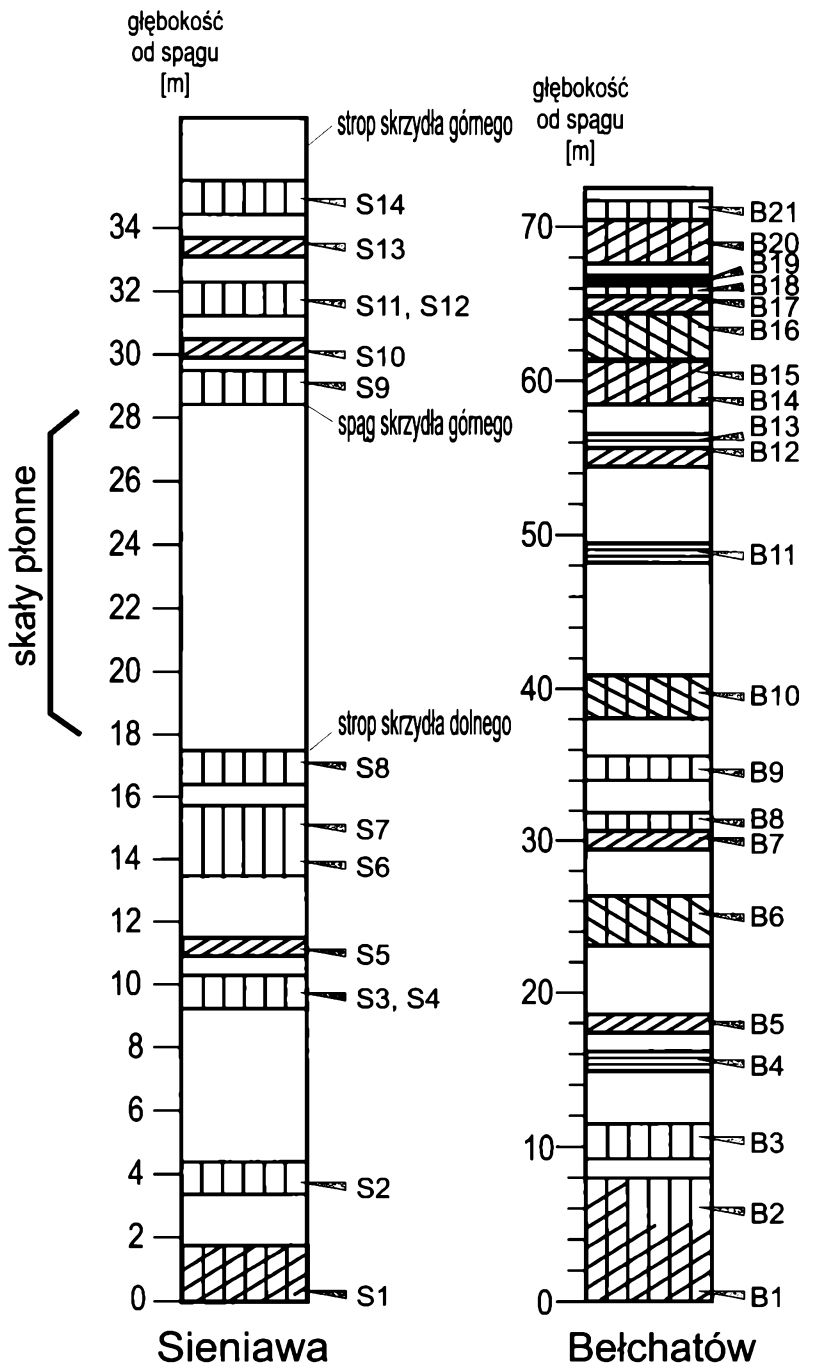
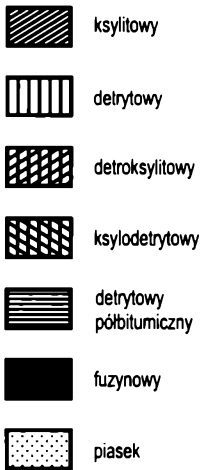


Rys. 5.1a. Schemat poboru próbek węgla brunatnych w odkrywkach Zagłębia Konińskiego



Rys. 5.1b. Schemat poboru próbek węgla brunatnych z Zagłębia Turossowskiego (kopalnia „Turów”)





Rys. 5.1c. Schemat poboru próbek węgla brunatnych w kopalniach Zagłębia Lubuskiego i Bełchatowskiego

Tabela 5.1

**Charakterystyka makroskopowa próbek węgla brunatnych, wydajność ekstraktu (EOM) i refleksyjność huminitu  $R_r$  [%]**

Symbol próbki	Litotyp, opis próbki	EOM % wag	$R_r$ [%]	Odchylenie standardowe Sd
1	2	3	4	5
<b>Odkrywka KAZIMIERZ</b>				
K24	węgiel ksylicowy jasnobrunatny, kruchy, lekki, silnie rozłożony, częściowo zmumifikowany	20,2	0,16	0,01944
K23	węgiel detrytowy ciemnobrunatny, drobnowarstwowany z licznym detrytusem, częściowo żzelifikowany, smugi minerałów ilastych	6,0	0,18	0,02595
K22	węgiel detrytowy zwięzły, szarobrunatny z punktami fuzynu (nieco bitumiczny)	4,4	0,18	0,01966
K21	węgiel detrytowy brunatny z drobnym detrytusem, zwięzły, na przelamie jasne punkty zwietrzałych żywic	5,9	0,18	0,01654
K20	węgiel ksylicowy całkowicie żzelifikowany, ciemnobrunatny, na przelamie czarny	1,6	0,17	0,01722
K19	węgiel ksylicowy jasnobrązowy, drobnorozszczepialny, ale nie włóknisty	1,9	0,18	0,02158
K18	węgiel ksylicowy jasnobrunatny, rozszczepialny, szczapowaty	1,8	0,17	0,02291
K17	węgiel ksylicowy kruchy, żółtobrązowy, silnie rozłożony	4,2	0,18	0,02783
K16	węgiel fuzynowy czarny, włóknisty	3,3	0,19	0,03067
K15	węgiel ksylicowy jasnobrunatnożółty, prawie całkowicie rozłożony, drobnorozszczepialny	5,4	0,17	0,02136
K14	węgiel detrytowy zwięzły, brunatny z okruchami żzelifikowanych ksyliców (ziemisty)	6,2	0,20	0,02253
K13	węgiel ksylicowy grubowłóknisty, szarobrązowy (wstęgowy)	0,7	0,17	0,01950
K12	węgiel detrytowy półbitumiczny, szarożółty	5,6	0,17	0,02200
K11	węgiel detrytowy zwięzły, warstwowany, ciemnobrunatny, z dużą ilością detrytusu, także bardzo grubego, żzelifikowanego	14,6	0,20	0,01794
K10	węgiel detroksylicowy ciemnobrunatny, drobnowarstwowany, z bardzo licznym detrytusem, częściowo żzelifikowany, smugi minerałów ilastych	9,4	0,20	0,01224
K9	węgiel ksylicowy czarnobrązowy, silnie żzelifikowany	2,0	0,19	0,22020
K8	węgiel ksylicowy czarnobrązowy, całkowicie żzelifikowany, z igielkami fuzynu	1,0	0,20	0,01958
K7	węgiel detrytowy zwięzły, szarożółtobrunatny, warstwowany, z detrytusem dość grubym, małe żyłki żeluz i skupienia fuzynu (półbitumiczny)	9,2	0,22	0,02410
K6	węgiel ksylicowy jasnobrunatny, kruchy, silnie rozłożony, z drobnymi wkładkami węgla detrytowego ciemnobrunatnego	4,0	0,18	0,02045
K5	węgiel ksylicowy brunatny, zmumifikowany, dość silnie żzelifikowany	5,2	0,18	0,01689

1	2	3	4	5
K4	węgiel detrytowy brunatny, średnio żzielifikowany (widoczne punkty żelu), z drobnym i grubym detrytusem, częściowo żzielifikowany, warstwowany	4,2	0,21	0,02245
K3	węgiel detrytowy średnio żzielifikowany	4,9	0,21	0,01954
K2	węgiel ksylicowy rudobrazowy, kruchy	4,3	0,18	0,02329
K1	węgiel ksylicowy rozszczepialny (zmumifikowany), jasnobrunatny, z warstwą węgla detrytowego ciemnobrunatnego, z grubym detrytusem roślinnym na powierzchni przełamu	5,1	0,22	0,01367
<b>Odkrywka JÓŹWIN</b>				
J13	węgiel detrytowy zwięzły, brunatny, z drobnym, jasnym detrytusem	5,2	0,19	0,02764
J12	węgiel detrytowy brunatny, zwięzły, z drobnym i grubym jaśniejszym detrytusem	3,9	0,17	0,02196
J11	węgiel ksylicowy strukturalny, kruchy, ciemnobrazowy,	0,9	0,18	0,01933
J10	węgiel detrytowy brunatny, zwięzły, nieliczny detrytus i okruchy ksyliców żzielifikowanych	3,6	0,18	0,01813
J9	węgiel ksylicowy brunatny, drobnowlóknisty	6,0	0,16	0,02042
J8	węgiel detrytowy czarnobrunatny, silnie żzielifikowany	1,9	0,19	0,03216
J7	węgiel detroksylicowy brunatny, warstwowany, z ciemnym detrytusem, punkty zwiertzałych żywic, drobne okruchy ksyliców	3,0	0,18	0,02392
J6	węgiel ksylicowy jasnobrazowy, silnie rozłożony, bardzo kruchy i lekki (korzeń)	1,1	0,19	0,03045
J5	węgiel detrytowy szarobrunatny, zwięzły, nieco zapiaszczony	3,7	0,20	0,02462
J4	węgiel detrytowy szarozółty, półbitumiczny, zwięzły, z drobnymi skupieniami fuzynu	7,2	0,19	0,02019
J3	węgiel ksylicowy brunatny, drobno- i gruborozszczepialny (włóknisty i szczapowaty)	2,1	0,18	0,02773
J2	węgiel fuzynowy czarny, rozsypliwy	3,4	0,20	0,02504
J1	węgiel ksylicowy częściowo żzielifikowany, drobnorozszczepialny, ale nie włóknisty	1,8	0,20	0,02113
<b>Odkrywka LUBSTÓW</b>				
L22	węgiel ksylicowy kruchy, drzazgowaty, brunatny z fragmentami gałązek	1,8	0,16	0,01627
L21	węgiel ksylicowy kruchy, jasnobrunatny, bardzo silnie rozłożony, rozpada się na drobny pył	11,7	0,17	0,02202
L20	węgiel ksylicowy kruchy, drzazgowaty, jasnobrazowy	0,8	0,15	0,01489
L19	węgiel ksylicowy kruchy, jasnobrunatny, częściowo żzielifikowany	1,2	0,16	0,01753
L18	węgiel detrytowy zwięzły, ciemnobrunatny, zapiaszczony	2,2	0,18	0,01944
L17	piasek drobnoziarnisty, kwarcowy, zawęglony	0,9	0,20	0,04502

1	2	3	4	5
L16	węgiel detrytowy silnie zapiaszczony, nieliczne drobne (~2 cm) okruchy ksyliatów	0,7	0,21	0,02676
L15	węgiel ksylitowy kruchy, drzazgowaty, jasnobrunatny i szarobrunatny	1,8	0,16	0,02757
L14	węgiel detrytowy zwięzły, brunatny, przełam matowy	3,6	0,16	0,02757
L13	węgiel detrytowy zwięzły, ciemnobrunatny, nieliczne punktowe żele na powierzchniach przełamu oraz ziarna piasku	3,4	0,23	0,02540
L12	węgiel detrytowy zwięzły, ciemnobrunatny, nieliczne punktowe żele na powierzchniach przełamu oraz ziarna piasku	4,1	0,22	0,02589
L11	węgiel detrytowy zwięzły, ciemnobrunatny, z przewarstwieniami drobnego piasku	3,1	0,24	0,03285
L10	węgiel detrytowy zwięzły, ciemnobrunatny, z drobnym detrytusem na powierzchniach przełamu	5,2	0,23	0,02481
L9	węgiel detrytowy zwięzły, ciemnobrunatny, z drobnym detrytusem na powierzchniach przełamu	5,4	0,23	0,02841
L8	węgiel detrytowy zwięzły, brunatnoczarny, żelifikowany, na powierzchni przełamu żele i nieliczny detrytus	4,6	0,25	0,03091
L7	węgiel detrytowy ciemnobrunatny, słabo warstwowany, z licznym detrytusem, żelifikowany	4,6	0,26	0,03157
L6	węgiel detrytowy brunatnoczarny, zwięzły, żelifikowany	3,2	0,25	0,02485
L5	węgiel detrytowy brunatnoczarny, zwięzły, żelifikowany	3,5	0,25	0,02884
L4	węgiel detrytowy zwięzły, ciemnobrunatny, słabo zapiaszczony, na przełomie okruchy żelu i drobny detrytus	4,9	0,27	0,03284
L3	węgiel detrytowy zwięzły, ciemnobrunatny, nieco zapiaszczony, na przełomie drobny detrytus i punktowe żele	4,3	0,26	0,03249
L2	węgiel detrytowy ciemnobrunatny, nieco zapiaszczony	3,3	0,25	0,02500
L1	węgiel detrytowy żelifikowany, czarny, nieco zapiaszczony	5,0	0,26	0,01854
<b>Odkrywka TURÓW</b>				
T31	węgiel detroksyliowy rozwarstwialny, ciemnobrunatny, ksyliaty w większości żelifikowane	0,4	0,23	0,04726
T30	węgiel ksylitowy, ksyliat rozsyplawy, miejscami słabo żelifikowany, kruchy, szarżółty	30,2	0,18	0,03497
T29	węgiel ksylitowy, ksyliat rozszczepialny, szczapowaty, jasnobrunatny, smugi minerałów ilastych	8,8	0,17	0,03758
T28	węgiel ksylitowy, ksyliat żelifikowany ze skupieniami węgla fuzynowego oraz wkładkami węgla detrytowego szarżółtego	2,0	0,19	0,03186
T27	węgiel ksylitowy, ksyliat słabo żelifikowany	2,3	0,18	0,03451
T26	węgiel ksylo-detrytowy zwięzły, jasnobrunatny, ksyliowy, żelifikowany	1,6	0,19	0,02044
T25	węgiel detrytowy zwięzły, szarobrunatny, na przełomie skupienia fuzynu	3,4	0,21	0,04161

1	2	3	4	5
T24	węgiel detrytowy ciemnobrunatny, zwiezły, częściowo zżelifikowany, smugi minerałów ilastych	6,3	0,21	0,01498
T23	węgiel ksylicowy, ksylic brunatny, średnio zżelifikowany, rozszczepialny	26,6	0,22	0,01624
T22	węgiel fuzykowy rozsypliwý, czarny	3,0	0,22	0,03263
T21	węgiel ksylicowy rozwarstwialny, brunatny	3,5	0,20	0,03311
T20	węgiel ksylicowy, ksylic częściowo zżelifikowany, brunatny, z wkładkami węgla detrytowego zwiezłego, jasnobrunatnego, smugi minerałów ilastych	1,7	0,23	0,01603
T19	węgiel detroksylicowy czarny, zżelifikowany, rozwarstwialny, ksylicy zżelifikowane, smugi minerałów ilastych	1,2	0,25	0,01581
T18	węgiel ksylicowy, ksylic szarozółty, rozsypliwý oraz częściowo zżelifikowany	14,5	0,21	0,01759
T17	węgiel detrytowy zwiezły, brunatnoczarny, prawie całkowicie zżelifikowany, okruchy ksyliców rozsypliwých, jasnobrunatnych oraz ksyliców zżelifikowanych i zwęglonych, niewielkie wkładki węgla fuzykowego	2,6	0,20	0,01873
T16	węgiel ksylicowy, ksylic ciemnobrunatny, częściowo rozsypliwý, częściowo kruchy, zżelifikowany, warstewki szarego ilitu	5,4	0,19	0,01508
T15	węgiel ksylicowy, ksylic rozsypliwý, jasnobrunatny, miejscami zżelifikowany	6,5	0,20	0,01414
T14	węgiel ksylicowy, ksylic kruchy, zżelifikowany, ciemnobrunatny	1,6	0,21	0,01355
T13	węgiel detrytowy zwiezły, szarobrunatny, wkładki węgla rozluźnionego z pasemkami żelu, ksylicy kruche, częściowo zżelifikowane oraz rozsypliwé	3,5	0,22	0,02228
T12	węgiel półbitumiczny detrytowy, szarozółty, lity z drobnymi okruskami ksyliców zżelifikowanych	3,1	0,19	0,03171
T11	węgiel detroksylicowy rozwarstwialny, szarobrunatny, zailony i nieco zapiaszczony, ksylicy zżelifikowane całkowicie lub częściowo	3,0	0,21	0,02424
T10	węgiel ksylicowy, ksylic zżelifikowany, ciemnobrunatny oraz ksylic rozsypliwý	1,5	0,18	0,01281
T9	węgiel detroksylicowy zwiezły, czarny, całkowicie zżelifikowany	27,7	0,23	0,00997
T8	węgiel detrytowy brunatny, zwiezły, średnio zżelifikowany, smugi minerałów ilastych	5,0	0,2	0,02195
T7	węgiel ksylicowy, ksylic brunatny, rozsypliwý, częściowo słabo zżelifikowany	7,4	0,22	0,02221
T6	węgiel ksylicowy, ksylic jasnobrunatny, rozsypliwý	9,7	0,18	0,01237
T5	węgiel ksylicowy, ksylic kruchy, zżelifikowany i ksylic rozsypliwý	8,1	0,20	0,02040
T4	węgiel ksylicowy, ksylic ciemnobrunatny, zżelifikowany	8,6	0,19	0,01133

1	2	3	4	5
T3	węgiel ksylicowy, ksylic ciemnobrunatny, żłelifikowany, niewielkie fragmenty jasnożółte, kruche	6,0	0,21	0,01463
T2	węgiel ksylicowy, ksylic ciemnobrunatny, żłelifikowany, z okruchami węgla detrytowego, zwięzłego, ciemnobrunatnego	3,2	0,23	0,03753
T1	węgiel detroksylicowy ciemnobrunatny, zwięzły, z dużą ilością smug mineralów ilastych oraz ziarn pirytu (częściowo spirytywane ksylicy)	4,2	0,30	0,04921
<b>Odkrywka SIENIAWA</b>				
S14	węgiel detrytowy jasnobrunatny, z drobnymi okruchami ksyliców	3,5	0,15	0,02211
S13	węgiel ksylicowy brunatny, kruchy, drzazgowaty, pasemkowo słabo żłelifikowany	1,2	0,15	0,01801
S12	węgiel detrytowy bardzo silnie zailony i zapiaszczony, szarobrunatny	2,2	0,22	0,04931
S11	węgiel detrytowy brunatnoczarny, warstwowany, z licznym detrytusem	7,2	0,19	0,02114
S10	węgiel ksylicowy kruchy, jasnobrunatny, częściowo żłelifikowany	1,0	0,18	0,0323
S9	węgiel detrytowy brunatnoczarny, żłelifikowany, warstwowany, z grubym detrytusem, drobne okruchy żłelifikowanych ksyliców	1,7	0,20	0,0342
S8	węgiel detrytowy rudobrunatny, rozsypliwy	4,3	0,29	0,03604
S7	węgiel detrytowy ciemnobrązowy, zwięzły	2,1	0,24	0,03769
S6	węgiel detrytowy czarny, zwięzły, średnio żłelifikowany, słabo warstwowany	0,7	0,25	0,03486
S5	węgiel ksylicowy, ksylic czerwobrązowy, rozszczepialny	1,4	0,27	0,03542
S4	fragmenty igiel wyseparowanych z węgla detrytowego	3,1	0,26	0,01978
S3	węgiel detrytowy ciemnobrunatny, rozsypliwy	2,3	0,29	0,04064
S2	węgiel detrytowy brunatnoczarny, żłelifikowany, nieliczne ksylicy żłelifikowane pasmowo	0,7	0,38	0,04261
S1	węgiel detroksylicowy jasnobrunatny, częściowo żłelifikowany, partie bardziej zwięzłe czarnobrunatne, ksylicy jasnobrunatne, zafaldowane	0,8	0,29	0,03002
<b>Odkrywka BELCHATÓW</b>				
B21	węgiel detrytowy czarny, zwięzły, żłelifikowany, zailony i zapiaszczony	1,1	0,22	0,03248
B20	węgiel ksylicodetrytowy częściowo żłelifikowany, na przełamie nieliczne okruchy fuzynu	2,3	0,15	0,01928
B19	węgiel fuzynowy czarny, kruchy, ze zwęglonym ksylicem, częściowo żłelifikowany	1,3	0,20	0,03654
B18	węgiel detrytowy czarny, żłelifikowany, zwięzły, z ksylicami czarnymi całkowicie żłelifikowanymi	0,9	0,23	0,05461

1	2	3	4	5
B17	węgiel ksylicowy kruchy, żółty, bardzo silnie rozłożony	8,5	0,16	0,02273
B16	węgiel ksylicowy ciemnobrunatny, średnio żelifikowany, z grubym detrytusem	2,0	0,18	0,02341
B15	węgiel detroksylicowy brunatnoczarny, znacznie zailony	3,1	0,21	0,03216
B14	węgiel detroksylicowy brunatnoczarny, średnio żelifikowany, słabo warstwowany, z drobną substancją nieorganiczną (piasek, il)	2,7	0,23	0,03625
B13	węgiel półbitumiczny, detrytowy, lity, żółtoszary, z okruciami ksylicowymi w różnym stopniu żelifikowanych	8,5	0,16	0,02855
B12	węgiel ksylicowy, ksylic kruchy, żelifikowany, czarny	1,6	0,18	0,03616
B11	węgiel półbitumiczny detrytowy, fragmenty makrodurii	5,1	0,20	0,02311
B10	węgiel ksylicowy ciemnobrunatny, ksylic częściowo żelifikowane	3,8	0,20	0,03541
B9	węgiel detrytowy jasnobrunatny, słabo warstwowany, część grubego detrytusu żelifikowana	5,1	0,20	0,02642
B8	węgiel detrytowy średnio żelifikowany, silnie zapiaszczony, z okruciami jasnych, kruchych ksyliców	2,1	0,25	0,03473
B7	węgiel ksylicowy, ksylic brunatnoczarne, żelifikowane	1,3	0,17	0,02465
B6	węgiel ksylicowy ciemnobrunatny, ksylic częściowo żelifikowane	4,8	0,25	0,02811
B5	węgiel ksylicowy żółtobrunatny, ksylic kruchy, silnie rozłożony, ksylic pasmowo średnio żelifikowany	0,5	0,17	0,02419
B4	węgiel półbitumiczny detrytowy, słabo warstwowany, żółtoszary, część grubego detrytusu żelifikowana, nieliczne okrucie żelifikowanych ksyliców	5,6	0,19	0,03603
B3	węgiel detrytowy czarnobrunatny, żelifikowany, nieco zailony	1,4	0,25	0,02461
B2	węgiel detrytowy czarnobrunatny, średnio żelifikowany, nieco zailony, liczne ksylicy w różnym stopniu żelifikowane	1,4	0,22	0,03524
B1	węgiel detroksylicowy ciemnobrunatny z ksylicami w różnym stopniu żelifikowanymi	1,1	0,18	0,01724

## Złoże Pątnów

### Odkrywka Kazimierz

Próbki pobrane z odkrywki Kazimierz (kod próbki K) reprezentują dwa podstawowe litotypy węgla brunatnych: detrytowy i ksylicowy. Kilka próbek zaliczono do węgla półbitumicznego i fuzynowego, a jedną do detroksylicowego. Zarówno

w węglu detrytowym, jak i ksyli towym można wyróżnić pełny zakres odmian (tabela 5.1).

Węgłe ksyli towe (ksyli ty) z Kazimierza stanowią zróżnicowane odmiany tego litotypu, od dobrze zachowanych, zmumifikowanych (np. próbki K1 i K5) do zupełnie rozłożonych (K17), od kruchych do całkowicie żelifikowanych (np. K20 i K8). Często są to ksyli ty rozszczepialne: szczapowate i włókniste, np. próbka K13 czy K18 (tablica I, fot. 1–4).

Węgłe detrytowe są barwy od jasnobrunatnej (np. próbki K7 i K22), rudobrazowej (np. K4) do prawie czarnej (np. K10 i K23), najczęściej warstwowane, z licznym grubym i drobnym detrytusem, niekiedy żelifikowanym (np. próbka K23) (tablica III, fot. 3 i 4). Nieliczne odmiany węgla detrytowego są dość silnie żelifikowane, zwarte (próbka K4). Węgiel fuzynowy w złożach konińskich występuje akcesorycznie, w postaci cienkich warstewek fuzynowo-żelowych (Heflik, Majewski 1975). Warstewka taka, wyseparowana od innych litotypów, stanowi próbkę K16 (rys. 5.1a). Węgiel fuzynowy znaleziono również jako drobne fragmenty wtrącone w inne litotypy. Litotypy detroksyli towy i ksylo detrytowy są nielicznie reprezentowane w omawianych odkrywkach; ich przedstawicielem może być węgiel brunatny próbki K1.

Węgiel półbitumiczny z odkrywki Kazimierz charakteryzuje się jasną, najczęściej szarozółtą barwą oraz występowaniem skupień fuzynu i okruchów ksyli tów (próbki K7, K12 i K22).

Szczegółowy opis makroskopowy próbek z odkrywki Kazimierz wraz z wartościami refleksyjności i uzysku ekstraktu prezentuje tabela 5.1.

## **Odkrywka Józwin**

Wśród próbek pobranych w odkrywce Józwin (kod próbki J) występują zróżnicowane węgle ksyli towe, podobnie jak w przypadku odkrywki Kazimierz, w postaci od dobrze zachowanych, zmumifikowanych ksyli tów aż do zupełnie rozłożonych, od ksyli tów kruchych do całkowicie żelifikowanych. Przykładami częstych ksyli tów rozszczepialnych, szczapowatych i włóknistych są próbki J3 i J9. Węgłe detrytowe są najczęściej warstwowane, o barwie od jasnobrunatnej (np. J4) do prawie czarnej (np. J8), z widocznym grubym i drobnym detrytusem, często żelifikowanym (np. J8) (tablica III, fot. 1). Wtrącenia fuzynu w węglach detrytowych są dość liczne w odkrywce Józwin.

Dokładny opis litotypów poszczególnych próbek zawiera tabela 5.1.

## **Kopalnia „Lubstów”**

Węgłe brunatne pochodzące ze złoża Lubstów stanowią interesujący obiekt badawczy ze względu na znaczne zróżnicowanie litotypów węgla brunatnych występujących w dolnym i górnym pokładzie.



Węgle brunatne z dolnego pokładu złoża Lubstów (próbki L1–L4 archiwalne i L5–L13 z obecnego profilu) należą – według najnowszej polskiej klasyfikacji (Kwiecińska, Wagner 1997) – do węgla detrytowych. Zgodnie z podziałem megaskopowym wprowadzonym przez B. Brzyskiego i S. Majewskiego (1976), będą to węgle ziemiste właściwe. Badane węgle brunatne tego pokładu cechuje bardzo podobna charakterystyka makroskopowa (tablica III, fot. 4). Są to węgle zwarte, w spągowych partiach złoża najczęściej żelifikowane, barwy od jasnobrunatnej do brunatnoczarnej, częściowo warstwowane, z drobnym detrytusem roślinnym.

W pokładzie górnym (próbki L14–L22) przeważają ksylicy. Są to ksylicy kruche, drzazgowate, jasnobrązowe i tylko częściowo żelifikowane. Niektóre fragmenty gałęzi, gałązek, pni i korzeni są dość silnie rozłożone. Węgiel detrytowy tego pokładu jest bądź zwarty brunatny, bądź ciemnobrunatny zapiaszczony. W profilu występują też warstewki drobnoziarnistych piasków zawęglonych (np. próbka L17). Dokładny opis litologiczny tego złoża przedstawia tabela 5.1.

## 5.1.2. Zagłębie Turoszowskie

### Kopalnia „Turów”

Próbki węgla brunatnych pobrano punktowo z obecnego profilu kopalni „Turów”. Dolny pokład kopalni reprezentują próbki T1–T9, a pokład górny II – próbki T10–T25 (ława dolna) i T26–T31 (ława górna).

Wykonane badania makroskopowe wykazały, że próbki węgla brunatnych pobrane w pionowych profilach obu pokładów złoża należą do węgla ksylicy i detroksylicy (Kwiecińska, Wagner 1997) (tabela 5.1). Mniej liczne próbki zaliczono do węgla detrytowych, ksylo-detrytowych oraz półbitumicznych. Potwierdza to generalnie ksylicy charakter złoża Turów, chociaż pokład II (ława dolna), a szczególnie pokład I mają znacznie mniej węgla ksylicy niż pokład II (ława górna) (Szwed-Lorentz 2001a, b). Dokładny opis litologiczny poszczególnych próbek prezentuje tabela 5.1.

Węgiel brunatny półbitumiczny, według M. Wagnera (1996), stanowi w złożu Turów w pokładzie I od 6,5% do 8,0% wszystkich występujących tam litotypów, a w pokładzie II – od 2,5% do 12,5%. Próbki węgla brunatnych zaliczone do węgla półbitumicznych wykazują zarówno charakter makro-, jak i mikroskopowy zgodny ze wspomnianą klasyfikacją litologiczną (Kwiecińskiej, Wagnera 1997) oraz badaniami specjalistycznymi (Wagner 1996).

Charakteryzując makroskopowo próbki **pokładu I**, należy stwierdzić, że we wszystkich pokładach złoża Turów występują liczne i zróżnicowane odmiany litotypu ksylicy. Ksylicy są kruche, w różnym stopniu żelifikowane, od jasnobrązowych do prawie czarnych. Obserwuje się również występowanie ksylicy rozszczepialnych i rozsypliwych. Zdarzają się także ksylicy zmineralizowane

pirytem. Węgiel detrytowy i detroksylitowy jest przeważnie zwięzły, na ogół mniej żlefikowany niż towarzyszące mu ksylicy, często jasnoszary i jasnobrązowy, partiami słabo zbituminizowany (tablica II, fot. 3). Węgiel półbitumiczny, detrytowy lity, ma barwę szarozółtą, z drobnymi okruchami ksyliców, na ogół żlefikowanych. W spągu pokładu I występuje węgiel detroksylitowy zwięzły, z ziarnami pirytu i ksylicami częściowo spirytyzowanymi.

**Pokład II** opróbowany został w interwale o głębokości 0–14 m (ława dolna) i 0–16 m (ława górna). W spągu pokładu występuje zróżnicowany zespół litologiczny złożony z czterech litotypów węglowych: detroksylitowego, ksylicowego, detrytowego i półbitumicznego. Węgłe detroksylitowe są rozwarstwialne, o szarobrunatnej barwie, często zailone i zapiaszczone, ze żlefikowanymi ksylicami (T11, częściowo zbituminizowany). Węgłe ksylicowe (T10 i T14) są żlefikowane, ciemnobrunatne, częściowo zaś rozsypliwe. Węgiel detrytowy (T13) jest zwięzły i rozluźniony z kruchymi, żlefikowanymi i rozsypliwymi ksylicami. Węgiel półbitumiczny zawiera okruchy żlefikowanych ksyliców i ma barwę szarozółtą (T12).

Na wysokości około 1 m od spągu drugiego (II) pokładu stwierdzono obecność węgla ksylicowego, rozsypliwego, miejscami żlefikowanego, barwy jasnobrunatnej (próbka T15).

Powyżej spągu (**ława dolna**) pobrano próbki węgla detroksylitowego (żlefikowanego, czarnego), ksylicowego (częściowo żlefikowanego, brunatnego z wkładkami węgla detrytowego zwięzłego, o barwie od ciemnobrunatnej do jasnobrunatnej) (T16, T20 i T23), detrytowego żlefikowanego (T17 i T16) oraz fuzynowego (T22). W części stropowej tego pokładu pobrano dwie próbki węgla detrytowych. Zbudowane są one z węgla detrytowego zwięzłego, częściowo żlefikowanego (T24) oraz z węgla detrytowego ze skupieniami fuzynu (T25) (tablica II, fot. 1–4).

**Ława górna pokładu II** zbudowana jest w spągu z węgla ksylicodetrytowego, jasnobrunatnego, ze żlefikowanymi ksylicami (próbka T26), oraz z węgla ksylicowego żlefikowanego, z fuzynem i wkładkami węgla detrytowego szarozółtego, jak wynika z badań mikropetrograficznych, zailonego (próbka T28). Powyżej, na wysokości 1,5 m od spągu ławy, pobrano dwie próbki węgla ksylicowego. Są to ksylicy rozszczepialne, szczapowate, jasnobrunatne (próbka T29) oraz rozsypliwe, żółtoszare, miejscami kruche, słabo żlefikowane (próbka T30). W stropie oraz na wysokości 3 m występuje węgiel detroksylitowy, rozwarstwialny, ciemnobrunatny, z ksylicami żlefikowanymi.

### 5.1.3. Zagłębie Lubuskie

#### Kopalnia „Sieniawa”

Próbki węgla brunatnego z kopalni „Sieniawa” zostały pobrane z siodła VI kopalni, zarówno z warstw spagowych, jak i stropowych siodła, tuż przed jej zamknięciem w lipcu 2001 r.

W opisywanym profilu złoża Sieniawa dominuje litotyp detrytowy, o barwach od jasnobrunatnej do prawie czarnej, uzależnionych od stopnia żelifikacji. Siodło VI zawiera również liczne węgle typu ksylicowego, zazwyczaj częściowo żelifikowane. Odmianę warstwowaną z grubym detrytusem reprezentuje jedna próbka S13. Węgiel detrytowy z dużą ilością substancji mineralnej (zailony lub zapiaszczony) występuje w próbce S12. Litotyp ksylicowy przedstawia się jako ksylicy kruche, drzazgowate, pasemkowo żelifikowane. Drobne okruchy ksyliców znajdują się również w litotypie detrytowym. Jedna z próbek S1 reprezentuje litotyp detroksylicowy. Węgiel S11 – brunatnoczarny, żelifikowany i warstwowany – być może reprezentuje tzw. fację markoduriową (Schneider 1992), gdyż gruby detrytus obserwowany na powierzchniach przełamu ma charakter „trzciniowy”. Litotypu ksylicodetrytowego nie odnotowuje się w opisywanym profilu. Udział obu tych litotypów w złożu Sieniawa jest niewielki i wynosi około 4,2% (Szwecl-Lorenz 1990, 2001), a więc brak jednego z nich jest uzasadniony.

Dokładny opis litologiczny poszczególnych próbek wraz z wartościami refleksyjności i uzyskiem ekstraktu przedstawia tabela 5.1.

## 5.1.4. Zagłębie Bełchatowskie

### Kopalnia Bełchatów

W węglu brunatnym złoża Bełchatów (kod próbki B) można wyodrębnić całą gamę litotypów: węgiel detrytowy (sześć próbek), ksylicowy (cztery próbki), detroksylicowy (trzy próbki), ksylicodetrytowy (cztery próbki), półbitumiczny (trzy próbki) i fuzynowy (jedna próbka) (tabela 5.1).

W litotypie detrytowym można wyróżnić odmianę węgla żelifikowanego, związłego, czarnego (w próbkach B12 i B18), węgiel średnio żelifikowany (próbka B8) oraz węgiel niezżelifikowany słabo warstwowany z grubym detrytusem (próbka B9). Węgiel brunatny z próbek B10 i B21 jest silnie zapiaszczony, co może być związane z jego występowaniem w stropie bądź w spągu pokładu. Węgiel ksylicodetrytowy (próbki B6, B10, B16 i B20) jest średnio żelifikowany i charakteryzuje się dość znaczną ilością grubego detrytusu. Węgiel detroksylicowy (próbki B15, B14 i B1) jest średnio żelifikowany, czarnobrunatny, z licznymi ksylicami o różnym stopniu żelifikacji. Probka B14 jest bardzo silnie zapiaszczona i zailona. Węgiel półbitumiczny detrytowy (próbki: B13, B11 i B4) ma barwę jasnoszarą, zawiera okruchy ksyliców żelifikowanych; może być słabo warstwowany, z grubym detrytusem, który również jest częściowo żelifikowany (Wagner 1996). Węgiel ksylicowy w próbkach B12 i B7 ma barwę czarną, jest żelifikowany, a w próbkach B17 i B5 – kruchy, silnie rozłożony oraz kruchy pasmowo, średnio żelifikowany. Warstewka węgla fuzynowego w próbce B19 nie jest jednolita, po części jest to zwęglony i żelifikowany czarny i kruchy ksylic. Podobne warstwy fuzynowo-żelowe występują również w węglu brunatnym złóż pątnowskich (Heflik, Majewski 1975).

Węgłe brunatne ksylitowe



**Fot. 1.** Ksylit jasnobrązowy, dobrze zachowany (K19)



**Fot. 2.** Ksylit rozszczepialny z warstewką węgla detrytowego (K1)



**Fot. 3.** Ksylit rozszczepialny (włóknisty) (K13)



**Fot. 4.** Ksylit całkowicie żelifikowany (K20)

Węgłe brunatne detroksylitowe i ksyloedetrytowe



**Fot. 1.** Węgiel ksyloedetrytowy, jasnobrunatny, z fragmentami żelifikowanych ksyliłów (T26)



**Fot. 2.** Węgiel detroksylitowy, czarny, żelifikowany, zauważalne smugi jasnego iłu (T19)



**Fot. 3.** Węgiel detroksylitowy, czarny, żelifikowany (T9)



**Fot. 4.** Węgiel półbitumiczny, szarżółty, lity, z okruchami żelifikowanych ksyliłów (T22)

Węgłe brunatne detrytowe



**Fot. 1.** Węgiel detrytowy, zwięzły (J12)



**Fot. 2.** Węgiel detrytowy, zwięzły, z detrytusem i skupieniami fuzynu (K7)



**Fot. 3.** Węgiel detrytowy, warstwowy, z detrytusem, częściowo żelifikowany (K23)



**Fot. 4.** Węgiel detrytowy, zwięzły, żelifikowany (L4)



## **5.2. Metodyka badań**

Węgłe brunatne pochodzące z różnych zagłębi i odkrywek badano pod kątem całościowej charakterystyki ich materii organicznej. Ogólny schemat analityczny przedstawiono na rys. 5.2.

### **5.2.1. Metody charakterystyki całościowej materii organicznej węgla brunatnych**

#### **Analiza macerałów w świetle białym i fluorescencyjnym**

Badania mikropetrograficzne wszystkich próbek węgla brunatnych zostały wykonane w świetle odbitym białym, niespolaryzowanym, w immersji olejowej oraz w świetle fluorescencyjnym z użyciem zgładów ziarnowych. Posłużono się mikroskopem Nikon Optiphot T2-POL. Do opisu petrograficznego próbek zastosowano system klasyfikacji macerałów zgodny z zaleceniami ICCP. Tabele 6.1–6.6 prezentują skład macerałowy węgla brunatnych w poszczególnych kopalniach. Do celów korelacji używano wartości składu macerałowego przeliczonych na stan bezpopiołowy.

#### **Pomiary refleksyjności**

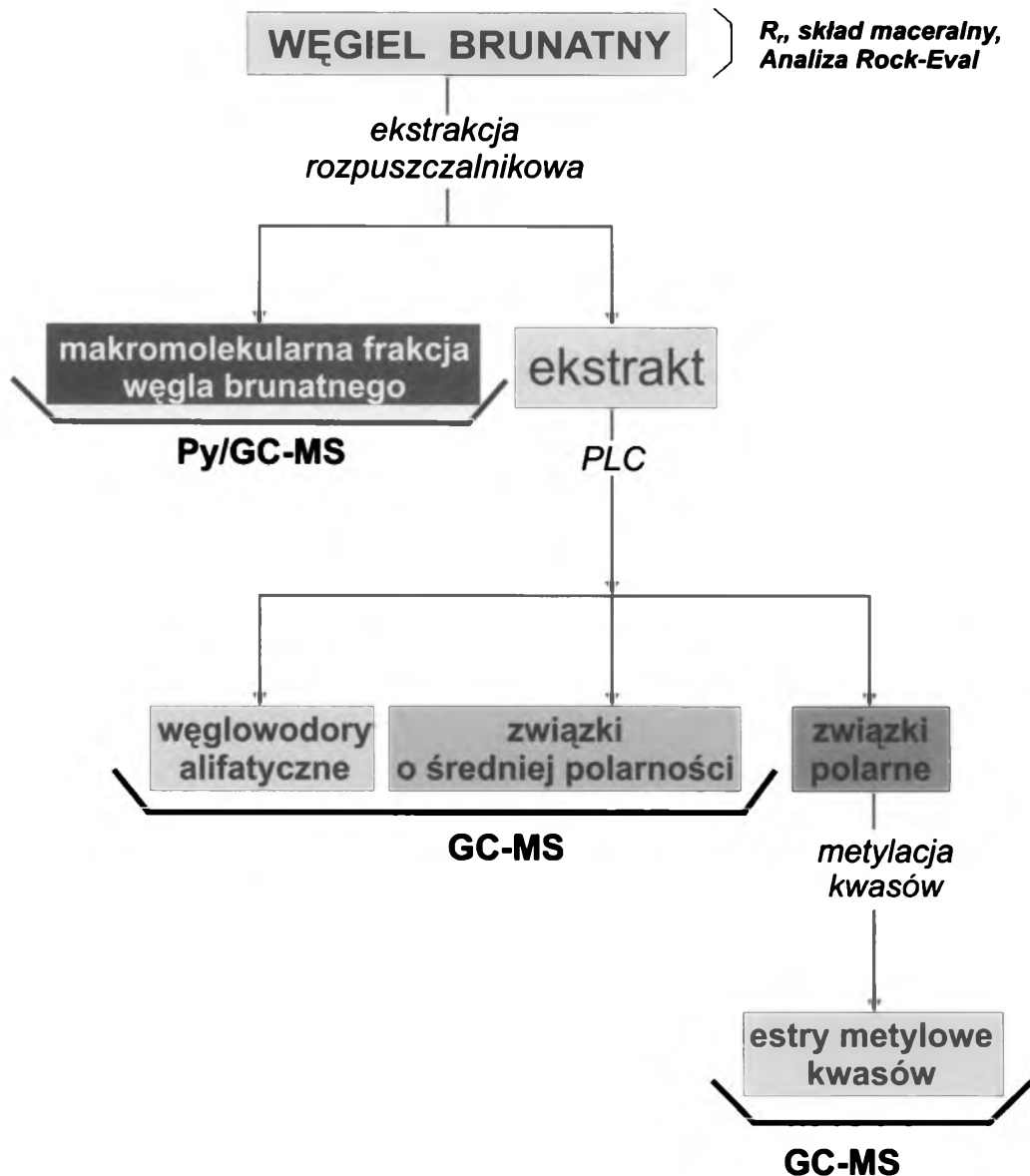
Refleksyjność huminitu oznaczano na zgładach ziarnowych w immersji olejowej wobec wzorca o wartości refleksyjności  $R_r = 0,42\%$ . Wyniki obliczano na podstawie średniej 100 pomiarów. Tabela 5.1 przedstawia wartości refleksyjności uzyskane dla próbek z poszczególnych kopalń.

#### **Analiza pirolityczna Rock Eval**

Wszystkie próbki węgla brunatnych odpowiednio przygotowano do analizy, tzn. przemyto wodą, oczyszczono z zanieczyszczeń oraz zmielono do frakcji ziarna o średnicy mniejszej od 0,2 mm. Archiwalne próbki węgla brunatnych pochodzących z Lubstowa dodatkowo przed zmieleniem pozbawiono warstwy powierzchniowej narażonej na utlenianie.

Próbkę umieszczano w metalowym tyglu o specjalnej konstrukcji, który za pomocą automatycznego podajnika jest przenoszony do pieca pirolitycznego i podgrzewany w zakresie temperatur od 300°C do 600°C z programowanym wzrostem temperatury. Po zakończeniu pirolizy próbkę za pomocą podajnika umieszczano





Rys. 5.2. Ogólny schemat geochemicznej analizy węgla brunatnych

w piecu oksydacyjnym, gdzie spalano ją w temperaturze 600°C w atmosferze powietrza. Aparat Rock Eval II wyposażony był również w komputerowy program przetwarzania i wstępnej obróbki wyników. Wszystkie wartości mierzone i obliczane przez Rock Eval II są liczone w stosunku do próbki wzorcowej. Z tego względu każdy cykl analityczny rozpoczynano od kalibracji. Do kalibracji użyto próbki o znanych i stabilnych parametrach, czyli próbki wzorcowej, którą był wzorzec IFP 55000.

Analiza pirolityczna Rock Eval pozwala na wstępną ocenę ilości, stopnia przeobrażenia, typu genetycznego i potencjału węglowodorowego skały macierzystej (Espitalie i in. 1977). W tabelach 6.1–6.12 zamieszczono wyniki analizy Rock Eval dla próbek z poszczególnych kopalń. Wzajemne korelacje pomiędzy uzyskanymi wynikami ilustrują rys. 6.1–6.8.

### **Zawartość frakcji bitumicznej w węglach brunatnych**

Zmielone próbki węgla brunatnych ekstrahowano trzy- do sześciokrotnie, macerując je w mieszaninie chlorku metylenu (DCM) : etanolu = 4 : 1 (obj. : obj.) i wspomagając ekstrakcję ultradźwiękami. Ekstrakcję prowadzono do otrzymania bezbarwnych odcieków. Wydajność ekstrakcji przedstawia tabela 5.1.

## **5.2.2. Metody charakterystyki frakcji bitumicznej węgla brunatnych**

### **Ocena składu grupowego ekstraktów (TLC)**

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 żelazem krzemionkowym (Kieselgel 60, 20 × 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. Rozdział prowadzono na podstawie barwy 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. Poszczególne frakcje eluowano destylowanym uprzednio chlorkiem metylenu (w przypadku frakcji związków alifatycznych i aromatycznych) lub mieszaniną chlorek metylenu : etanol = 4 : 1 (v : v) (w przypadku frakcji związków polarnych). Skład grupowy ekstraktów węgla brunatnych z poszczególnych kopalń prezentują rys. 6.9a i 6.9b.

## Separacja kwasów tłuszczowych z frakcji związków polarnych

Wydzielone frakcje związków polarnych zakwaszono 6M HCl. W celu uzyskania estrów metylowych kwasów tłuszczowych obecnych w tych frakcjach metylowano je metanolem w obecności  $\text{BF}_3$  (14%) jako katalizatora reakcji. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano następnie przez 5 min w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ , w zamkniętych probówkach. Otrzymane estry metylowe kwasów tłuszczowych ekstrahowano z mieszaniny reakcyjnej za pomocą mieszaniny *n*-heksan : eter etylowy = 4 : 1 (v : v) i badano ich dystrybucję metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas w warunkach opisanych poniżej.

### Chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS)

Analizy wykonano na chromatografie gazowej firmy Agilent Technologies 5890 II, wyposażonym w kolumnę kapilarną HP-5 o długości = 60 m, średnicy wewnętrznej 0,20 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej  $0,25\ \mu\text{m}$ . Jako gaz nośny zastosowano hel. Program temperaturowy rozdziału był następujący:  $50^\circ\text{C}$  (izotermicznie przez 2 min), narost do  $175^\circ\text{C}$  z szybkością  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , do  $225^\circ\text{C}$   $-6^\circ\text{C}/\text{min}$ , do  $300^\circ\text{C}$   $-4^\circ\text{C}/\text{min}$ ; końcową temperaturę  $300^\circ\text{C}$  utrzymywano izotermicznie przez 20 min. Całkowity czas pojedynczej analizy: 90 min.

Chromatograf gazowy był bezpośrednio sprzężony z detektorem masowym HP 5971A pracującym w trybie EI (*Electron Impact*), 70 eV. Wyniki, tzn. widma masowe, całkowite chromatogramy jonowe (TIC) oraz chromatogramy jonowe (fragmentogramy) rejestrowano w trybie pełnego skanu i opracowywano komputerowo, posługując się programem MS Data Analysis firmy Hewlett-Packard. Zakres przemieszczenia widma: od 50 a.j.m. do 650 a.j.m. Jako bibliotekę widm używano Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data 2000 oraz katalogu widm masowych związków spotykanych w próbkach geochemicznych, opracowanego przez Philpa (1985). Uzyskane wyniki porównywano z danymi literaturowymi oraz typowymi dystrybucjami analizowanych grup związków opublikowanymi w literaturze geochemicznej. Podane w tabelach wartości wskaźników geochemicznych obliczano na podstawie pól powierzchni pików chromatograficznych, stosując integrator programu ChemStation.

Identyfikowano następujące grupy związków i badano zmiany w ich dystrybucji pod kątem określenia źródła biologicznego oraz stopnia przeobrażenia materii organicznej:

- węglowodory alifatyczne – *n*-alkany, alkilocykloheksany i metyloalkilocykloheksany, diterpeny tri- oraz tetracykliczne, sterany i stereny, triterpany pentacykliczne nasycone i nienasycone (hopany, hopeny, moretany, oleaneny);
- węglowodory aromatyczne: alkilobenzeny, metyloalkilobenzeny, naftalen i jego pochodne podstawione podstawnikami alifatycznymi  $\text{C}_1\text{-C}_5$ , fenantren i jego pochodne podstawione podstawnikami alifatycznymi  $\text{C}_1\text{-C}_5$ , bifenyle, produkty

- częściowej aromatyzacji biomarkerów alifatycznych, w tym diterpenoidy aromatyczne, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne o 3–6 skondensowanych pierścieniach aromatycznych i ich pochodne alifatyczne;
- związki tlenu (występujące we frakcji związków aromatycznych) – pochodne furanu, pochodne fenolu, związki aromatyczne i alifatyczne podstawione grupami metoksyłowymi, hydroksyłowymi, karboksyłowymi, a także estry kwasów tłuszczowych (pochodzące z naturalnej estryfikacji w osadzie lub o pochodzeniu biochemicznym) oraz etery;
  - związki siarki (występujące we frakcji związków aromatycznych) – pochodne alifatyczne tiofenu, benzotiofenu i dibenzotiofenu oraz tiole;
  - kwasy tłuszczowe i niektóre kwasy aromatyczne (wyodrębnione jako estry metylowe z frakcji związków polarnych po metylacji ich grup karboksylowych).

### **5.2.3. Metody chemicznej charakterystyki materii makromolekularnej węgla brunatnych**

#### **Błyskawiczna piroliza sprzężona z chromatografią gazową – spektrometrią mas (Py/GC-MS)**

Badania wykonano, stosując chromatograf gazowy firmy Hewlett-Packard wyposażony w kolumnę kapilarną HP-5 o długości = 60 m, średnicy wewnętrznej 0,32 mm i grubości filmu fazy stacjonarnej 0,25  $\mu\text{m}$ . Gaz nośny: hel. Chromatograf był sprzężony ze spektrometrem mas o wzbudzeniu próbki w źródle jonów strumieniem elektronów o energii 70 eV. Czas pojedynczej analizy: 34 min. Program temperaturowy był następujący: temperatura początkowa 50°C, narost do 175°C z szybkością 10°C/min, narost do 225°C – 6°C/min, do 300°C – 4°C/min, końcowa temperatura: 300°C.

Próbkę poddawano pirolizie w bezpośrednio podłączonej do kolumny chromatograficznej przystawce pirolizującej Pye-Unicam Pyrolyser typu 795050, pracującej w punkcie Curie. Przystawkę ogrzewano od temperatury 220°C do 770°C. Przedmiotem analizy były wyekstrahowane uprzednio węgle brunatne. Dane zbierano, pracując w trybie pełnego skanu, i opracowywano komputerowo, posługując się programem MS Data Analysis firmy Hewlett-Packard. Zakres przemieszczenia widma: od 50 a.j.m. do 650 a.j.m. Jako bibliotekę widm używano Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data 2000 oraz Philp (1985). Uzyskane wyniki porównywano z danymi literaturowymi oraz typowymi dystrybucjami analizowanych grup związków opublikowanymi w literaturze geochemicznej. Zawartości poszczególnych grup związków obliczano na podstawie pól powierzchni pików chromatograficznych uzyskanych manualną intergracją pików.

Identyfikowano następujące grupy związków występujące w pirolizatach i badano zmiany w ich dystrybucji pod kątem określenia źródła biologicznego oraz stopnia przeobrażenia materii organicznej:

- *n*-alkeny, *n*-alkany, cykliczne związki alifatyczne,
- pochodne pirolitycznego rozkładu lignin stanowiące wielopodstawione pochodne fenolu o wyjściowej strukturze podstawowej *p*-krezolu, gwajakolu i metylobenzenodiolu,
- węglowodory aromatyczne wydzielone w procesie pirolizy, w tym przede wszystkim benzen, naftalen oraz ich pochodne alifatyczne.

## Wyniki badań

### 6.1. Charakterystyka petrograficzna węgla brunatnych

#### 6.1.1. Zagłębie Konińskie

##### Złoże Pątnów

##### Odkrywka Kazimierz

Ilościowa analiza mikropetrograficzna (QMA) wykazała bardzo zróżnicowany obraz mikroskładników węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz (tabela 6.1). Te węgle brunatne są zbudowane z macerałów grupy humodetrynitu i humotelinitu z dodatkiem macerałów z innych grup, tj. humokolinitu, inertynitu i liptynitu.

Atrynit i densynit stanowią masę podstawową litotypów detrytowych. Atrynit często przechodzi w densynit, który dominuje w węglach średnio żzelifikowanych i żzelifikowanych. Zbituminizowany atrynit stwierdzono w dwóch próbkach węgla półbitumicznych tej odkrywki, tj. K7 i K22. Znaczna jest również zawartość rezynitu (8,7–12,3%) oraz drobnego sporynitu (1,0–10,0%), co potwierdzają fotografie zglądów zamieszczone w tablicach IV–VI przedstawiających macerały w świetle fluorescencyjnym.

Tekstynit i ulminit są składnikami dominującymi w węglach ksylitowych. W odmianach żzelifikowanych brak jest tekstynitu, a zawartość tekstoulminitu dochodzi do 58,0% (K20) i 44,2% (K5), nieco mniej jest euulminitu, odpowiednio 15,7% i 24,0% (tabela 6.1).

Żelinit w znacznej ilości występuje w litotypach żzelifikowanych zarówno ksylitowych, jak i detrytowych. Najczęściej są to porizelinitowe wypełnienia tkanek, obserwowany jest również pori- i levizelinit jako odosobnione fragmenty. W badanym węglu brunatnym jest dużo rezynitu i to nie tylko w węglu półbitumicznym. Są to żywice odosobnione, w skupieniach lub wypełniające przewody w tekstynicie i tekstoulminicie. Liptodetrynit i suberynit występują w niewielkiej ilości i nie we wszystkich próbkach.

Mikroskopowa analiza petrograficzna próbek węgla brunatnego z odkrywki Kazimierz [~% obj.]

Próbka	Huminit						Liptynit					Inertynit			Substancja mineralna	GI <sup>2</sup>	TPI <sup>1</sup>
	humotelinit		humodetrynit		humokolinit		rezy- nit [R]	liptode- trynit [Ld]	subery- nit [Sb]	sporynit [Sp]	tło bitu- minitowe [B]	fuzynit + semifu- zynit [F + SF]	funginit [Fg]	inertode- trynit + makrynit [Id + M]			
	teksty- nit [Tx]	ulminit' [Ul]	atrynit [At]	densynit [D]	żelinit [Z]	korpo- huminit [K]											
K1	24,8	5,1 Tu 20,6 Eu	28,5	7,7	0,6	0,0	4,3	0,0	1,1	2,0	0,0	1,1	1,4	0,0	2,8	0,62	1,40
K2	32,7	26,0 Tu 2,7Eu	10,0	11,2	2,7	0,0	4,7	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	1,3	1,3	6,7	0,97	2,45
K3	4,5	4,4 Tu 1,3 Eu	53,7	10,0	1,9	0,0	7,0	3,0	0,7	3,1	0,0	1,0	3,6	1,0	4,8	0,30	0,17
K4	12,0	5,3 Tu 2,0 Eu	25,0	36,7	0,0	0,0	5,6	2,0	0,0	1,5	0,0	0,0	2,0	1,7	6,2	1,14	0,30
K5	0,3	44,2Tu 24,0 Eu	0,0	9,0	10,0	0,3	4,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	6,2	312	3,61
K6	33,7	25,0 Tu 2,3 Eu	15,0	7,7	0,0	0,0	7,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,3	1,0	6,3	0,70	2,57
K7	5,3	1,7 Tu 0,0 Eu	51,3	4,3	2,7	0,0	12,3	3,8	0,0	10,0	+	2,0	2,0	0,0	4,6	0,15	0,15
K8	3,1	6,4 Tu 27,4 Eu	7,7	19,5	8,4	1,0	5,9	0,0	0,0	2,0	0,0	8,7	1,0	2,4	4,5	2,93	1,27
K9	2,4	30,4 Tu 24,5 Eu	6,4	4,4	9,4	0,0	15,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,8	7,75	2,85
K10	22,0	5,7 Tu 0,0 Eu	33,3	14,0	0,0	0,0	6,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,3	0,0	17,7	0,36	0,59
K11	6,7	7,3 Tu 5,0 Eu	15,7	35,7	4,3	0,3	6,0	3,3	0,0	1,0	0,0	0,0	3,3	3,7	7,7	2,01	0,32
K12	37,4	8,0 Tu 0,0 Eu	24,7	2,0	0,0	0,0	11,0	1,6	0,0	0,0	0,0	4,6	3,0	1,7	6,0	0,15	1,76

K13	60,1	18,3 Tu 0,0 Eu	3,3	1,7	0,0	0,0	13,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,3	0,53	15,60
K14	4,3	4,4 Tu 1,3 Eu	53,7	10,0	2,0	0,0	7,0	3,0	0,7	3,0	0,0	1,0	3,7	1,0	4,7	0,30	0,17
K15	53,3	20,7 Tu 0,0 Eu	17,3	0,0	0,0	0,0	6,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,29	4,27
K16	3,3	3,3 Tu 2,4 Eu	17,6	0,0	5,7	0,9	5,2	0,0	0,0	0,0	0,0	47,6	0,0	6,0	8,0	0,17	1,93
K17	43,7	14,0 Tu 0,0 Eu	11,8	10,1	0,0	0,0	7,8	0,0	0,0	0,5	0,0	0,5	1,7	0,0	9,9	0,43	2,65
K18	62,1	7,1 Tu 0,0 Eu	3,6	0,7	0,0	0,0	15,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,7	0,12	16,10
K19	52,0	14,0 Tu 0,0 Eu	3,3	2,0	0,0	0,0	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,7	0,29	12,50
K20	0,0	58,6 Tu 15,7 Eu	4,7	6,2	6,2	0,0	4,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	1,1	1,4	14,90	4,07
K21	2,6	3,3 Tu 2,0 Eu	54,8	12,7	0,3	0,0	5,5	2,5	1,3	5,0	0,0	1,6	2,7	0,0	5,7	0,31	0,14
K22	2,0	1,4 Tu 0,0 Eu	61,1	8,3	2,7	0,7	8,7	2,0	0,7	1,0	+	3,2	3,4	4,3	0,5	0,19	0,09
K23	4,0	9,0 Tu 6,3 Eu	45,3	18,7	3,0	1,7	5,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	1,7	0,0	4,6	0,72	0,30
K24	54,0	10,6 Tu 0,0 Eu	16,7	6,7	1,3	1,0	4,3	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,3	0,0	4,6	0,28	2,61

<sup>1</sup> Tu – tekstoulminit, Eu – euulminit; <sup>2</sup> GI (wskaźnik żelifikacji) = (ulminit + densynit + żelinit + korpohuminit)/(tekstynit + atrynit + fuzynit + inertodetrynit); <sup>3</sup> TPI (wskaźnik zachowania budowy tkankowej) = (tekstynit + ulminit + semifuzynit + fuzynit)/(atrynit + densynit + żelinit + inertodetrynit).



Mikroskopowa analiza petrograficzna próbek węgla

Próbka	Huminit						rezynit [R]	liptodetrynit [Ld]
	humotelinit		humodetrynit		humokolinit			
	tekstynit [Tx]	ulminit <sup>1</sup> [Ul]	atrynit [At]	densynit [D]	zelinit [Z]	korpo-huminit [K]		
J1	20,9	38,3 Tu 47,8 Eu	0,0	0,0	0,0	0,0	7,1	0,0
J2	6,4	2,1 Tu 4,2 Eu	11,2	3,2	0,5	0,0	4,8	0,0
J3	40,0	15,5 Tu 2,0 Eu	20,0	4,5	1,0	0,5	11,0	0,0
J4	0,0	1,0 Tu 0,7 Eu	54,7	3,3	2,3	0,0	10,7	4,0
J5	8,0	3,0 Tu 0,0 Eu	13,0	52,5	1,0	0,0	7,0	2,0
J6	55,5	11,1 Tu 2,7 Eu	5,4	0,0	0,0	0,9	13,6	0,0
J7	6,0	15,7 Tu 3,3 Eu	48,1	11,0	0,7	0,0	6,3	2,0
J8	1,1	15,4 Tu 7,7 Eu	3,5	13,2	44,2	2,3	6,1	0,0
J9	45,0	34,0 Tu 1,0 Eu	4,0	0,0	1,0	0,0	9,5	0,0
J10	4,3	3,3 Tu 0,7 Eu	61,8	10,4	2,0	0,0	6,0	1,6
J11	43,2	16,3 Tu 2,1 Eu	12,2	3,8	2,1	0,5	8,6	0,5
J12	7,7	5,3 Tu 2,0 Eu	32,1	35,6	4,0	1,3	6,0	1,0
J13	5,3	3,3 Tu 2,0 Eu	36,7	29,1	3,4	0,0	5,0	2,3

<sup>1</sup> Tu – tekstoulminit, Eu – euulminit; <sup>2</sup> GI (wskaźnik żelifikacji) = (ulminit + densynit + zelinit + korpohuminit)/(tekstynit + atrynit + fuzynit + inertodetrynit); <sup>3</sup> TPI (wskaźnik zachowania budowy tkankowej) = (tekstynit + ulminit + semifuzynit + fuzynit)/(atrynit + densynit + zelinit + inertodetrynit).

## brunatnego z odkrywki Józwin [~% obj.]

Liptynit				Inertynit			GI <sup>2</sup>	TPI <sup>3</sup>
suberynit [Sb]	sporynit [Sp]	tło bitu- minitowe [B]	fuzynit + semifu- zynit [F + SF]	funginit [Fg]	inertode- trynit + makrynit [Id + M]	substancja mineralna		
0,0	0,0	0,0	0,0	1,4	0,0	22,8	2,14	–
0,0	0,0	0,0	51,3	1,0	2,5	12,8	0,47	3,67
0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	5,0	0,56	1,51
0,0	6,0	+	3,3	3,0	4,3	6,7	0,12	0,07
0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	0,0	11,5	2,51	0,17
0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,0	9,0	0,23	12,9
0,3	2,0	0,0	0,3	2,0	0,0	2,3	0,55	0,42
0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	1,2	3,8	11,3	0,39
0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	4,5	0,73	15,5
1,3	1,5	0,0	1,7	1,7	1,0	2,7	0,24	0,13
0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	0,0	8,2	0,43	3,35
0,3	1,0	0,0	1,0	1,7	1,0	0,0	1,14	0,22
0,7	0,5	0,0	3,3	3,4	0,7	4,3	0,82	0,20

Nielicznie reprezentowana jest grupa inertynitu, z wyjątkiem badanego węgla fuzynowego K16, w którym stwierdzono zawartość 47,6% fuzynitu i semifuzynitu oraz odpowiednio 6,0% inertodetrynitu. Fuzynit w tej próbce jest częściowo wypełniony żelinitem i substancją mineralną.

Substancję mineralną występującą w próbkach stanowią węglany, minerały ilaste, kwarc oraz piryt. Piryt obserwowany jest często w formie spirytyzowanych tkanek tekstynitu oraz odosobnionych ziaren, jak np. w próbce K8.

## Odkrywka Józwin

Skład mikropetrograficzny węgla brunatnych tej odkrywki jest podobny do składu węgla brunatnych pochodzących z odkrywki Kazimierz (tabela 6.2). Również w tych węglach brunatnych dominują macerały z grupy humodetrynitu i humotelinitu, przy znacznie niższych zawartościach maceratów liptynitowych i inertynitowych.

Stosunkowo wysoka jest zawartość densynitu w litotypach detrytowych węgla brunatnych z Józwiną. Zbituminizowany atrynit stwierdzono w próbce J4. Macerały grupy inertynitu stanowią składniki występujące w niewielkich ilościach. Jedynie próbka węgla fuzynowego J2 zawiera 51,3% semifuzynitu i fuzynitu. W węglach ksylitowych dominują tekstynit i ulminit (tablica IV, fot. 1 i 2), natomiast w węglach brunatnych silniej zżelifikowanych pojawia się euulminit (np. 47,8% w próbce J9). Wysoką zawartość żelinitu stwierdzono w próbce J8 (44,2%). Rezynit występuje we wszystkich próbkach tej odkrywki (tablica V, fot. 1 i 2), zazwyczaj w przedziale 6,0–11,0% (tabela 6.2).

Substancja mineralna w tych węglach brunatnych składała się z węglanów, pirytu, minerałów ilastych oraz kwarcu (J5). Piryt występuje często w formie spirytyzowanych tkanek tekstynitu (np. J1 i J7).

## Kopalnia „Lubstów”

Ilościowa analiza maceratów (QMA) węgla brunatnych z kopalni „Lubstów” wykazała, że zasadniczą grupą mikroskładników badanych węgla brunatnych jest podgrupa humodetrynitu (tablica IV, fot. 3). W węglach brunatnych niezżelifikowanych lub słabo zżelifikowanych głównym macerałem jest atrynit (próbki: L14, L18, L13, L10, L2, L3, L4; tabela 6.3). W litotypach zżelifikowanych w składzie mikropetrograficznym dominuje densynit oraz żelinit (próbki: L12, L8, L6, L7). Atrynit i densynit stanowią tło dla pozostałych maceratów: tekstynitu i ulminitu (głównie tekstoulminitu) oraz maceratów grupy liptynitu i inertynitu. W świetle fluorescencyjnym sprawdzono oznaczenia maceratów grupy liptynitu i stwierdzono obecność liczego sporynitu i liptodetrynitu (tablica V, fot. 3 i 4), a w niektórych próbkach także suberynitu (tablica VI, fot. 3 i 4), którego zawartości w próbkach podano w tabeli 6.3.

Tabela 6.3

## Mikroskopowa analiza petrograficzna próbek węgla brunatnego ze złoża Lubstów [~% obj.]

Próbka	Huminit						Liptynit					Inertynit			Substancja mineralna	GI <sup>2</sup>	TPI <sup>3</sup>
	humotelinit		humodetrynit		humokolinit		rezy- nit [R]	liptode- trynit [Ld]	subery- nit [Sb]	sporynit [Sp]	tło bitu- minitowe [B]	fuzynit + semifu- zynit [F + SF]	funginit [Fg]	inertode- trynit + makrynit [Id + M]			
	teksty- nit [Tx]	ulminit <sup>1</sup> [Ul]	atrynit [At]	densynit [D]	żelinit [Ż]	korpo- huminit [K]											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Pokład dolny																	
L1	0,0	5,8 Tu 1,8 Eu	6,9	13,1	33,9	0	5,7	5,5	0,3	11,2	0,6	1,1	5,0	0,2	8,8	6,67	0,16
L2	2,4	2,1 Tu 0,0 Eu	32,2	19,7	5,8	0,6	5,7	6,4	1,0	12,3	0,7	0,5	1,9	0,2	8,6	0,80	0,09
L3	4,6	6,3 Tu 0,0 Eu	35,8	19,1	0,0	1,1	4,7	5,7	2,1	9,0	1,2	0,9	1,8	0,0	7,6	0,64	0,22
L4	6,7	4,8 Tu 0,7 Eu	27,1	17,7	2,2	0,0	4,7	5,9	2,1	16,1	2,0	1,3	1,3	1,1	6,2	0,70	0,28
L5	8,8	4,7 Tu 0,0 Eu	33,9	31,6	4,7	0,0	5,0	1,1	0,4	0,0	0,0	3,8	1,5	1,6	2,9	0,85	0,24
L6	1,3	0,0 Tu 8,5 Eu	2,6	26,0	29,1	0,0	1,2	8,0	0,4	14,6	0,3	1,1	1,9	1,1	4,1	10,50	0,19
L7	3,6	5,3 Tu 0,6 Eu	5,5	16,7	17,6	19,4	4,0	3,4	0,5	13,4	0,0	0,5	1,1	0,0	8,5	6,27	0,25
L8	6,1	7,7 Tu 0,0 Eu	2,8	37,6	11,7	0,0	4,2	9,8	0,9	11,6	1,0	0,0	2,4	0,0	4,1	6,32	0,26
L9	6,1	7,7 Tu 0,0 Eu	2,8	37,7	11,7	0,0	4,2	9,8	0,8	11,6	1,0	0,0	2,4	0,0	3,8	6,32	0,26
L10	7,8	7,0 Tu 0,2 Eu	33,0	14,0	4,0	0,0	5,1	6,9	1,7	12,6	0,6	0,9	1,0	0,0	5,1	0,61	0,31

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
L11	4,2	3,2 Tu 0,0 Eu	32,2	25,0	1,7	0,2	3,2	4,5	0,5	13,8	0,0	0,2	1,2	0,0	9,9	0,82	0,13
L12	6,2	4,7 Tu 0,7 Eu	16,8	23,0	6,8	0,0	4,2	5,1	0,2	19,0	0,7	2,4	1,7	0,6	8,0	1,36	0,30
L13	1,6	3,6 Tu 0,0 Eu	34,2	12,9	3,3	0,2	9,5	5,1	1,0	17,0	2,4	0,9	2,3	0,7	5,5	0,53	0,12
<b>Pokład górny</b>																	
L14	4,5	4,2 Tu 0,3 Eu	37,9	22,7	3,4	0,3	3,6	8,5	0,7	7,6	1,4	1,1	0,6	0,6	3,2	0,70	0,15
L15	58,8	6,9 Tu 0,0 Eu	0,0	0,0	4,5	0,0	16,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,8	0,19	14,65
L16	7,0	1,1 Tu 0,2 Eu	31,8	1,4	5,6	0,0	1,1	3,5	0,2	2,9	1,7	9,4	0,0	4,2	29,6	0,16	0,41
L17	1,5	0,0 Tu 9,8 Eu	2,9	29,5	33,1	0,0	1,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	2,2	1,2	17,4	10,54	0,19
L18	2,4	2,4 Tu 0,0 Eu	45,9	9,4	2,4	0,0	3,1	5,3	0,0	6,8	1,4	2,6	1,0	3,4	13,8	0,26	0,12
L19	52,3	18,6 Tu 2,0 Eu	0,0	0,0	0,0	0,0	20,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,4	0,40	–
L20	46,5	23,5 Tu 0,0 Eu	3,2	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	16,4	0,47	22,03
L21	62,2	2,2 Tu 0,0 Eu	5,1	0,0	0,0	0,0	7,3	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0	0,0	22,7	12,61	12,61
L22	34,9	9,3 Tu 0,9 Eu	12,9	7,53	8,7	0,0	7,2	1,7	0,0	2,5	1,1	2,9	1,0	2,3	7,0	1,52	1,52

<sup>1</sup> Tu – tekstoulnit, Eu – euulmit; <sup>2</sup> GI (wskaźnik zelifikacji) = (ulmit + densynit + żelinit + korpohuminit)/(tekstynit + atrynit + fuzynit + inertodetrynit); <sup>3</sup> TPI (wskaźnik zachowania budowy tkankowej) = (tekstynit + ulmit + semifuzynit + fuzynit)/(atrynit + densynit + żelinit + inertodetrynit).

Węgiel ksylicowy występuje tylko w pokładzie górnym i składa się z podgrupy humotelinitu z niewielkim udziałem pozostałych grup macerałów. W składzie macerałowym tych węgla dominuje silnie rozłożony tekstynit oraz tekstoulminit, rzadziej euulminit.

Substancja nieorganiczna – licznie reprezentowana w badanych węglach – składa się w przypadku próbek zapiaszczonych głównie z kwarcu, ale również z minerałów ilastych oraz pirytu.

## 6.1.2. Zagłębie Turosszowskie

### Kopalnia „Turów”

Wyniki mikropetrograficznej analizy ilościowej (QMA) badanych próbek węgla brunatnego ze złoża Turów zostały zebrane w tabeli 6.4. Dla poszczególnych pokładów i próbek przedstawiono ilościową zawartość macerałów z grupy huminitu, liptynitu i inertynitu, a także substancji mineralnej, składających się na budowę mikroskopową tych węgla brunatnych. Jest ona zgodna z makroskopowym opisem próbek, ale często ujawnia komponenty nieorganiczne węgla brunatnego, których nie możemy dostrzec megaskopowo. Dotyczy to w szczególności spirytyzowanych tkanek tekstynitu (np. w T31).

W bardzo licznie reprezentowanych ksylicach zwraca uwagę przewaga ulminitu nad tekstynitem, gdyż większość ksyliców jest mniej lub bardziej żżelifikowana. Skrajnym tego przykładem jest próbka T14 zawierająca 65,3% ulminitu. Tylko w dwóch przypadkach wyraźnie dominuje tekstynit nad ulminitem, tj. w T30 (53,0% Tx) i T6 (47,6% Tx). W litotypach detroksylicowych utrzymuje się pewna równowaga w ilościowej obecności humotelinitu i humodetrynit. Żżelifikacja przejawia się zarówno w podwyższonej zawartości densynitu, jak i żżelinitu. Dotyczy to również litotypów detrytowych, które są w znacznym stopniu żżelifikowane (próbka T19: 24,7% Ż; próbka T24: 27,3% Ż). Korpohuminit (flobafinit) wyjątkowo licznie występuje w żżelifikowanych ksylicach w próbkach T2 (4,0%) i T4 (7,5%).

Atrynit, który wraz z densynitem stanowi masę podstawową litotypów detrytowych, ksylicodetrytowych i detroksylicowych, jest często zailony, a sporadycznie zbituminizowany. Jego zawartość wynosi zwykle od kilku do kilkunastu procent, np. w próbce T11 – 14,0%.

Duża, a nawet bardzo duża ilość rezynitu (do 30,6% w próbce T18) w badanych próbkach wynika z faktu, że tekstynit i tekstoulminit mają komórki i przewody wypełnione rezytem. Zupełny jego brak potwierdzono tylko w całkowicie żżelifikowanym ksylicie (próbka T4). Liptodetrynit i subertynit występują jedynie w nielicznych próbkach w niewielkiej ilości (0,0–5,0%) (tabela 6.4). Badanie w świetle fluorescencyjnym pozwoliło na stwierdzenie obecności sporyni-

Mikroskopowa analiza petrograficzna próbek węgla brunatnego ze złoża Turów [~% obj.]

Prób- ka	Huminit						Liptynit					Inertynit			Substancja mineralna	GI <sup>2</sup>	TPI <sup>3</sup>
	humotelinit		humodetrynit		humokolinit		rezy- nit [R]	liptode- trynit [Ld]	subery- nit [Sb]	sporynit [Sp]	tło bitu- minitowe [B]	fuzynit + semifu- zynit [F + SF]	funginit [Fg]	inertode- trynit + makrynit [Id + M]			
	teksty- nit [Tx]	ulminit' [U]	atrynit [At]	densynit [D]	żelinit [Ż]	korpo- huminit [K]											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Pokład pierwszy																	
T1	9,3	8,0 Tu 1,0 Eu	13,0	13,0	2,0	0,0	7,3	0,0	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	0,0	45,1	0,50	0,65
T2	5,0	14,7 Tu 14,7 Eu	10,6	13,6	17,7	4,0	15,0	0,0	1,0	1,0	0,0	0,3	0,0	0,0	2,4	1,63	0,83
T3	12,0	18,9 Tu 30,4 Eu	3,0	5,6	6,4	0,4	10,0	4,0	0,0	2,2	0,0	0,8	0,0	0,0	6,4	2,61	4,14
T4	1,5	17,0 Tu 38,5 Eu	0,0	0,0	21,5	7,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0	52,5	2,51
T5	32,3	32,7 Tu 10,8 Eu	0,0	0,0	0,0	0,0	16,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,1	1,35	0,00
T6	47,6	18,0 Tu 0,0 Eu	0,0	0,0	0,0	0,0	24,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,4	0,38	0,00
T7	38,9	19,6 Tu 3,8 Eu	0,0	0,0	0,8	1,1	24,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,2	0,63	0,00
T8	7,2	6,9 Tu 7,5 Eu	15,0	31,5	15,0	0,0	2,2	0,0	2,3	3,0	0,0	2,2	2,8	0,0	4,4	0,86	0,36
T9	15,0	2,0 Tu 5,0 Eu	0,0	16,7	65,3	0,0	9,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	1,02	0,33
Pokład drugi, ława dolna																	
T10	12,0	13,3 Tu 35,3 Eu	0,0	5,0	9,0	1,0	18,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,4	3,75	4,34

T11	14,5	8,8 Tu 7,2 Eu	33,4	2,5	3,1	0,0	5,4	0,0	1,8	3,6	14,0	0,0	0,3	1,9	3,5	0,26	0,75
T12	8,8	9,6 Tu 6,4 Eu	17,0	3,2	2,0	2,0	8,0	1,2	0,0	5,4	20,8	4,6	1,2	1,0	8,8	0,49	1,27
T13	4,4	9,2 Tu 6,5 Eu	11,1	18,4	17,7	0,6	15,3	0,0	0,0	2,0	8,0	1,4	0,0	0,0	5,4	1,16	0,46
T14	11,0	29,3 Tu 36,0 Eu	0,0	1,7	3,0	3,3	11,3	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	3,0	5,48	16,04
T15	39,6	19,2 Tu 7,2 Eu	4,4	0,0	0,8	0,0	20,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,0	0,56	12,58
T16	16,6	33,2 Tu 14,4 Eu	9,6	4,8	0,0	1,1	16,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,7	1,32	4,46
T17	4,0	10,4 Tu 7,3 Eu	8,0	21,4	23,7	2,3	11,0	0,0	0,0	2,2	0,0	3,4	1,3	0,0	5,0	1,53	0,47
T18	28,0	19,6 Tu 2,4 Eu	6,0	2,4	0,0	0,0	30,6	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,0	0,58	5,98
T19	0,0	8,3 Tu 16,6 Eu	6,0	18,7	24,7	1,3	12,4	0,0	0,0	3,0	0,0	0,3	2,3	0,0	6,4	2,11	0,51
T20	9,0	17,7 Tu 15,6 Eu	13,0	12,0	2,3	2,4	7,0	4,6	1,0	1,3	0,0	0,0	0,4	0,0	13,7	1,06	1,55
T21	2,9	31,7 Tu 43,3 Eu	0,0	0,0	0,0	4,2	15,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	11,01	12,24
T22	5,0	6,7 Tu 4,6 Eu	7,7	5,7	0,0	0,0	8,0	0,0	0,0	0,0	0,0	41,3	0,0	9,0	6,0	0,65	2,57
T23	14,5	38,5 Tu 12,5 Eu	2,0	2,5	0,0	0,0	19,5	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	8,5	2,54	14,61
Pokład drugi, ława górna																	
T24	8,5	0,0 Tu 18,0 Eu	5,7	10,0	27,3	1,6	8,0	2,0	0,0	1,6	0,0	1,0	0,9	1,2	14,2	1,85	0,62
T25	10,1	17,8 Tu 4,7 Eu	20,1	3,4	0,0	0,7	11,0	1,1	0,0	1,8	4,0	20,6	1,0	3,0	0,7	0,49	2,00



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
T26	5,0	18,0 Tu 12,0 Eu	16,3	24,0	2,4	2,4	9,0	2,3	0,6	2,3	0,0	0,0	1,0	0,0	4,7	0,94	0,82
T27	29,0	21,5 Tu 2,0 Eu	19,0	0,0	0,0	1,0	17,1	3,0	1,5	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	2,9	0,37	2,90
T28	17,9	15,2 Tu 10,7 Eu	10,3	5,8	2,7	3,8	7,6	1,0	1,4	3,4	0,0	6,9	3,4	1,6	8,3	0,80	2,50
T29	35,0	22,0 Tu 1,0 Eu	1,5	0,0	0,0	0,0	30,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,5	0,61	38,12
T30	53,0	3,0 Tu 0,0 Eu	8,5	0,0	0,0	0,0	23,5	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	11,0	0,04	6,56
T31	10,0	13,3 Tu 3,3 Eu	22,0	17,0	1,0	0,6	5,0	1,0	0,3	2,3	0,0	3,3	3,3	0,3	17,6	0,47	0,74

<sup>1</sup> Tu – tekstoulminit, Eu – euulminit; <sup>2</sup> GI (wskaźnik żelifikacji) = (ulminit + densynit + żelinit + korpohuminit)/(tekstynit + atrynit + fuzynit + inertodetrynit); <sup>3</sup> TPI (wskaźnik zachowania budowy tkankowej) = (tekstynit + ulminit + semifuzynit + fuzynit)/(atrynit + densynit + żelinit + inertodetrynit).

tu w litotypach detrytowych, szczególnie zaś w węglu półbitumicznym. Jego zawartość waha się od 1,0% do 5,4% (próbka T12).

Maceraty grupy inertynitu w badanych próbkach nie występują wcale bądź tylko w niewielkich ilościach. Wyjątek stanowi warstwa fuzynowa w pokładzie drugim (próbka T22), gdzie stwierdzono obecność 43,9% fuzynitu i semifuzynitu, a także węgle brunatne zarówno ksylytowe (próbka T28), jak i detrytowe (T25) ze skupieniami fuzynu. Funginit jest nieobecny lub zajmuje tylko kilka procent objętości, a występowania mikrynitów nie udało się potwierdzić jako samodzielnego macerału.

Próbka T12 reprezentuje warstwy węgla półbitumicznych, a w trzech próbkach T11, T13 i T25 pewne fragmenty mają charakter węgla bitumicznego. Węgiel półbitumiczny w badaniach mikroskopowych odznacza się obecnością bituminitowego tła z fragmentami bituminitu w ilościach 20,8%, obecnością sporynitów w ilości 5,4% i rezynitów w ilości 8%, jak w próbce T12.

Substancja mineralna, stwierdzona bardzo licznie w wielu próbkach, była reprezentowana głównie przez minerały ilaste, kwarc i piryty. Szczególnie dużo piryty zaobserwowano w formie pojedynczych ziaren, skupień i impregnacji komponentów tkankowych. Najwięcej substancji mineralnej stwierdzono w próbkach T1 – 45,1% i T31 – 17,6%.

### 6.1.3. Zagłębie Lubuskie

#### Kopalnia „Sieniawa”

Na podstawie wykonanej mikropetrograficznej analizy ilościowej próbek węgla brunatnego z Sieniawy (tabela 6.5) można przedstawić następujący obraz jego budowy wewnętrznej. W litotypach detrytowych dominuje z grupy huminitu podgrupa humodetrynitów. W zależności od stopnia żelifikacji w masie podstawowej przeważa atrynit lub densynit. Nawet w litotypach żelifikowanych bardzo niewielki udział ma humokolinit.

Humotelinit jest głównym składnikiem ksylytów, wyraźnie przeważa tekstynit nad ulminitem. Wyjątkowo mało jest eulminitu, nawet w okruchach ksylytów pozornie silnie żelifikowanych. W dwóch próbkach S9 i S6 niewielką część tekstynitów prawdopodobnie stanowią fragmenty *Marcodurii*. Materiał ten jednak jest zbyt skąpy, aby mógł dowodzić obecności facji markoduriowej w opróbowanej części złoża Sieniawa. Grupę liptynitów reprezentuje głównie rezynit. Znaczną ilość tego macerału (kilkanaście procent) można zaobserwować w węglu ksylytowym i detroksylytowym. Rezynit wypełnia przewody w macerałach tkankowych, zwłaszcza w tekstynicie, występuje też w postaci odosobnionych ziaren. Stwierdzono także pewną ilość liptodetrynitów i subertynitów; w próbce S6 stanowił on aż 4%. Wszystkie próbki były przebadane w świetle fluorescencyjnym, jednak tyl-

### Mikroskopowa analiza petrograficzna próbek węgla

Próbka	Huminit						rezynit [R]	liptodetrynit [Ld]
	humotelinit		humodetrynit		humokolinit			
	tekstynit [Tx]	ulminit <sup>1</sup> [Ul]	atrynit [At]	densynit [D]	zelinit [Z]	korpo-huminit [K]		
S1	24,8	17,8 Tu 1,3 Eu	17,5	13,9	2,6	0,5	13,9	0,0
S2	3,7	8,0 Tu 5,0 Eu	8,0	54,7	0,0	2,0	4,0	0,0
S3	1,0	2,8 Tu 1,4 Eu	13,2	55,3	2,8	0,0	2,7	1,8
S4	47,5	28 Tu 1,0 Eu	3,6	2,0	5,1	0,0	12,8	0,0
S5	49,0	29,0 Tu 0,0 Eu	3,6	3,1	2,6	0,0	12,7	0,0
S6	5,5	2,0 Tu 0,0 Eu	27,0	49,0	0,0	2,0	3,0	2,0
S7	16,8	27,4 Tu 0,0 Eu	22,3	9,7	6,4	0,7	11,0	3,5
S8	0,7	0,7 Tu 1,7 Eu	51,7	34,9	2,6	0,0	1,0	0,0
S9	10,0	21,3 Tu 2,7 Eu	4,0	43,3	2,3	1,7	5,0	0,0
S10	50,0	3,0 Tu 26,0 Eu	0,0	0,0	0,0	0,0	16,0	0,0
S11	11,0	0,0 Tu 17,0 Eu	10,3	33,0	13,7	4,0	1,1	0,0
S12	0,0	0,0 Tu 0,0 Eu	68,8	7,2	0,0	0,0	1,7	0,0
S13	53,5	28,5 Tu 0,0 Eu	3,5	0,0	0,0	0,0	12,5	0,0
S14	30,0	17,0 Tu 0,0 Eu	25,5	5,5	0,0	0,0	14,5	0,0

<sup>1</sup> Tu – tekstoulminit, Eu – euulminit; <sup>2</sup> GI (wskaźnik żelifikacji) = (ulminit + densynit + zelinit + korpo-huminit)/(tekstynit + atrynit + fuzynit + inertodetrynit); <sup>3</sup> TPI (wskaźnik zachowania budowy tkankowej) = (tekstynit + ulminit + semifuzynit + fuzynit)/(atrynit + densynit + zelinit + inertodetrynit).

Tabela 6.5

brunatnego ze złoża Sieniawa [~% obj.]

Liptynit			Inertynit			Substancja mineralna	GI <sup>2</sup>	TPI <sup>1</sup>
suberynit [Sb]	sporynit [Sp]	tło bituminitowe [B]	fuzynit + semifuzynit [F + SF]	funginit [Fg]	inertodetrynit + makrynit [Id + M]			
0,9	0,0	0,0	0,0	0,8	0,0	6,0	0,48	1,29
2,3	3,3	0,0	0,0	3,0	1,0	5,0	0,90	0,26
1,8	2,7	0,0	3,2	2,8	5,7 Id 1,4 M	1,4	0,73	0,11
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,64	7,15
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,59	8,39
4,0	2,0	0,0	0,0	1,0	0,0	2,5	0,48	0,01
0,0	1,9	0,0	0,0	1,0	0,0	6,4	0,68	2,01
1,3	2,0	0,0	0,5	1,6	0,0	1,3	0,28	0,04
2,0	0,0	0,0	0,0	3,7	0,0	1,7	1,10	0,69
0,0	0,0	0,0	3,5	0,0	0,0	1,5	0,58	0,00
0,0	0,8	0,0	0,7	1,3	0,3	7,0	1,03	0,50
0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,0	17,3	0,05	0,07
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,47	22,62
0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,5	0,26	1,52

ko w nielicznych z nich ilość sporynitu można było oszacować liczbowo. Największą ilość sporynitu, bo 3,3%, zawierał węgiel brunatny w próbce S2, a nieco mniej, tj. 2,7%, węgiel brunatny w próbce S3.

Grupa inertynitu ma niewielki procentowy udział w składzie macerałowym badanych węgli brunatnych z Sieniawy. Fuzynit i semifuzynit oznaczono tylko w czterech próbkach, w największej ilości w próbce S12, w węglu brunatnym silnie zapiaszczonym i zailonym (~5%), w nieco mniejszej ilości w kruchym węglu brunatnym S3 (3,2%) (tablica VI, fot. 2). Zawartość fuzynitu w ilości 3,5% w kruchym ksylicie (S10) świadczy o jego częściowym utlenieniu niewidocznym w badaniu makroskopowym. Funginit występuje w węglu detrytowym w ilości od 0,0% do 3,7% (tablica VI, fot. 1). Inertodetrynit i makrynit znaleziono jedynie w próbkach S2 i S3 (tablica IV, fot. 1).

Węgiel brunatny S11 z Sieniawy ma interesujący skład mikropetrograficzny. Dominującym macerałem jest densynit, lecz dużo jest również żelinitu, ulminitu i sklerotynitu, a w składzie substancji nieorganicznej – pirytu. Tekstynit częściowo przechodzi w detrynit, a niektóre fragmenty mają budowę tkankową charakterystyczną dla *Marcodurii*. Inna próbka z Sieniawy (S2), mimo że makroskopowo reprezentuje litotyp detrytowy, w analizie mikropetrograficznej wykazuje pewną przewagę humotelinitu (44,2%) nad humodetrynitem (32,0%), co może być spowodowane znaczną ilością humusowego detrytusy, który objawia się podwyższoną zawartością tekstynitu.

Skład macerałowy węgla brunatnego uzupełnia substancja mineralna, której zawartość w zależności od zapiaszczenia i zailenia waha się od 1,3% do 17,3%. Często obecność substancji nieorganicznej możemy zaobserwować dopiero pod mikroskopem, gdyż jest to bardzo drobna frakcja piaszczysta lub ilastowęgłanova. Niezbyt liczne, ale również znaczące są ziarna pirytu dopełniające obraz nieorganicznych składników węgla brunatnego.

## 6.1.4. Zagłębie Bełchatowskie

### Kopalnia „Bełchatów”

Stosownie do opisywanych litotypów w obrazach mikroskopowych węgla brunatnego z Bełchatowa odnotowuje się również duże zróżnicowanie budujących je komponentów (tabela 6.6). Dwie podgrupy macerałów: humodetrynit i humotelinit, z dodatkiem macerałów podgrupy humokolinitu i grup liptynitu i inertynitu decydują o mikropetrograficznym charakterze litotypów tego węgla brunatnego.

Humodetrynit, a zatem macerały atrynit i densynit, stanowi masę podstawową litotypów detrytowych. W węglach brunatnych żelifikowanych przeważa densynit. W niektórych próbkach atrynit jest zailony, a w węglach półbitumicznych – zbituminizowany. Zawartość żelinitu jest bardzo zmienna (0,0–24,6%) i w większo-

Tabela 6.6

## Mikroskopowa analiza petrograficzna próbek węgla brunatnego ze złoża Belchatów [~% obj.]

Prób- ka	Huminit						Liptynit					Inertynit			Substancja mineralna	GI <sup>2</sup>	TPI <sup>3</sup>
	humotelinit		humodetrynit		humokolinit		rezy- nit [R]	liptode- trynit [Ld]	subery- nit [Sb]	sporynit [Sp]	tło bitu- minitowe [B]	fuzynit + semifu- zynit [F + SF]	funginit [Fg]	inertode- trynit + makrynit [Id + M]			
	teksty- nit [Tx]	ulminit <sup>1</sup> [Ul]	atrynit [At]	densynit [D]	żelinit [Ż]	korpo- huminit [K]											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
B1	6,0	21,0 Tu 9,4 Eu	4,7	20,3	7,4	3,3	8,3	0,0	0,0	1,0	0,0	1,3	3,0	1,0	13,3	1,59	1,13
B2	11,6	17,4 Tu 4,3 Eu	15,3	22,7	1,7	0,7	11,3	1,0	0,7	0,0	0,0	0,0	1,3	1,6	10,4	0,71	0,80
B3	2,3	11,9 Tu 0,0 Eu	27,0	32,6	1,9	0,8	8,6	1,0	0,8	0,0	0,0	5,8	1,4	1,6	5,1	0,52	0,35
B4	12,0	12,1 Tu 0,0 Eu	49,4	8,4	0,0	0,0	5,6	0,0	0,9	2,3	+	0,9	3,3	1,4	3,7	0,17	0,42
B5	35,5	28,5 Tu 0,0 Eu	10,5	0,0	0,0	0,0	22,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,5	0,50	6,08
B6	15,5	20,4 Tu 0,0 Eu	14,5	17,5	1,1	1,9	10,4	0,0	0,0	0,0	0,0	15,1	0,0	1,1	2,5	0,66	1,49
B7	0,0	15,5 Tu 49,0 Eu	4,5	4,0	5,0	0,0	5,0	0,0	0,0	0,0	0,0	10,0	1,5	5,5	0,0	5,07	3,92
B8	5,3	10,4 Tu 1,7 Eu	20,7	20,3	2,7	1,0	6,3	0,0	0,0	1,0	0,0	4,4	1,7	1,3	23,2	0,53	3,93
B9	2,6	8,6 Tu 0,0 Eu	48,8	14,0	0,0	0,0	7,1	0,0	0,5	2,4	0,0	7,4	0,6	4,3	3,7	0,20	0,29
B10	11,0	15,7 Tu 4,7 Eu	16,6	31,5	1,1	2,5	10,4	0,0	1,2	0,0	0,0	1,1	2,2	0,0	1,0	0,71	0,66
B11	13,5	16,6 Tu 0,0 Eu	30,3	9,7	4,5	2,0	10,8	0,0	0,0	1,4	0,0	0,0	1,4	0,0	9,7	0,38	0,68

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
B12	10,5	31,0 Tu 25,0 Eu	0,0	0,0	10,0	3,5	6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5	7,5	0,0	5,0	3,89	6,85
B13	8,4	10,0 Tu 6,8 Eu	42,4	2,8	0,0	0,0	6,4	0,0	0,0	4,0	+	0,0	1,2	0,0	18,0	0,20	0,56
B14	8,4	15,9 Tu 3,3 Eu	29,9	30,6	1,9	1,9	4,5	0,0	1,3	0,0	0,0	0,0	2,3	0,0	0,0	0,53	0,44
B15	6,5	12,5 Tu 2,5 Eu	23,5	24,0	1,5	1,5	3,5	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	21,5	0,58	0,52
B16	9,0	0,0 Tu 0,0 Eu	11,4	28,7	1,0	2,3	14,0	0,0	2,0	0,0	0,0	1,0	2,0	1,0	9,0	0,81	0,68
B17	58,7	14,3 Tu 4,3 Eu	5,3	0,0	0,0	0,0	28,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,3	0,00	11,10
B18	0,0	7,2 Tu 4,4 Eu	0,0	51,6	24,6	0,0	4,0	0,0	0,0	2,0	0,0	2,4	2,8	0,0	1,0	0,00	0,18
B19	0,0	21,2 Tu 2,4 Eu	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	66,8	0,0	1,6	5,2	0,00	56,10
B20	24,0	4,8 Tu 0,0 Eu	40,5	17,3	1,1	0,0	1,3	0,0	2,0	1,3	0,0	2,2	1,3	3,3	1,0	0,19	0,50
B21	0,0	2,3 Tu 0,0 Eu	17,6	53,6	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	1,0	0,0	1,7	1,1	0,0	21,7	0,62	0,06

<sup>1</sup> Tu – tekstoułminit, Eu – eułminit; <sup>2</sup> GI (wskaźnik żelifikacji) = (ułminit + densynit + żelinit + korpohuminit)/(tekstynit + atrynit + fuzynit + inertodetrynit); <sup>3</sup> TPI (wskaźnik zachowania budowy tkankowej) = (tekstynit + ułminit + semifuzynit + fuzynit)/(atrynit + densynit + żelinit + inertodetrynit).

ści próbek wcale nie wyróżniono tego macerału. Najwięcej, bo aż 24,6%, zawiera go czarny, całkowicie zżelifikowany węgiel detrytowy (próbka B18) oraz silnie zżelifikowany ksyliit – 10,0% (próbka B12).

Tekstynit i ulminit stanowią główne składniki węgla ksyliitowych. Tekstynit w największej ilości – 58,7% – występuje w próbce B17. Tekstynit jest zniszczony, rozłożony w takim stopniu, że partiami pozostały jedynie ślady w postaci żywic wypełnieniowych tworzących smugi po tekstynicie. Podobny obraz można zaobserwować w próbce B5, gdzie tekstynit występuje w ilości 35,5%, ale jest bardzo silnie rozłożony, aż do atrynitu (28,5%). W ksyliitach zżelifikowanych dominuje ulminit, przy czym zawartość tekstoulminitu znacznie przeważa nad euulminitem (np. próbki B10 i B16).

Rezynit jest głównym przedstawicielem grupy liptynitów. Dominuje w składzie nad pozostałymi macerałami tej grupy, a w największej ilości występuje w kruchych, rozłożonych ksyliitach, takich jak próbki B17 i B5, gdzie jego zawartość wynosi odpowiednio 28,7% i 22,0%. W innych litotypach rezynit pojawia się jako odosobnione ziarna, skupienia i wypełnienia przewodów w macerałach tkankowych.

Suberynit występuje w badanych węglach brunatnych z Bełchatowa zupełnie sporadycznie i w niewielkiej ilości (maksymalnie do 2% w próbce B16). Sporynit pojawia się w kilku próbkach w ilości od 1,0% do 4,0% (próbka B13 węgiel półbitumiczny). Bituminit w formie zbituminizowanej masy atrynitowej stanowi tło dla innych macerałów w węglach półbitumicznych i występuje również w niewielkiej ilości w węglu detrytowym w próbce B9.

Grupa inertrynitów, a głównie fuzynit i semifuzynit, dominuje w macerałowym składzie węgla fuzynowego (66,8%). W innych litotypach występują w różnej ilości (od 0,0% do 10,0%), podobnie jak funginit (0,0–7,5%) oraz inertodetrynit (0,0–5,5%).

Dość znaczna ilość substancji mineralnej ujawniona została dopiero w badaniach mikroskopowych, gdyż tworzy bardzo drobną frakcję obecną w węglu brunatnym w postaci ziaren pirytu, kwarcu, skupień minerałów ilastych i węglanów oraz zailenia masy podstawowej – atrynitu.

W litotypach wyraźnie zapiaszczonych i zailonych (próbki: B21, B14, B8) materia nieorganiczna w węglu brunatnym to w głównej mierze kwarc i skupienia minerałów ilastych, ale również znaczne ilości ziaren pirytu i spirytyzowanego tekstynitu. W kilku próbkach (np. B1 i B16) substancja mineralna składa się głównie ze pirytu i spirytyzowanych macerałów tkankowych.

### 6.1.5. Wskaźniki mikropetrograficzne

Na podstawie oznaczonego składu macerałowego obliczono dwa wskaźniki służące do oszacowania stopnia zmian zachodzących w materiale biogenicznym: wskaźnik stopnia zachowania budowy tkankowej TPI (*Tissue Preservation Index*)



oraz wskaźnik stopnia żelifikacji GI (*Gelification Index*) (Diessel 1986; Kal-kreuth i in. 1991; Wagner, Drobniak 2000). Stosowane równania przyjęte za J. Szwed-Lorenz (2001) są następujące:

$$\text{TPI} = (\text{tekstynit} + \text{ulminit} + \text{semifuzyt} + \text{fuzyt}) / (\text{atrynit} + \text{densynit} + \text{żelinit} + \text{inertodetrynit})$$

$$\text{GI} = (\text{ulminit} + \text{densynit} + \text{żelinit} + \text{korophuminit}) / (\text{tekstynit} + \text{atrynit} + \text{fuzyt} + \text{inertodetrynit})$$

Stwierdzono, że wartości wskaźnika zachowania budowy tkankowej węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz kształtują się znacznie poniżej 1,0 w przypadku węgla detrytowych (0,09–0,30), natomiast w przypadku węgla ksyliowych od 1,4 do 4,2 (wysokie dla ksyliów włóknistych i szczapowych K13, K18 i K19, odpowiednio: 15,60, 16,14 i 12,47). Podobny trend jeśli chodzi o wartości można zaobserwować dla większości węgla brunatnych z odkrywki Józwin (z wyjątkiem próbki J1 zawierającej jedynie maceraty humotekstynitowe). Wartości TPI dla węgla brunatnych dolnego pokładu i węgla detrytowych pokładu górnego Lubstowa są wyjątkowo niskie i mieszczą się w przedziale 0,09–0,41, a w przypadku węgla ksyliowych wartości te mieszczą się w granicach 1,52–22,03. Natomiast węgle ksyliowe z odkrywki Turów, szczególnie te z pierwszego pokładu oraz pokładu drugiego (ława dolna), cechują dość niskie wartości TPI (0,83–5,98). W ławie górnej TPI zaczyna wykazywać wartości wyższe w przypadku ksyliów, dochodząc do 38,10 (próbka T29). Węgla detrytowe i detroksyliowe wszystkich pokładów złoża Turów cechują podobne wartości TPI, tj. wynoszące poniżej 1,00. Próbki z kopalni „Sieniawa” wykazują niskie wartości tego wskaźnika, z wyjątkiem próbek ksyliów S13 i S5. Zwraca uwagę bardzo wysoka wartość TPI – 56,12 – w przypadku próbki B19 (węgiel fuzytowy z Bełchatowa), co wyróżnia tę próbkę spośród węgla brunatnych tej kopalni, charakteryzujących się raczej niskimi wartościami TPI.

Stopień żelifikacji GI był bardzo zmienny dla węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz: od niskich wartości w granicach 0,15–0,51 (np. próbki: K3, K14, K15 i K16) przez wartości pośrednie 2,01–7,75 (próbki K9 i K11) po bardzo wysokie wartości dla próbki K5 – powyżej 300, co raczej stanowi wyjątek w populacji próbek Zagłębia Konińskiego. W przypadku większości próbek wartość GI mieści się w pierwszym przedziale wartości. Można zauważyć, że węgle brunatne z odkrywki Józwin oraz z kopalni „Lubstów” pod tym względem przypominają węgle brunatne z odkrywki Kazimierz. Węgla ksyliowe z kopalni „Turów” pokładu pierwszego i pokładu drugiego (ława dolna) wykazują dość wysoki stopień żelifikacji, w przeciwieństwie do słabo żelifikowanych węgla brunatnych górnej ławy pokładu drugiego. Stopień żelifikacji węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa” jest niski, wartości GI są do siebie podobne i mieszczą się w przedziale 0,05–1,10. Podobnie niskie wartości – od 0,00 do 0,66 – cechują

większość próbek z kopalni „Bełchatów”. Wyjątek stanowi najsilniej zżeli fiko-  
wana próbka B7 (GI = 5,07).

Wskaźniki TPI i GI można również zastosować do oceny środowiska depozycji węgla brunatnych, jak przedstawiono w rozdz. 7.1.

## 6.2. Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval

### 6.2.1. Zagłębie Konińskie

#### Złoże Pątnów

#### Odkrywka Kazimierz

Parametry i wskaźniki geochemiczne otrzymane z analizy Rock Eval charakteryzujące substancję organiczną węgla brunatnych odkrywki Kazimierz wahają się w następujących zakresach (tabela 6.7, rys. 6.1–6.4):

TOC (całkowita zawartość węgla organicznego)	– 35,2–62,6%
$S_2$ (szczątkowy potencjał genetyczny)	– 70,1–293,2 mg HC/g węgla
$S_2/S_3$	– 2,2–12,7
HI (wskaźnik wodorowy)	– 173–478 mg HC/g TOC
OI (wskaźnik tlenowy)	– 26–100 mg $CO_2$ /g TOC
$T_{max}$ (temperatura maksymalna)	– 344–416°C

Próbki pochodzące z odkrywki Kazimierz charakteryzują się bardzo dobrymi parametrami macierzystości, o czym świadczy całkowita zawartość węgla organicznego powyżej 30% wag., wartości  $S_1$  powyżej 5 mg HC/g węgla i  $S_2$  powyżej 70 mg HC/g węgla. Wskaźnik wodorowy HI w przypadku większości próbek przyjmuje wartości powyżej 200, a dla znaczącej populacji próbek – powyżej 300 mg HC/g TOC. Może to świadczyć o obecności sapropelowej materii organicznej. Wartości wskaźnika  $S_2/S_3$  wynoszące powyżej 10 dla niektórych próbek (K5 i K9) mogą potwierdzać obecność ropotwórczego kerogenu typu II o wysokiej zawartości wodoru. Podobnie wysokie wartości wskaźnika HI dla próbek o niewielkim zaawansowaniu ewolucji stwierdzono już wcześniej (np. B o u r d o n i in. 2000). O niskim stopniu przeobrażenia materii organicznej na poziomie od wczesnej do późnej diagenety świadczą wysokie wartości wskaźnika OI oraz wskazania temperatury  $T_{max}$  (rys. 6.1).

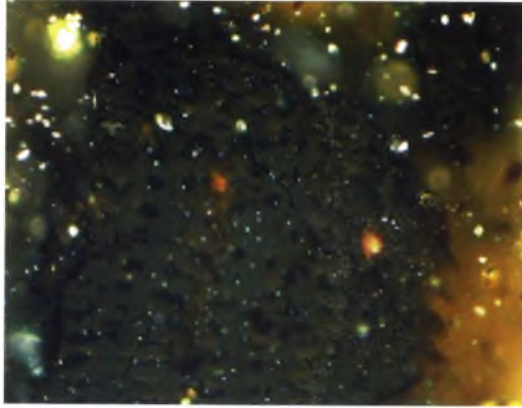
Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval – odkrywka Kazimierz

Próbka	TOC <sup>1</sup> [% wag.]	T <sub>max</sub> <sup>2</sup> [°C]	S <sub>1</sub> <sup>3</sup>	S <sub>2</sub> <sup>4</sup>	S <sub>3</sub> <sup>5</sup>	S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	PI <sup>6</sup>	HI <sup>7</sup>	OI <sup>8</sup>
K1	53,8	358	28,4	171,1	27,9	6,1	0,14	317	51
K2	56,9	362	18,1	142,6	16,4	8,7	0,11	250	28
K3	62,6	405	19,0	136,1	33,1	4,1	0,12	217	52
K4	54,3	393	9,1	96,5	32,8	2,9	0,09	177	60
K5	51,2	374	19,6	158,0	13,5	11,7	0,11	308	26
K6	51,8	362	19,5	142,1	20,7	6,9	0,12	274	39
K7	60,0	402	37,4	207,6	25,9	8,0	0,15	345	43
K8	40,3	360	13,4	113,4	17,5	6,5	0,11	281	43
K9	57,4	363	11,2	111,4	22,0	5,1	0,09	194	38
K10	40,9	364	27,9	172,5	16,2	107,1	0,14	421	39
K11	42,9	394	24,4	133,8	27,2	4,9	0,15	312	63
K12	62,0	409	28,9	206,6	28,6	7,2	0,12	333	46
K13	43,1	352	12,5	142,9	43,1	3,3	0,08	331	100
K14	55,6	409	17,2	131,1	36,7	3,6	0,12	235	65
K15	50,1	356	18,7	158,0	36,1	4,4	0,11	316	72
K16	35,2	411	8,5	70,1	21,1	3,3	0,11	178	59
K17	55,9	363	16,3	130,7	28,0	4,7	0,11	233	50
K18	50,9	358	17,7	175,0	27,0	6,5	0,09	343	52
K19	54,2	357	13,5	148,7	24,7	6,0	0,08	274	45
K20	55,5	360	15,4	122,8	25,2	4,9	0,11	221	45
K21	54,2	415	17,0	137,0	32,9	4,2	0,11	252	60
K22	56,4	416	22,2	181,6	30,2	6,0	0,11	322	53
K23	54,0	398	7,1	94,0	43,1	2,2	0,07	173	79
K24	58,6	369	35,3	154,8	31,3	5,0	0,19	264	53

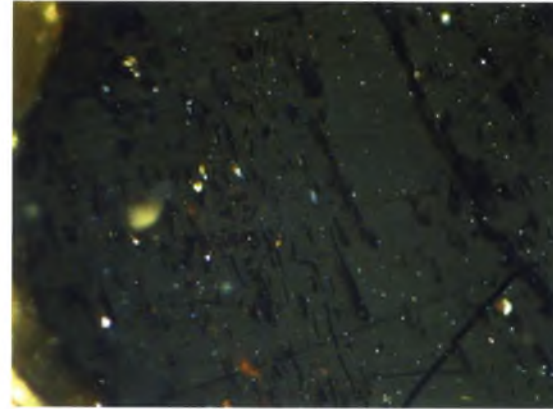
<sup>1</sup> TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; <sup>2</sup> T<sub>max</sub> – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; <sup>3</sup> S<sub>1</sub> – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; <sup>4</sup> S<sub>2</sub> – szczytkowy potencjał genetyczny [mg HC/g skały]; <sup>5</sup> S<sub>3</sub> – zawartość CO<sub>2</sub> [mg CO<sub>2</sub>/g skały]; <sup>6</sup> PI – wskaźnik produktywności; PI = S<sub>1</sub>/(S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>); <sup>7</sup> HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC]; HI = S<sub>2</sub>/TOC 100; <sup>8</sup> OI – wskaźnik tlenowy [mg CO<sub>2</sub>/g TOC]; OI = S<sub>3</sub>/TOC 100.

## Odkrywka Józwin

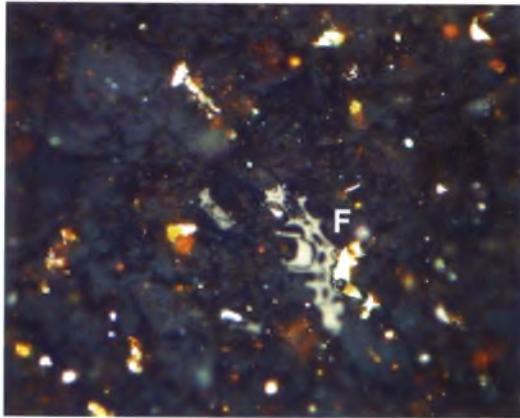
Parametry i wskaźniki geochemiczne otrzymane z analizy Rock Eval charakteryzujące substancję organiczną węgla brunatnych Józwin wahają się w następujących zakresach (tabela 6.8, rys. 6.1–6.4):



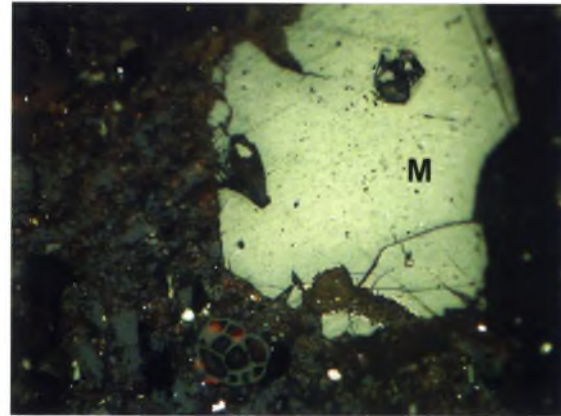
**Fot. 1.** Tekstynit, światło odbite, immersja olejowa, pow. 500× (J1)



**Fot. 2.** Tekstynit przechodzący w ulminit, światło odbite, immersja olejowa, pow. 500× (J1)

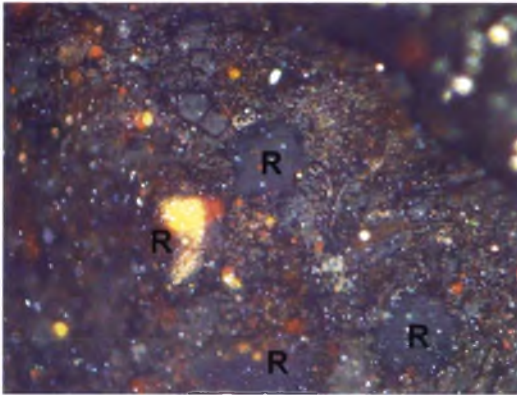


**Fot. 3.** Atrynit z densynitem, widoczny fuzynit (F), immersja olejowa, światło odbite, pow. 500× (L6)

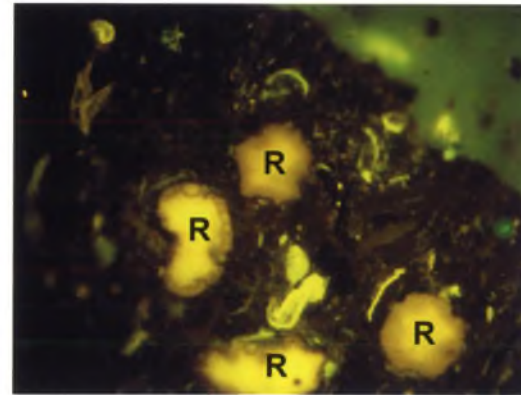


**Fot. 4.** Makrynit (M), światło odbite, immersja olejowa, pow. 500× (S3)

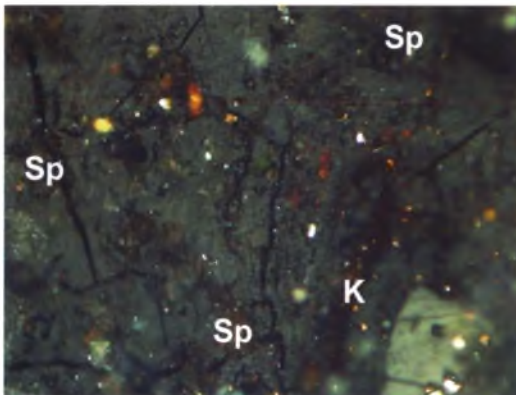
## Macerały



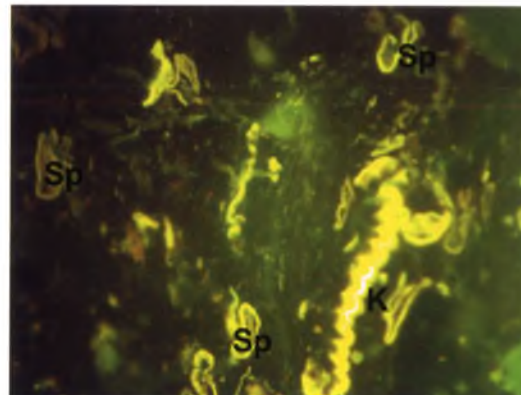
**Fot. 1.** Rezynit (R) w atrynicie, światło odbite, immersja olejowa, pow. 500× (J13)



**Fot. 2.** Rezynit (R) w atrynicie, światło odbite, fluorescencyjne, immersja olejowa, pow. 500× (J13)

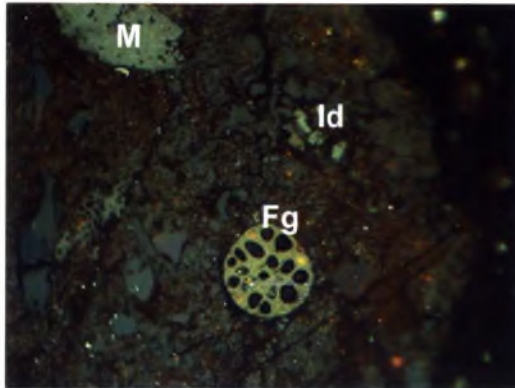


**Fot. 3.** Sporynit (Sp) w atrynicie, światło odbite, immersja olejowa, pow. 500×; K – kutynit (L6)

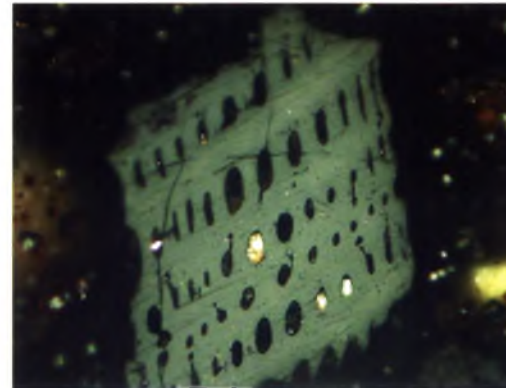


**Fot. 4.** Sporynit (Sp) w atrynicie, światło odbite, fluorescencyjne, immersja olejowa, pow. 500×; K – kutynit (L6)

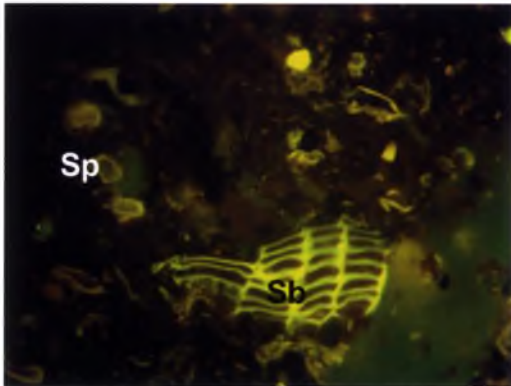
Maceraty



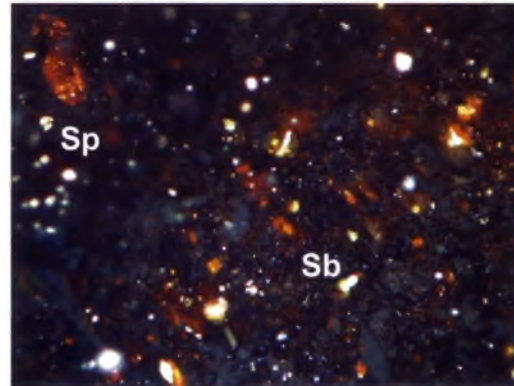
**Fot. 1.** Funginit (Fg), inertodetrynit (Id) i makrynit (M) w atrynicie, światło odbite, immersja olejowa, pow. 500× (S3)



**Fot. 2.** Fuzynit, światło odbite, immersja olejowa, pow. 500× (S3)



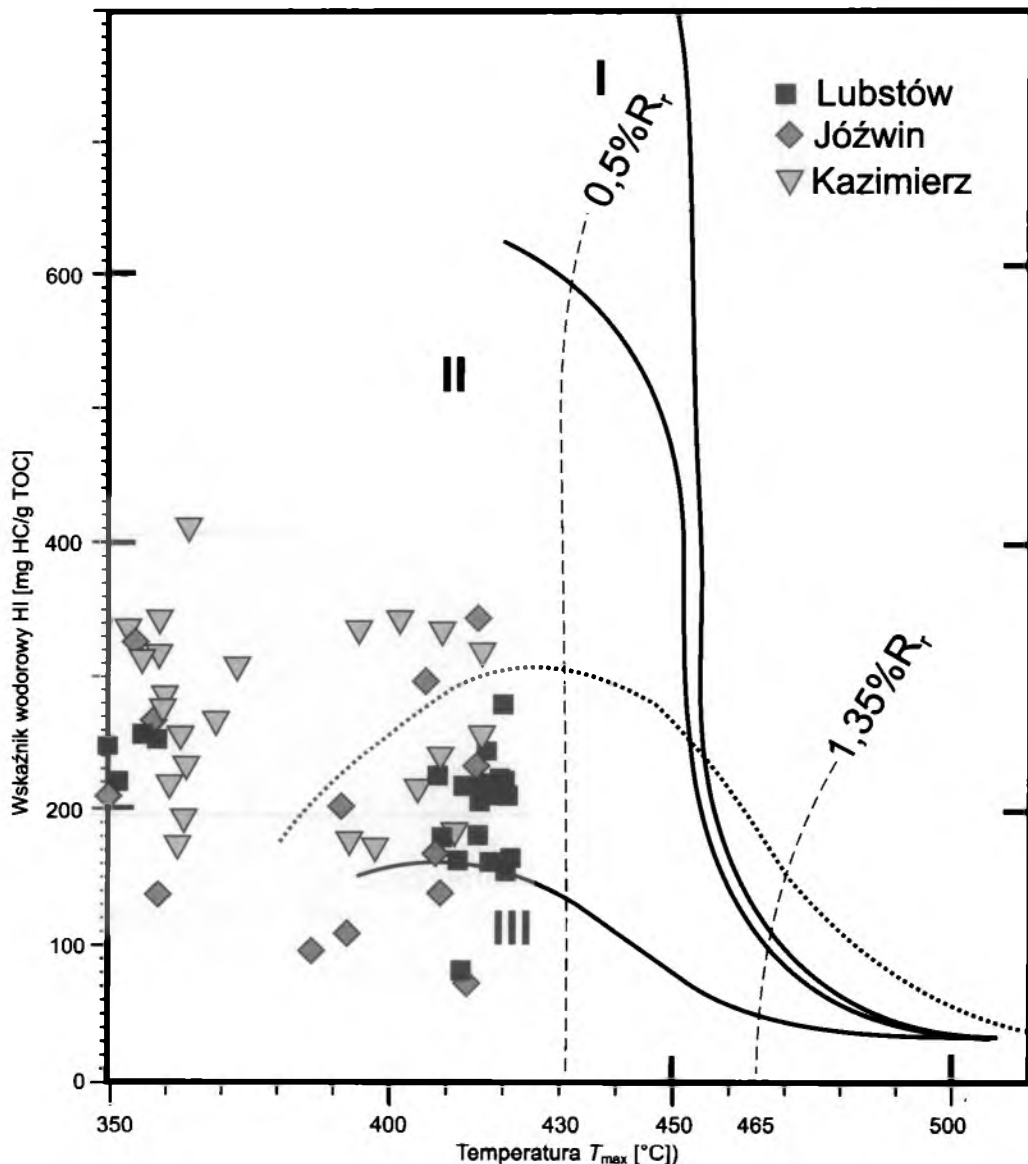
**Fot. 3.** Suberynit (Sb) i sporynit (Sp) w atrynicie, światło odbite, fluorescencyjne, immersja olejowa, pow. 500× (L4)



**Fot. 4.** Suberynit (Sb) i sporynit (Sp) w atrynicie, światło odbite, immersja olejowa, pow. 500× (L4)

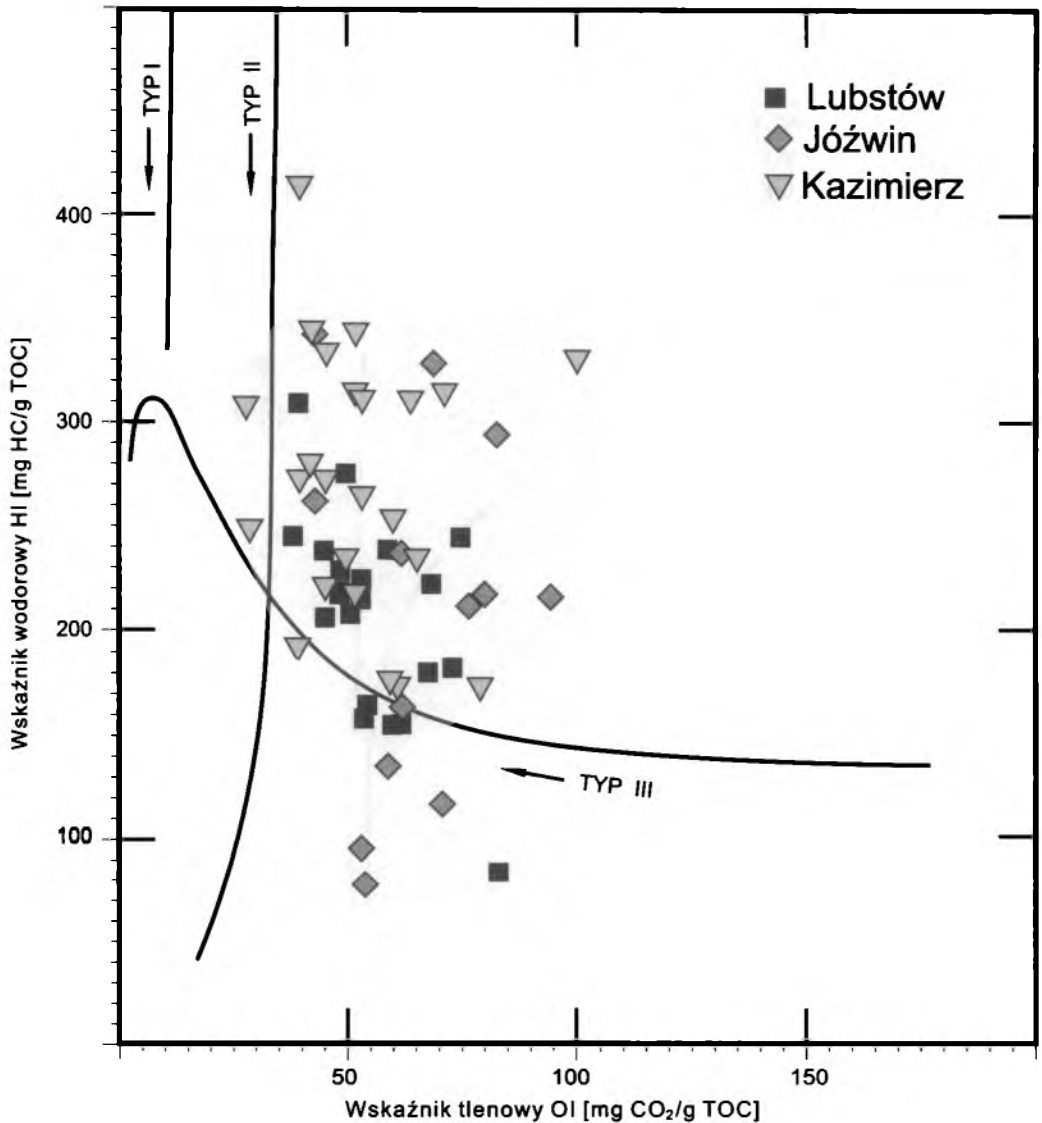


TOC (całkowita zawartość węgla organicznego) –	36,8–60,9%
$S_2$ (szczątkowy potencjał genetyczny) –	34,1–208 mg HC/g węgla
$S_2/S_3$ –	1,2–7,9
HI (wskaźnik wodorowy) –	61–342 mg HC/g TOC
OI (wskaźnik tlenowy) –	43–94 mg $CO_2/g$ TOC
$T_{max}$ (temperatura maksymalna) –	342–415°C



Rys. 6.1. Korelacja pomiędzy wskaźnikiem wodorowym HI a temperaturą  $T_{max}$  służąca do kreślenia typu kerogenu i jego dojrzałości termicznej (Zagłębie Konińskie)  
Linia kropkowana wyznacza górny zasięg pasma przeobrażenia materii organicznej III typu zdeponowanej w postaci pokładów (węgle) (Espitale i in. 1985)

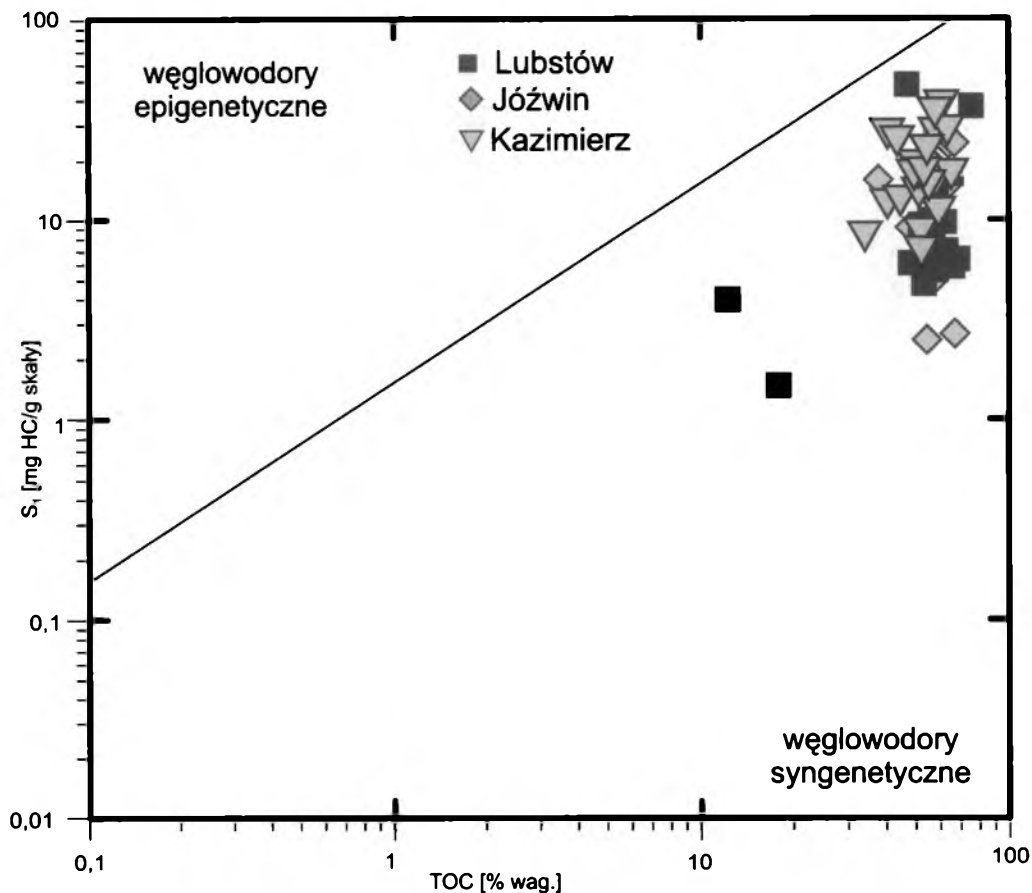


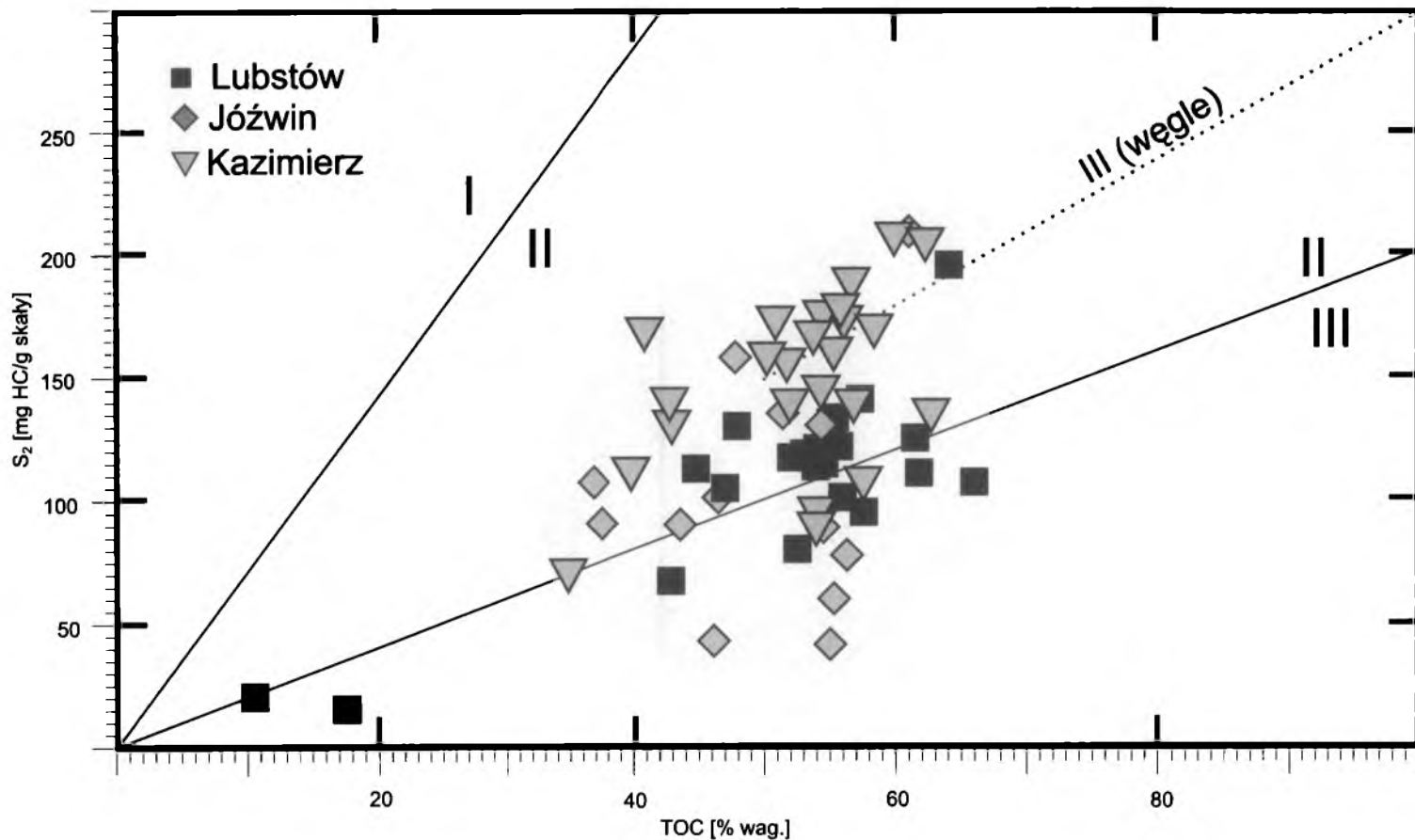


**Rys. 6.2.** Ocena typu kerogenu na podstawie korelacji wskaźnika wodorowego (HI) i wskaźnika tlenowego (OI) (Zagłębie Konińskie)

Przebieg krzywych przeobrażenia dla poszczególnych typów kerogenu wg J. Espitalie i in. (1985)

W badanych próbkach węgla brunatnych z odkrywki Józwin dominuje humusowy, gazotwórczy typ materii organicznej, odpowiadający kerogenowi III (wartości wskaźnika  $S_2/S_3$  poniżej 10), będący na etapie przemian mikrobialnych. Pojedyncze próbki, takie jak J4 i J6, mają podwyższone wartości parametru  $S_2$  i wskaźnika wodorowego HI, będące odbiciem podwyższonej zawartości maceiałów liptynitowych (20,7%, 14,5% i 11,0% dla tych próbek) oraz obecności tła bitumicznego (próbka J4) (rys. 6.2 i 6.4). O niskim stopniu przeobrażenia świadczą





Rys. 6.4. Określenie typu kerogenu na podstawie zależności zawartości węglowodorów  $S_2$  i całkowitej zawartości węgla organicznego TOC (Zagłębie Konińskie)

Przebieg granic wg F.F. Langford, M.M. Blanc-Valleron (1990). Linia kropkowana wyznacza górną zasięg III typu materii organicznej zdeponowanej w postaci pokładów (węgla); wg J. Espitalie in. (1985)

$S_2/S_3$	– 1,0–8,1
HI (wskaźnik wodorowy)	– 83–308 mg HC/g TOC
OI (wskaźnik tlenowy)	– 37–108 mg CO <sub>2</sub> /g TOC
$T_{max}$ (temperatura maksymalna)	– 331–424°C

Próbki pobrane w kopalni „Lubstów” cechują się bardzo dobrymi parametrami macierzystości, z wyjątkiem próbek zapiaszczonych. Próbki archiwalne (L1–L4) mają bardzo wysokie stabilne wskazania TOC,  $S_1$  i  $S_2$ . Dominuje humusowy kerogen typu III o wartościach  $S_2/S_3$  poniżej 10, znajdujący się na etapie przemian mikrobialnych. Materia organiczna niektórych próbek charakteryzuje się wysokimi wartościami parametrów geochemicznych  $S_2$ ,  $S_2/S_3$  i HI, co wynika z wysokiej zawartości macerałów grupy liptynit w składzie macerałowym. Można wyraźnie wyodrębnić dwie populacje próbek: z dolnego pokładu i podobne do nich próbki archiwalne oraz grupę próbek pokładu górnego. Stopień przeobrażenia węgla brunatnych pierwszej grupy określono jako końcową fazę procesów diagenetycznych. Węgle brunatne pokładu górnego są znacznie mniej przeobrażone (rys. 6.1).

Tabela 6.8

**Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval – odkrywka Józwin**

Próbka	TOC <sup>1</sup> [% wag.]	$T_{max}$ <sup>2</sup> [°C]	$S_1$ <sup>3</sup>	$S_2$ <sup>4</sup>	$S_3$ <sup>5</sup>	$S_2/S_3$	PI <sup>6</sup>	HI <sup>7</sup>	OI <sup>8</sup>
J1	45,9	384	4,09	44,7	24,1	109	0,08	97	52
J2	43,8	413	2,34	34,7	23,6	1,5	0,06	79	53
J3	51,7	358	14,50	135,8	22,7	6,0	0,10	262	43
J4	60,9	414	23,30	208,8	26,4	7,9	0,10	342	43
J5	37,2	415	9,03	81,8	35,0	2,3	0,10	219	94
J6	47,8	354	18,80	156,2	32,9	4,8	0,11	327	69
J7	46,4	391	10,30	101,6	37,1	207	0,09	219	80
J8	55,5	392	1,54	60,0	34,8	1,7	0,03	108	62
J9	55,0	342	26,40	115,9	42,2	2,8	0,19	210	76
J10	54,2	408	18,60	129,7	34,1	3,8	0,13	239	62
J11	56,5	359	7,36	78,4	32,4	2,4	0,09	138	57
J12	36,8	406	15,50	108,2	30,3	3,6	0,13	294	82
J13	54,7	408	13,70	89,9	34,7	2,6	0,13	164	63

<sup>1</sup> TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; <sup>2</sup>  $T_{max}$  – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; <sup>3</sup>  $S_1$  – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; <sup>4</sup>  $S_2$  – szcztkowy potencjał genetyczny [mg HC/g skały]; <sup>5</sup>  $S_3$  – zawartość CO<sub>2</sub> [mg CO<sub>2</sub>/g skały]; <sup>6</sup> PI – wskaźnik produktywności;  $PI = S_2/(S_1 + S_2)$ ; <sup>7</sup> HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC];  $HI = S_2/TOC \cdot 100$ ; <sup>8</sup> OI – wskaźnik tlenowy [mg CO<sub>2</sub>/g TOC];  $OI = S_3/TOC \cdot 100$ .

Tabela 6.9

## Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval – złożo Lubstów

Próbka	TOC <sup>1</sup> [% wag.]	T <sub>max</sub> <sup>2</sup> [°C]	S <sub>1</sub> <sup>3</sup>	S <sub>2</sub> <sup>4</sup>	S <sub>3</sub> <sup>5</sup>	S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	PI <sup>6</sup>	HI <sup>7</sup>	OI <sup>8</sup>
Pokład dolny									
L1	66	421	6,69	107,6	35,8	3,0	0,06	163	54
L2	55,7	415	7,02	101,4	41,2	2,5	0,06	182	73
L3	61,5	409	9,36	111,2	41,4	2,7	0,08	180	67
L4	52,0	416	9,47	116,3	45,2	2,6	0,08	223	86
L5	47,8	419	7,11	131,9	24,3	5,4	0,05	276	50
L6	54,3	418	5,80	113,1	27,8	4,1	0,05	208	51
L7	54,0	419	6,40	119,0	26,7	4,5	0,05	220	49
L8	61,4	416	6,49	126,2	27,6	4,6	0,05	205	45
L9	55,3	418	10,00	132,1	25,3	5,2	0,07	238	45
L10	55,6	413	8,48	121,0	27,2	4,4	0,07	217	48
L11	57,8	418	5,58	90,6	35,3	2,6	0,06	156	61
L12	54,7	423	6,32	117,1	28,3	4,1	0,05	214	51
L13	52,9	423	7,27	118,4	27,7	4,3	0,06	223	52
Pokład górny									
L14	52,5	420	5,41	82,0	31,40	2,6	0,06	156	59
L15	46,3	350	39,60	111,0	27,70	4,0	0,26	239	59
L16	17,9	424	1,41	14,9	15,20	1,0	0,09	83	84
L17	10,6	418	3,00	24,1	5,28	4,6	0,11	227	49
L18	42,9	422	4,78	68,3	23,00	3,0	0,07	159	53
L19	57,2	359	13,00	141,1	21,50	6,6	0,08	246	37
L20	55,5	352	14,10	134,8	41,60	3,2	0,09	243	75
L21	64,2	377	29,00	198,0	24,40	8,1	0,13	308	38
L22	47,0	351	12,00	104,4	32,00	3,3	0,10	222	68

<sup>1</sup> TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; <sup>2</sup> T<sub>max</sub> – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; <sup>3</sup> S<sub>1</sub> – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; <sup>4</sup> S<sub>2</sub> – szczytkowy potencjał genetyczny [mg HC/g skały]; <sup>5</sup> S<sub>3</sub> – zawartość CO<sub>2</sub> [mg CO<sub>2</sub>/g skały]; <sup>6</sup> PI – wskaźnik produktywności; PI = S<sub>1</sub>/(S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>); <sup>7</sup> HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC]; HI = S<sub>2</sub>/TOC 100; <sup>8</sup> OI – wskaźnik tlenowy [mg CO<sub>2</sub>/g TOC]; OI = S<sub>3</sub>/TOC 100.

## 6.2.2. Zagłębie Turoszowskie

### Kopalnia „Turów”

Parametry i wskaźniki geochemiczne otrzymane z analizy Rock Eval charakteryzujące substancję organiczną węgla brunatnych Turowa wahają się w następujących zakresach (tabela 6.10, rys. 6.5–6.8):

TOC (całkowita zawartość węgla organicznego)	– 28,4–72,2%
$S_2$ (szczątkowy potencjał genetyczny)	– 56,6–258,0 mg HC/g węgla
$S_2/S_3$	– 1,1–11,7
HI (wskaźnik wodorowy)	– 55–421 mg HC/g TOC
OI (wskaźnik tlenowy)	– 29–66 mg $CO_2$ /g TOC
$T_{max}$ (temperatura maksymalna)	– 352–414°C

Tabela 6.10

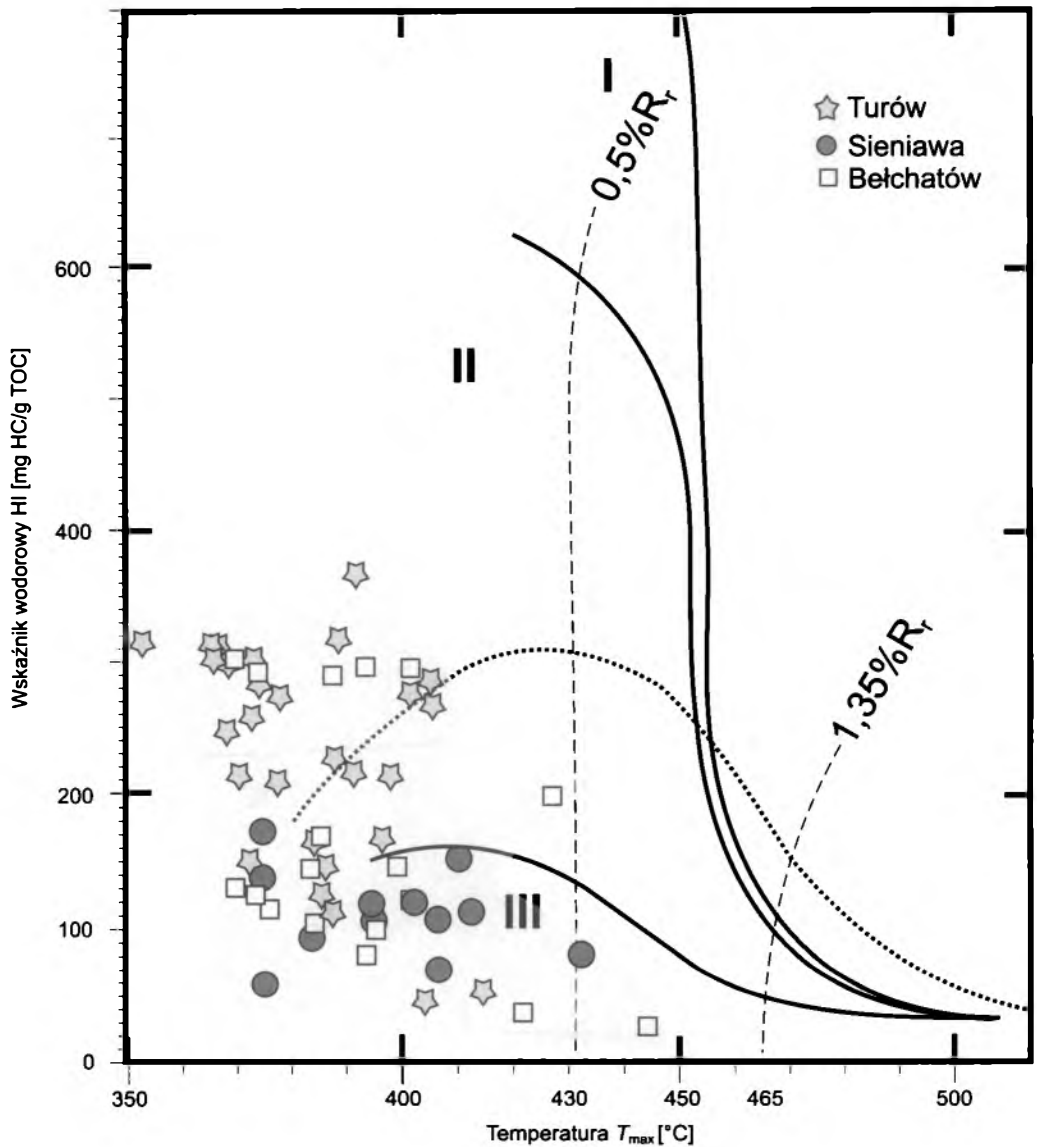
Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval – kopalnia „Turów”

Próbka	TOC <sup>1</sup> [% wag.]	$T_{max}$ <sup>2</sup> [°C]	$S_1$ <sup>3</sup>	$S_2$ <sup>4</sup>	$S_3$ <sup>5</sup>	$S_2/S_3$	PI <sup>6</sup>	HI <sup>7</sup>	OI <sup>8</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pokład pierwszy									
T1	16,7	414	0,34	9,2	8,4	1,1	0,04	55	50
T2	54,4	397	4,40	92,2	25,2	3,7	0,05	169	46
T3	54,8	387	8,70	125,0	20,0	6,2	0,06	227	36
T4	66,7	391	11,60	143,0	28,2	5,1	0,08	214	42
T5	65,9	373	23,00	162,0	21,3	7,6	0,12	247	33
T6	53,1	368	29,10	159,0	21,3	7,5	0,15	300	42
T7	43,9	374	6,30	125,0	22,4	5,6	0,05	284	51
T8	63,3	405	16,10	183,0	27,6	6,6	0,08	289	44
T9	66,0	407	36,30	258,0	22,7	11,0	0,12	391	34
Pokład drugi, ława dolna									
T10	68,6	370	12,8	102,0	29,0	3,5	0,11	149	42
T11	28,4	405	8,4	75,3	11,7	6,4	0,10	265	41
T12	68,6	392	71,6	250,0	26,9	9,3	0,22	365	39
T13	69,0	401	27,8	188,0	31,4	6,0	0,13	272	46
T14	56,8	373	21,0	164,0	19,2	8,6	0,11	304	36
T15	70,2	378	57,9	208,0	20,2	11,0	0,23	275	27
T16	61,8	370	12,2	128,0	19,2	6,7	0,09	208	31
T17	63,0	387	66,0	265,0	22,7	12,0	0,20	104	36
T18	71,8	364	67,4	207,0	19,2	11,0	0,25	288	27
T19	63,0	385	2,9	77,2	28,5	2,7	0,04	123	45
T20	33,8	384	3,4	56,5	16,3	3,5	0,05	167	48

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T21	71,6	368	31,4	170,0	23,3	7,3	0,16	237	33
T22	39,0	398	6,8	84,0	25,7	3,3	0,07	215	66
T23	72,2	366	67,7	219,0	21,1	10,0	0,24	304	29
T24	55,7	404	8,0	23,2	2,8	8,3	0,26	42	5
Pokład drugi, ława górna									
T25	71,6	385	9,4	106,0	33,2	3,2	0,08	148	46
T26	40,1	383	79,0	109,0	13,8	7,9	0,42	271	34
T27	55,1	366	25,5	144,0	36,8	3,9	0,17	311	54
T28	58,9	387	19,5	91,5	35,3	2,6	0,36	318	30
T29	53,0	352	28,1	163,0	33,5	4,9	0,15	307	63
T30	69,9	365	124,0	222,0	21,0	11,0	0,36	318	30
T31	50,9	378	22,5	104,0	24,8	4,2	0,18	204	49

<sup>1</sup> TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; <sup>2</sup>  $T_{max}$  – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; <sup>3</sup>  $S_1$  – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; <sup>4</sup>  $S_2$  – szczątkowy potencjał genetyczny [mg HC/g skały]; <sup>5</sup>  $S_3$  – zawartość  $CO_2$  [mg  $CO_2$ /g skały]; <sup>6</sup> PI – wskaźnik produktywności;  $PI = S_1/(S_1 + S_2)$ ; <sup>7</sup> HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC];  $HI = S_1/TOC \cdot 100$ ; <sup>8</sup> OI – wskaźnik tlenowy [mg  $CO_2$ /g TOC];  $OI = S_3/TOC \cdot 100$ .

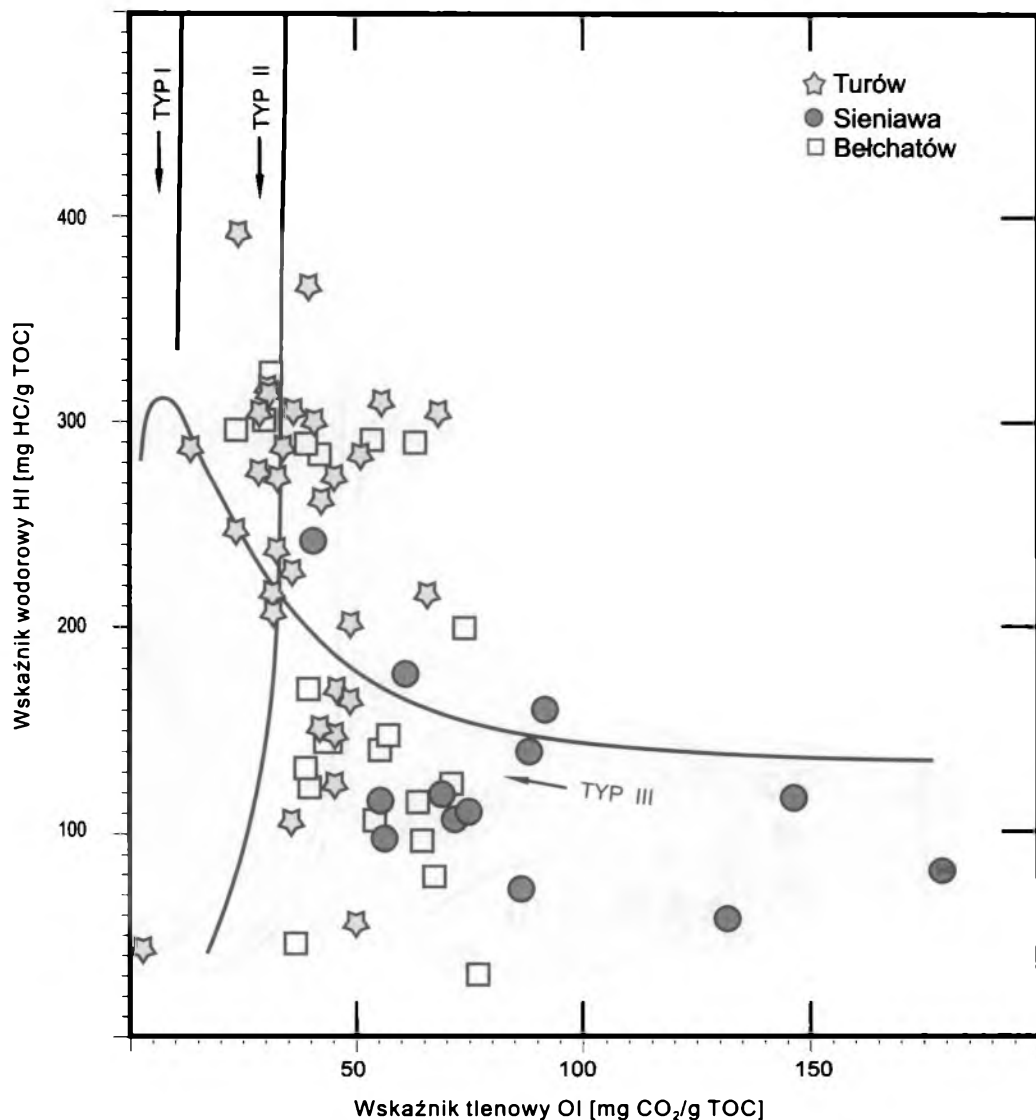
Analiza parametrów geochemicznych, takich jak TOC i  $S_2$ , wskazuje na możliwie wysoki potencjał węglowodorowy przynajmniej części z badanych węgli brunatnych. Wyniki ich korelacji świadczą, że wszystkie próbki zawierają węglowodory syngenetyczne, co potwierdzają wartości wskaźnika produktywności PI. W próbkach tych występuje humusowy, gazotwórczy kerogen typu III, znajdujący się na etapie generowania metanu mikrobialnego, na co wskazują wartości temperatury  $T_{max}$ . Przesunięcie niektórych próbek w obszar charakterystyczny dla kerogenu II typu wynika z faktu, że wykres ten został opracowany dla rozproszonej materii organicznej, podczas gdy badane próbki stanowią skoncentrowaną materię organiczną w postaci pokładów. Podwyższone wartości parametru  $S_1$  oraz wskaźników wodorowego HI i produktywności PI zamieszczone w tabeli 6.10, stwierdzone dla próbek: T9, T23, T28, T30 i T31, są związane z obecnością macerałów grupy liptynitów bogatych w wodór.



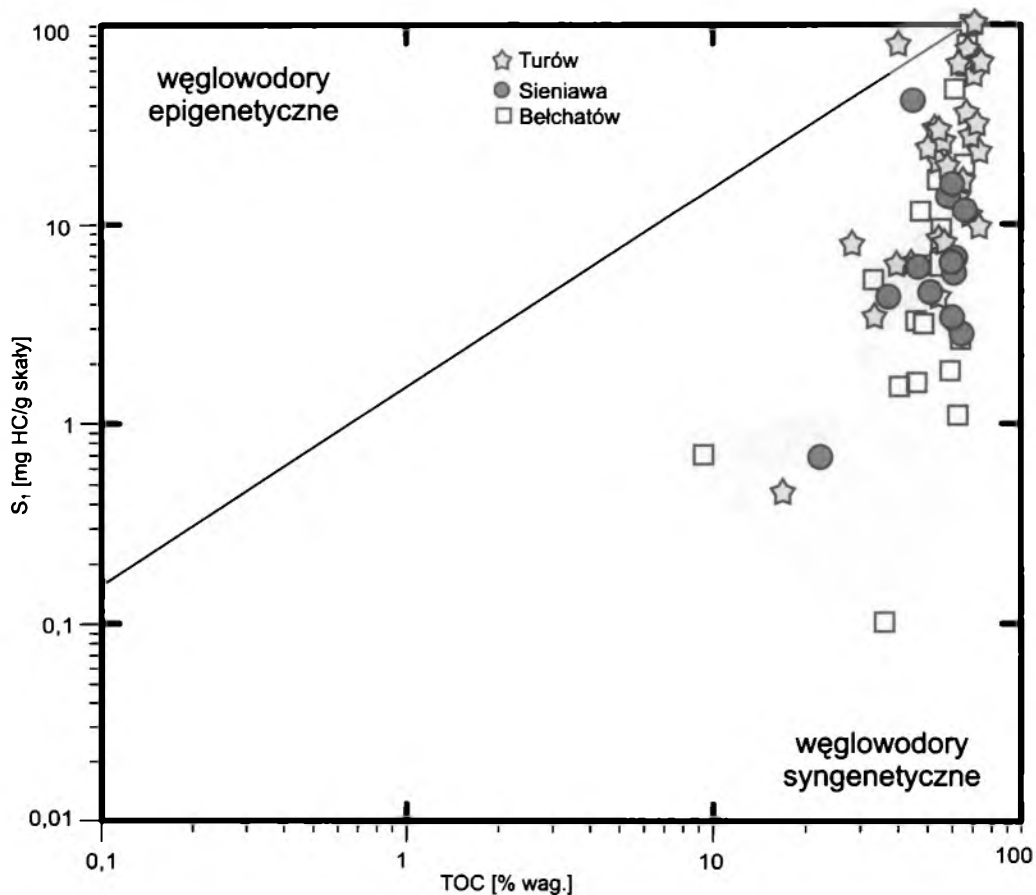
**Rys. 6.5.** Korelacja pomiędzy wskaźnikiem wodorowym HI a temperaturą  $T_{max}$  służąca do określenia typu kerogenu i jego dojrzałości termicznej (Zagłębie Turowskie, Lubuskie i Bełchatowskie)

Linia kropkowana wyznacza górny zasięg pasma przeobrażenia materii organicznej III typu zdeponowanej w postaci pokładów (węgle) (Espitalie i in. 1985)

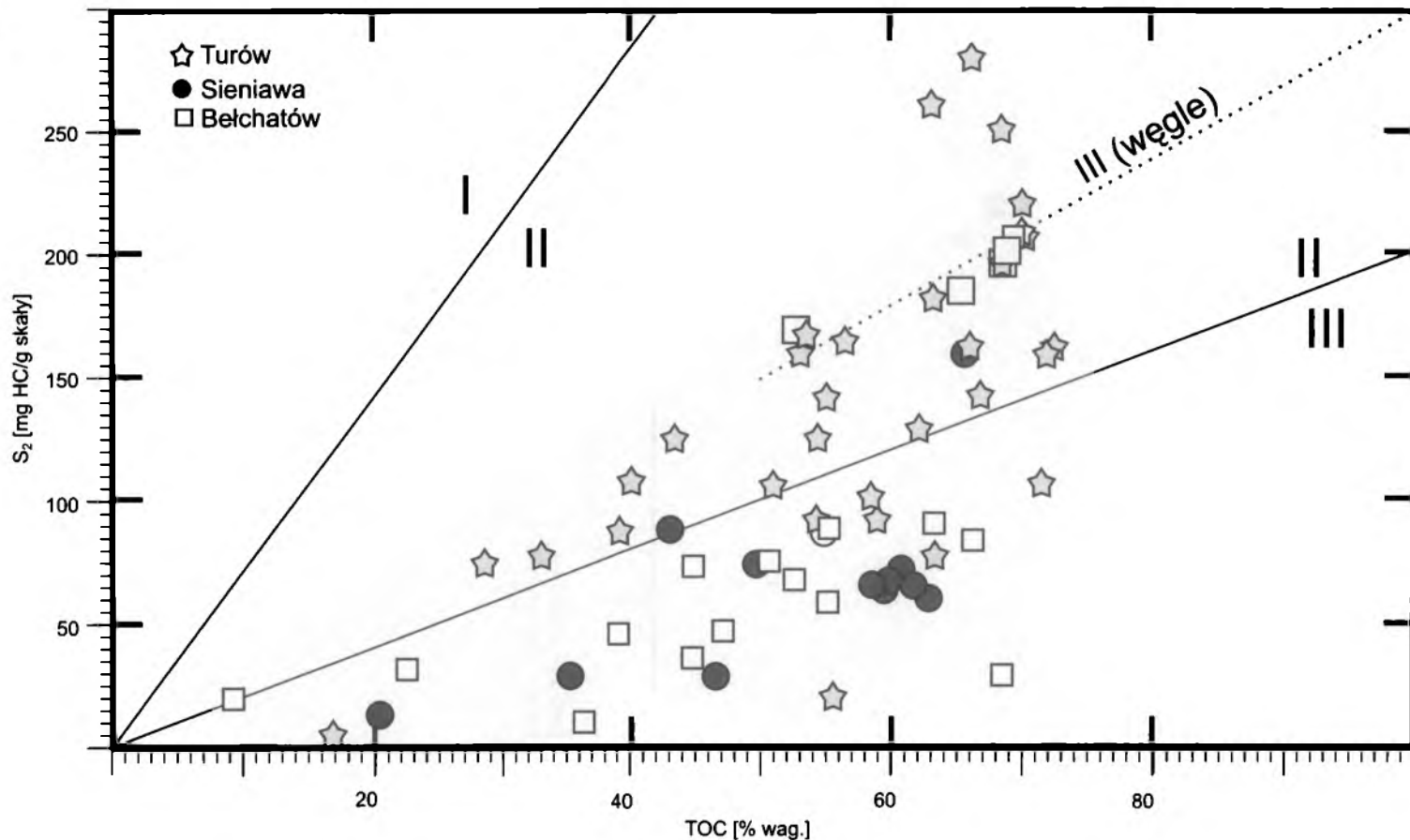




**Rys. 6.6.** Ocena typu kerogenu na podstawie korelacji wskaźnika wodorowego (HI) i wskaźnika tlenowego (OI) (Zagłębie Turosszowskie, Lubuskie i Bełchatowskie)  
Przebieg krzywych przeobrażenia dla poszczególnych typów kerogenu wg J. Espitalie i in. (1985)



**Rys. 6.7.** Wykres zależności zawartości węglodorów  $S_1$  i całkowitej zawartości węgla organicznego TOC (Zagłębie Turoszowskie, Lubuskie i Bełchatowskie)  
Przebieg granicy wg J.M. Hunta (1996)



Rys. 6.8. Określenie typu kerogenu na podstawie zależności zawartości węglowodorów  $S_2$  i całkowitej zawartości węgla organicznego TOC (Zagłębie Turoszowskie, Lubuskie i Bełchatowskie)

Przebieg granic wg F.F. Langford, M.M. Blanc-Valleron (1990). Linia kropkowana wyznacza górny zasięg III typu materii organicznej zdeponowanej w postaci pokładów (węgle) (wg Espitalie i in. 1985)

## 6.2.3. Zagłębie Lubuskie

### Kopalnia „Sieniawa”

Parametry geochemiczne otrzymane z analizy Rock Eval charakteryzujące substancję organiczną węgla brunatnych ze złoża Sieniawa zawierają się w następujących zakresach (tabela 6.11 i rys. 6.5–6.8):

TOC (całkowita zawartość węgla organicznego)	– 21,1–66,0%
$S_2$ (szczątkowy potencjał genetyczny)	– 15,2–160,0 mg HC/g węgla
$S_2/S_3$	– 0,4–5,9
HI (wskaźnik wodorowy)	– 57–242 mg HC/g TOC
OI (wskaźnik tlenowy)	– 41–178 mg CO <sub>2</sub> /g TOC
$T_{max}$ (temperatura maksymalna)	– 373–432°C

Tabela 6.11

Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval – kopalnia „Sieniawa”

Próbka	TOC <sup>1</sup> [% wag.]	$T_{max}$ <sup>2</sup> [°C]	$S_1$ <sup>3</sup>	$S_2$ <sup>4</sup>	$S_3$ <sup>5</sup>	$S_2/S_3$	PI <sup>6</sup>	HI <sup>7</sup>	OI <sup>8</sup>
S1	66,0	373	11,3	160,0	26,9	5,9	0,06	242	41
S2	35,5	432	4,5	29,6	63,1	0,5	0,13	83	178
S3	55,2	411	13,6	88,1	50,5	1,7	0,13	159	91
S4	58,1	403	10,5	72,8	58,0	1,3	0,13	125	99
S5	46,4	375	31,8	27,1	62,0	0,4	0,54	59	133
S6	60,1	402	6,8	72,0	44,7	1,6	0,09	120	74
S7	62,9	383	2,7	62,0	35,0	1,8	0,04	99	56
S8	59,1	412	3,3	66,5	33,2	2,0	0,05	119	56
S9	59,9	395	13,1	66,8	45,3	1,5	0,16	112	76
S10	53,5	374	6,3	95,0	32,4	2,9	0,10	177	61
S11	59,1	406	6,3	64,8	44,1	1,5	0,09	110	75
S12	21,1	422	0,8	15,2	17,2	0,9	0,05	72	82
S13	50,8	373	4,4	75,0	42,6	1,8	0,05	138	84
S14	61,4	395	5,7	65,3	44,2	1,5	0,11	106	72

<sup>1</sup> TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; <sup>2</sup>  $T_{max}$  – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; <sup>3</sup>  $S_1$  – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; <sup>4</sup>  $S_2$  – szczątkowy potencjał genetyczny [mg HC/g skały]; <sup>5</sup>  $S_3$  – zawartość CO<sub>2</sub> [mg CO<sub>2</sub>/g skały]; <sup>6</sup> PI – wskaźnik produktywności;  $PI = S_1/(S_1 + S_2)$ ; <sup>7</sup> HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC];  $HI = S_2/TOC \cdot 100$ ; <sup>8</sup> OI – wskaźnik tlenowy [mg CO<sub>2</sub>/g TOC];  $OI = S_3/TOC \cdot 100$ .

W badanych próbkach węgla brunatnych ze złoża Sieniawa dominuje humusowy, gazotwórczy typ materii organicznej, odpowiadający kerogenowi III, o czym świadczą wartości wskaźnika  $S_2/S_3$  wynoszące znacznie poniżej 10 oraz stosunkowo niskie wartości wskaźnika wodorowego HI dla większości próbek, z wyjątkiem próbki  $S_1$ , w przypadku której wartość tego parametru przekroczyła

200. Może to potwierdzać obecność sapropelowej materii organicznej w tej próbce.

Materia organiczna badanych węgla brunatnych jest na etapie przemian mikrobialnych, na co wskazują wysokie wartości wskaźnika tlenowego OI oraz wskazania temperatury  $T_{\max}$ . Oznaczona zawartość substancji organicznej wyrażona wartością TOC jest typowa dla miękkich węgla brunatnych, oprócz próbki S12 o znacznej zawartości substancji mineralnych.

## 6.2.4. Zagłębie Bełchatowskie

### Kopalnia „Bełchatów”

Parametry i wskaźniki geochemiczne otrzymane z analizy Rock Eval charakteryzujące substancję organiczną węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” wahają się w następujących zakresach (tabela 6.12, rys. 6.5–6.8):

TOC (całkowita zawartość węgla organicznego)	– 9,4–68,9%
$S_2$ (szczątkowy potencjał genetyczny)	– 9,7–209,0 mg HC/g węgla
$S_2/S_3$	– 1,0–11,7
HI (wskaźnik wodorowy)	– 27–301 mg HC/g TOC
OI (wskaźnik tlenowy)	– 25–77 mg $CO_2$ /g TOC
$T_{\max}$ (temperatura maksymalna)	– 370–444°C

Rezultaty analizy świadczą o niejednorodności badanych próbek. Oznaczona zawartość substancji organicznej wyrażona wartością TOC i potencjał węglowodorowy wyrażony parametrem  $S_2$  wskazują, że są to poziomy o potencjalnie bardzo dobrych właściwościach macierzystych. Korelacja parametrów  $S_1$  i TOC dowodzi, że wszystkie próbki zawierają węglowodory syngenetyczne, co potwierdzają wartości wskaźnika PI (powyżej 0,4). We wszystkich próbkach występuje humusowy, gazotwórczy kerogen III typu ( $S_2/S_3$  powyżej 10 w przypadku większości próbek, z wyjątkiem B5). Materia organiczna jest termicznie niedojrzała i znajduje się na etapie przemian mikrobialnych. Ilość substancji organicznej oraz jej stopień przeobrażenia w badanych próbkach są charakterystyczne dla węgla brunatnych.

Tabela 6.12

## Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval – kopalnia „Belchatów”

Próbka	TOC <sup>1</sup> [% wag.]	T <sub>max</sub> <sup>2</sup> [°C]	S <sub>1</sub> <sup>3</sup>	S <sub>2</sub> <sup>4</sup>	S <sub>3</sub> <sup>5</sup>	S <sub>2</sub> /S <sub>3</sub>	PI <sup>6</sup>	HI <sup>7</sup>	OI <sup>8</sup>
B1	55,3	384	6,20	58,3	30,5	1,9	0,10	106	55,0
B2	50,8	383	3,30	74,0	22,3	3,3	0,04	146	44,0
B3	22,4	398	5,20	32,7	12,7	2,6	0,14	147	57,0
B4	65,1	388	20,50	185,3	28,1	7,2	0,23	285	43,0
B5	68,9	373	74,50	203,0	17,4	11,7	0,27	294	25,0
B6	45,0	385	11,30	75,9	18,7	4,1	0,13	169	41,0
B7	66,6	373	1,70	83,8	26,4	3,2	0,02	126	40,0
B8	47,3	394	3,40	46,1	30,9	1,5	0,07	97	65,0
B9	63,9	393	49,10	188,0	34,2	5,5	0,21	294	54,0
B10	53,2	376	6,90	60,9	33,2	1,8	0,10	114	62,0
B11	52,8	402	18,90	153,4	33,3	3,7	0,11	290	63,0
B12	68,5	368	80,50	198,0	26,9	7,4	0,29	290	39,0
B13	68,0	415	93,20	217,6	40,8	5,3	0,30	320	59,9
B14	39,0	401	1,50	48,5	28,1	1,7	0,02	124	72,0
B15	9,4	427	0,80	18,8	7,0	2,7	0,04	200	74,0
B16	44,9	393	1,70	35,9	30,3	1,2	0,04	80	67,0
B17	69,5	370	93,60	209,0	22,1	9,5	0,31	301	32,0
B18	63,6	370	2,00	81,6	25,0	3,3	0,02	130	39,0
B19	67,7	422	1,00	24,8	24,8	1,0	0,04	37	37,0
B20	55,6	362	9,01	81,3	31,7	2,6	0,10	146	57,0
B21	36,5	444	0,10	9,7	28,1	0,4	0,01	27	77,0

<sup>1</sup> TOC – całkowita zawartość węgla organicznego [% wag.]; <sup>2</sup> T<sub>max</sub> – temperatura, przy której podczas krakingu kerogenu powstaje maksymalna ilość węglowodorów [°C]; <sup>3</sup> S<sub>1</sub> – zawartość wolnych węglowodorów [mg HC/g skały]; <sup>4</sup> S<sub>2</sub> – szczątkowy potencjał genetyczny [mg HC/g skały]; <sup>5</sup> S<sub>3</sub> – zawartość CO<sub>2</sub> [mg CO<sub>2</sub>/g skały]; <sup>6</sup> PI – wskaźnik produktywności; PI = S<sub>1</sub>/(S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub>); <sup>7</sup> HI – wskaźnik wodorowy [mg HC/g TOC]; HI = S<sub>2</sub>/TOC 100; <sup>8</sup> OI – wskaźnik tlenowy [mg CO<sub>2</sub>/g TOC]; OI = S<sub>3</sub>/TOC 100.

## **6.3. Wydajność ekstraktu próbek węgla brunatnych i skład grupowy ekstraktów**

### **6.3.1. Zagłębie Konińskie**

#### **Złoże Pątnów**

##### **Odkrywka Kazimierz**

Uzysk ekstraktu dla węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz jest najbardziej zróżnicowany na tle węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego, waha się bowiem w granicach 0,7–20,2% wag. (tabela 5.1). Podobnie jak w przypadku innych węgla brunatnych, skład grupowy ekstraktów jest zdominowany przez związki polarne występujące w przedziale 70,3–96,2%, przy niskiej zawartości węglowodorów alifatycznych: 0,9–3,5%. Ekstrakty niektórych detrytowych węgla brunatnych zawierają znaczne ilości związków aromatycznych, w przypadku próbki wzbogaconej w fuzynit (K8) aż do 28% (K21) i 29%. Przeciętna zawartość związków aromatycznych w tych ekstraktach mieści się w zakresie 2,1–8,9%.

##### **Odkrywka Józwin**

Wydajność ekstraktu z próbek z tej odkrywki jest mniej zróżnicowana niż w przypadku próbek z odkrywki Kazimierz i mieści się w przedziale 0,9–6,0% (tabela 5.1). Skład grupowy ekstraktu przypomina skład grupowy próbek z Kazimierza: węglowodory alifatyczne 0,5–2,8%, związki aromatyczne 3,2–12,8% i związki polarne 74,6–96,8%.

##### **Kopalnia „Lubstów”**

Wydajność ekstrakcji badanych węgla brunatnych z dolnego i górnego pokładu kopalni różni się znacząco. Podczas gdy ziemiste węgle brunatne z dolnego pokładu zawierają od 3,5% do 5,5% substancji bitumicznej, ksylitowe i ksylodetrytowe węgle brunatne pokładu górnego zwykle cechuje znacznie niższy uzysk ekstraktu, w granicach 0,7–1,8% (tabela 5.1). W ekstraktach z obu pokładów dominują związki polarne, przeciętnie od 70–90%, związki aromatyczne występują w ilości 3–5%, a zawartość węglowodorów alifatycznych mieści się w przedziale 0,6–3,0%. Nie stwierdzono istotnej różnicy w składzie grupowym pomiędzy próbkami z obu pokładów.

## **6.3.2. Zagłębie Turoszowskie**

### **Kopalnia „Turów”**

Węgle brunatne z kopalni „Turów” cechuje znaczna zmienność wydajności ekstraktu – w zakresie 0,4–30,5% (tabela 5.1). Najwyższe wartości, w granicach 20,0–30,5%, stwierdzono w przypadku próbek T9, T23, T28 i T30, co jest zgodne z podwyższonymi wartościami wskaźnika produktywności PI z analizy Rock Eval (tabela 6.10, rys. 6.2). Na tle pozostałych próbek węgla brunatnych z innych odkrywek zawartość frakcji węglowodorów alifatycznych w ekstraktach jest wyższa, dochodzi bowiem do 4,0%. Podobnie wyższa jest przeciętna zawartość związków o średniej polarności, która mieści się w przedziale 5,7–19,4% (w większości próbek około 9–13%).

## **6.3.3. Zagłębie Lubuskie**

### **Kopalnia „Sieniawa”**

Wydajność ekstrakcji badanych węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa” jest znacznie mniej zróżnicowana niż w pozostałych kopalniach i mieści się w granicach 0,8–2,4% (tabela 5.1). Skład grupowy zdominowały związki o wyższej polarności (przeciętnie 85–95%), zawartość związków o średniej polarności (aromatycznych) jest znacznie niższa (2,5–8,2%); podobnie porównywalnie niska jest zawartość węglowodorów alifatycznych (0,7–2,1%).

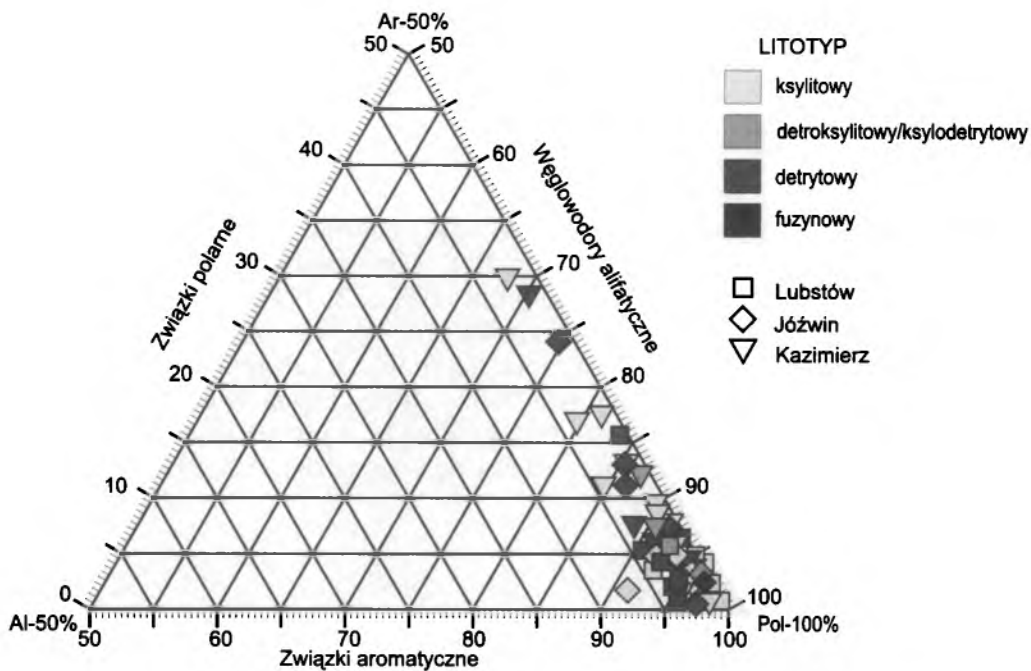
## **6.3.4. Zagłębie Bełchatowskie**

### **Kopalnia „Bełchatów”**

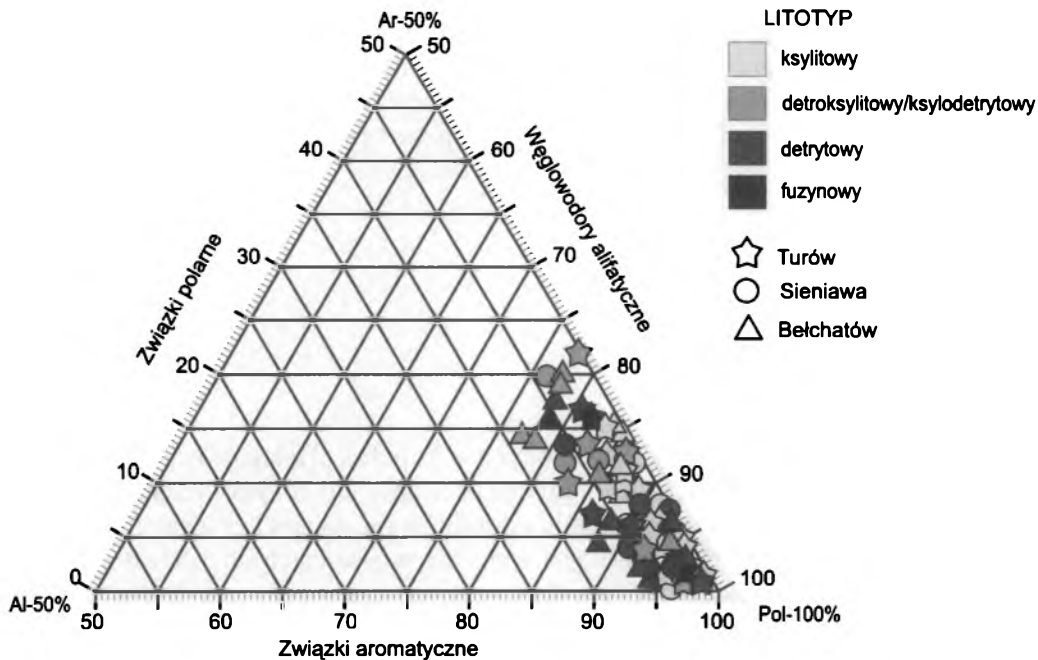
Wydajność ekstrakcji węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” zawiera się w przedziale 0,5–8,5%, zatem nie odbiega znacząco od innych badanych węgla brunatnych. Skład grupowy ekstraktów zdominowały związki polarne (77–92%). Zawartość frakcji o średniej polarności waha się w granicach od 1,5% do 20,0%, a zawartości frakcji węglowodorów alifatycznych nie przekracza 8,0%.

Wydajności ekstrakcji dla poszczególnych odkrywek prezentuje tabela 5.1, natomiast skład grupowy ekstraktów ilustrują rys. 6.9a i 6.9b.





Rys. 6.9a. Skład grupowy ekstraktów węgla brunatnych z Zagłębia Konińskiego: Kazimierz, Józwin i Lubstów



Rys. 6.9b. Skład grupowy ekstraktów węgla brunatnych z Zagłębia Turoszowskiego (Turów), Lubuskiego (Sieniawa) oraz Bełchatowskiego (Bełchatów)

## 6.4. Ogólna charakterystyka składu chemicznego ekstraktów

W większości ekstraktów węgla brunatnych stwierdza się obecność licznych związków alifatycznych, aromatycznych oraz ich pochodnych podstawionych różnorodnymi grupami funkcyjnymi, przede wszystkim tlenu i siarki, a w mniejszym stopniu także azotu. Ważne z geochemicznego punktu widzenia związki stanowią zasadniczo węglowodory alifatyczne i aromatyczne oraz niektóre związki siarki i tlenu o stosunkowo niskiej polarności. Poniżej przedstawiono ogólną chemiczną charakterystykę frakcji węglowodorów alifatycznych i związków aromatycznych węgla brunatnych z poszczególnych odkrywek.

### 6.4.1. Frakcje węglowodorów alifatycznych

We frakcjach węglowodorów alifatycznych zidentyfikowano następujące główne grupy związków o niskiej polarności:

- *n*-alkany o zróżnicowanej długości łańcucha węglowego i zróżnicowanym typie dystrybucji;
- *n*-alkeny-1 o zróżnicowanej długości łańcucha węglowego i zróżnicowanym typie dystrybucji;
- alkilocykloheksany i metyloalkilocykloheksany;
- acykliczne izopreny: pristan, fitan, 2,6,11-trimetylododekan, skwalen;
- seskwiterpeny, np.:  $\alpha$ -cedran, izolongifolen,  $\beta$ -paczulen, czy pochodne kadineanu lub drimanu;
- tri- i tetracykliczne diterpeny nasycone oraz nienasycone o jednym lub dwóch wiązaniach podwójnych;
- triterpeny pentacykliczne o strukturze hopenów i moretanów, hopeny oraz nienasycone pochodne oleananu i ursanu, zazwyczaj zawierające jedno wiązanie podwójne w cząsteczce.

Biomarkery alifatyczne znalazły zastosowanie w ocenie stopnia przeobrażenia materii organicznej oraz do ogólnej identyfikacji źródeł biologicznych materii organicznej i środowiska depozycji. Opis stosowanych wskaźników opartych na biomarkerach przedstawiają tabele 3.1, 3.2 i 6.13, a ich wartości dla poszczególnych kopalń – tabele 6.14–6.19.

**Nowe geochemiczne wskaźniki oparte na biomarkerach zaproponowane przez autorkę dla charakterystyki materii organicznej węgla brunatnych**

Wskaźnik	Wzór wskaźnika	Opis wskaźnika/zastosowanie
$\Sigma n-C_{13}-n-C_{18}$ $\Sigma n-C_{19}-n-C_{24}$ $\Sigma n-C_{25}-n-C_{35}$	procentowe zawartości trzech grup <i>n</i> -alkanów w podanych zakresach	wskaźnik źródła pierwotnej materii biologicznej
$C_{30}H/C_{30}\alpha\beta$	$\Delta 17(21) C_{30}hopen/17\alpha(H),21\beta(H)-hopan$	wskaźnik przeobrażenia materii organicznej obrazujący zanik hopenów w stosunku do hopanów
$C_{31}\beta\beta/\Sigma hop$	$17\beta(H),21\beta(H)-homohopan/(17\beta(H),21\alpha(H)-homohopan + 17\alpha(H),21\beta(H)-homohopan + 17\beta(H),21\beta(H)-homohopan)$	wskaźnik przeobrażenia analogiczny do opisanego w literaturze (Seifert, Moldovan 1980) wskaźnika $C_{30}\beta\beta/(\alpha\beta + \beta\alpha + \beta\beta)$
Diterpenoidy hopany oleanany + ursany	procentowe zawartości sumy diterpenoidów, hopanoidów i pochodnych oleananu i ursanu	wskaźnik źródła pierwotnej materii biologicznej
R/(S + D)	reten/(simonelit + dehydroabietan)	stosunek retenu do jego prekursorów; wskaźnik przeobrażenia materii organicznej związany z postępowaniem aromatyzacji
125/(125 + 127 + 164)	stosunek dimetylo-naftalenów: $1,2,5-DMN/(1,2,5-DMN + 1,2,7-DMN + 1,6,4-DMN)$	wskaźnik przeobrażenia termicznego wykazujący wpływ źródła biologicznego
N/F	naftalen/fenantren	stosunek naftalenu do fenantrenu; wskaźnik obrazujący stopień wymywania wodą materii organicznej
EMN/ $\Sigma$ DMN	suma metylo-naftalenów/suma dimetylo-naftalenów	stosunek zawartości 1- i 2-metylo-naftalenu do sumy dimetylo-naftalenów; wskaźnik obrazujący stopień wymywania wodą materii organicznej
$CPI_{ket}$	$0,5 \{ [C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}] / [C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}] + [C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}] / [C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}] \}$	wskaźnik źródła biologicznego oparty na ketonach metylo-alkilowych, genetycznie związanych z wyjściowymi kwasami tłuszczowymi
Pr = O/ $C_{31}ket$	pristanon/keton metylo- <i>n</i> -hentriakontanowy	brak lub niskie zawartości pristanonu są związane ze środowiskiem utleniającym, a wysokie zawartości – ze środowiskiem redukcyjnym

EOP	(Even-over-Odd carbon number Predominance) $0,5[\Sigma(22-30)\text{parz} + \Sigma(24-32)\text{parz}]/\Sigma(23-31)\text{nparz}$	wskaźnik wyraża stosunek zawartości kwasów tłuszczowych o parzystej i nieparzystej liczbie atomów C; wskaźnik związany ze źródłem biologicznym materii organicznej
$\Sigma\text{kw}(5-19)/\Sigma\text{kw}(20-33)$	$\Sigma$ kwasy tłuszczowe ( $C_5-C_{19}$ )/ $\Sigma$ kwasy tłuszczowe ( $C_{20}-C_{33}$ )	wskaźnik związany ze źródłem biologicznym materii organicznej
$\Sigma\text{kw}(5-10)$ $\Sigma\text{kw}(11-22)$ $\Sigma\text{kw}(23-33)$	względne procentowe zawartości trzech grup kwasów tłuszczowych o liczbie atomów węgla wskazanych w przedziale	wskaźnik źródła pierwotnej materii biologicznej
Koniferyl Kumaryl Sinapyl	procentowe sumaryczne zawartości struktur alkoholu koniferylowego, kumarylowego i sinapylowego w makromolekule węgla	wskaźnik źródła biologicznego oparty na chemicznej budowie lignin; ligniny drzew iglastych zawierają w przewodzie struktury alkoholu koniferylowego, ligniny drzew liściastych – struktury alkoholu sinapylowego, rośliny zielne – alkoholu kumarylowego
EtSH/ (EtSH + EtOH)	etanotiol/(etanotiol + etanol)	wskaźnik obrazujący procesy defunkcjonalizacji makromolekuły łączący się z utratą grup tiolowych
MeSH/ MeSH + EtOH	metanotiol/(metanotiol + etanol)	wskaźnik obrazujący procesy defunkcjonalizacji makromolekuły
B/F	benzen/fenol	wskaźnik obrazujący procesy defunkcjonalizacji makromolekuły
B/ $\Sigma$ mF	benzen/(fenol + <i>o</i> -krezol + <i>m</i> -krezol + <i>p</i> -krezol)	wskaźnik obrazujący procesy defunkcjonalizacji makromolekuły
B/ $\Sigma$ mB	benzen/(toluen + styren + etylobenzen + ksyleny)	wskaźnik oceniający stopień alifatyczności makromolekuły
$\Sigma C_{10}$ /fenol	stosunek sumy <i>n</i> -dekanu i <i>n</i> -decenu-1 do fenolu w pirolizacie	wskaźnik oceniający stopień alifatyczności makromolekuły

## Zagłębie Konińskie

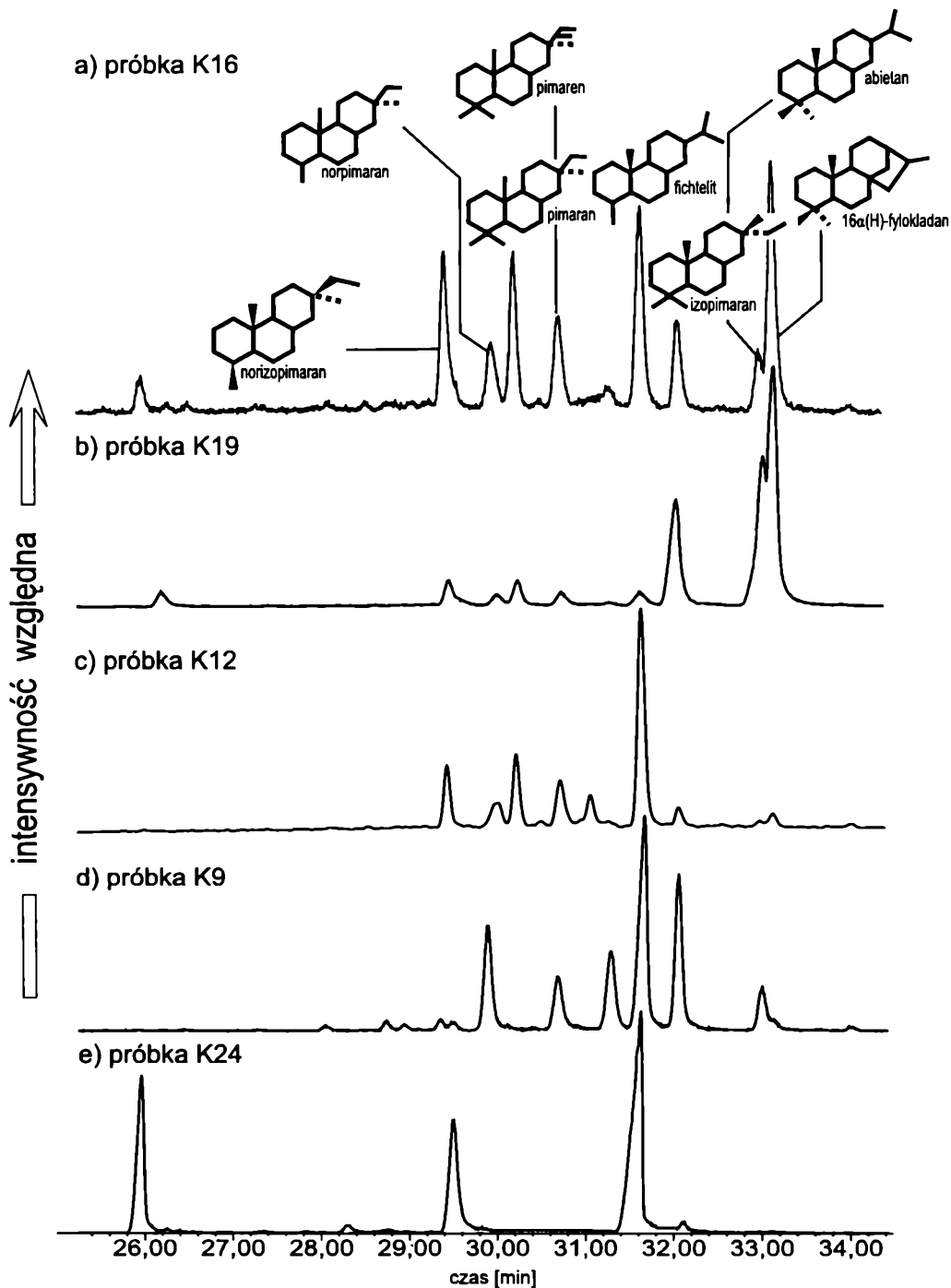
### Odkrywka Kazimierz

W przeciwieństwie do materii organicznej o wyższym stopniu przeobrażenia, skład frakcji węglowodorów alifatycznych węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz jedynie w niewielu próbkach zdominowały *n*-alkany. Znaczne stężenia wykazują hopany (głównie C<sub>31</sub>αβ22R hopan) i diterpeny (rys. 6.10 i 6.11). Na wielu całkowitych chromatogramach jonowych (TIC) widać również piki oleanenów.

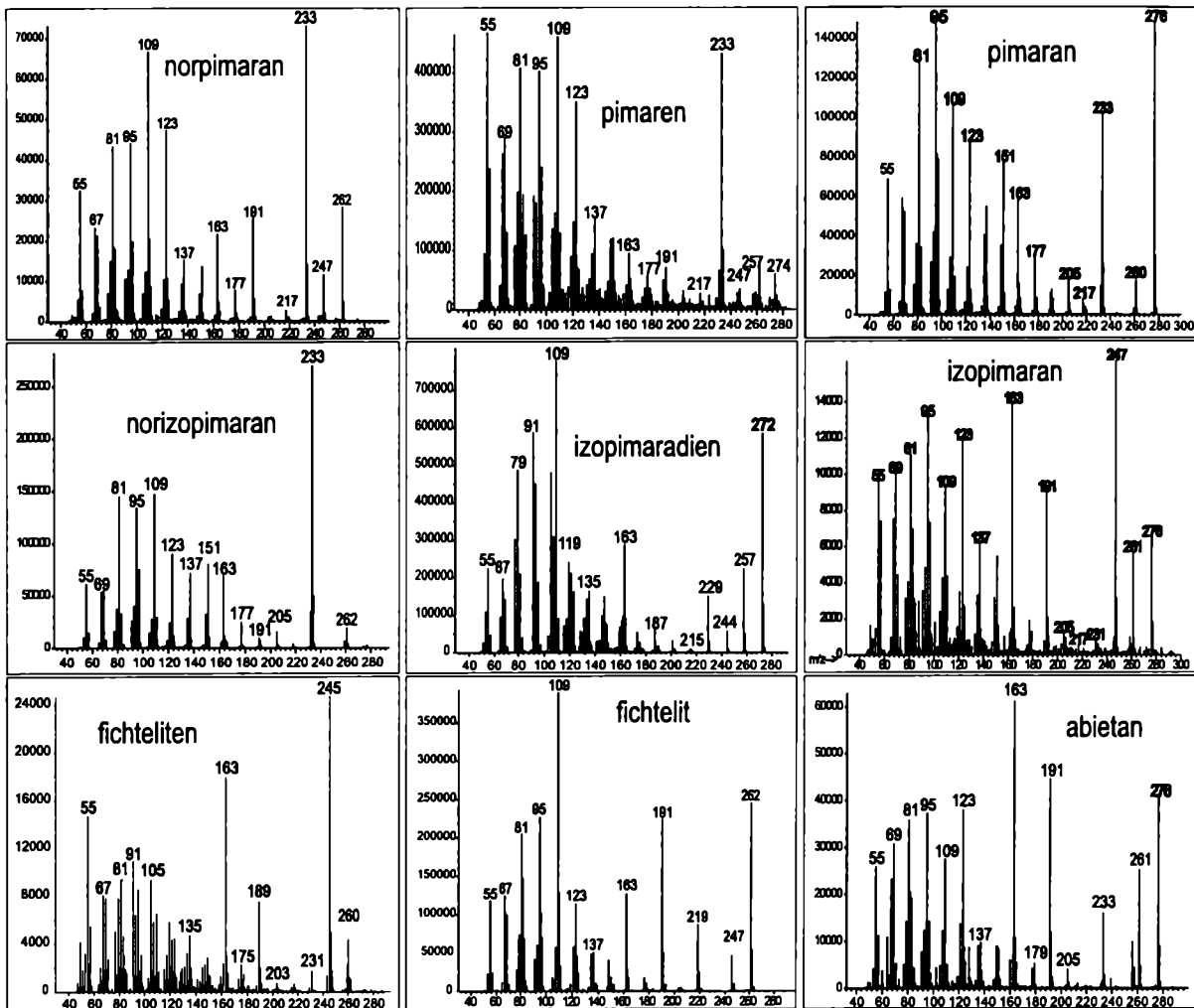
Dystrybucja *n*-alkanów obejmuje związki w zakresie od *n*-C<sub>13</sub>-*n*-C<sub>35</sub> (*m/z* = 71). Dominuje dystrybucja bimodalna, często z przewagą węglowodorów o długich łańcuchach węglowych, tj. w zakresie *n*-C<sub>27</sub>-*n*-C<sub>33</sub>, rzadziej o równej zawartości *n*-alkanów o długich i krótkich łańcuchach, co wyrażono za pomocą stosunku sumy stężeń *n*-alkanów w przedziale *n*-C<sub>23</sub>-*n*-C<sub>35</sub> do sumy stężeń *n*-alkanów w przedziale *n*-C<sub>13</sub>-*n*-C<sub>22</sub> (tabela 3.1). Wskaźnik  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$  zamieszczony w tabeli 6.14 przyjmuje wartości od 0,3 do 11,2, ale dla większości próbek mieści się w przedziale 1,0–4,0. Dystrybucję monomodalną o krótkich łańcuchach stwierdzono jedynie w przypadku trzech próbek: K2, K10 i K24. Niektóre próbki, np. K1 i K11, wykazują dystrybucję *n*-alkanów typową dla próbek poddanych wymywaniu wodą o charakterystycznym „obciętym” obrysie dystrybucji *n*-alkanów (Palmer 1993; Fabiańska, Nowak 2001). Ekstrakty tych węgla brunatnych nie zawierają również lżejszych węglowodorów aromatycznych we frakcjach związków aromatycznych.

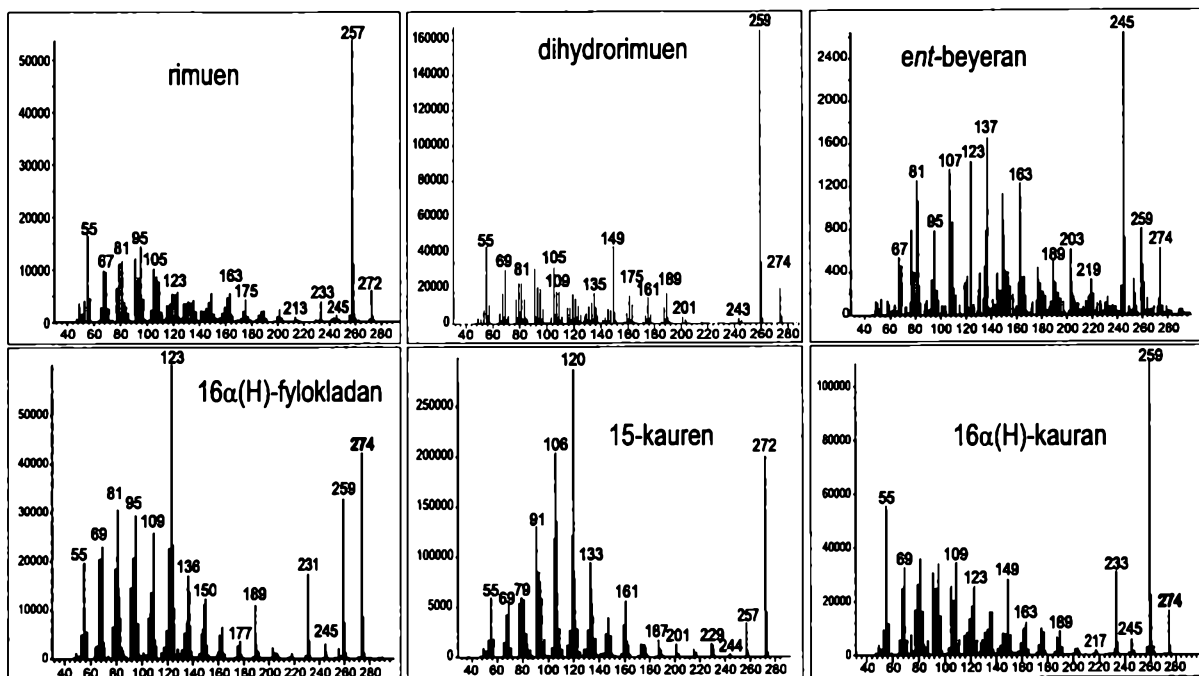
Typową cechą dystrybucji *n*-alkanów w węglach brunatnych jest znaczna przewaga *n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, co można wyrazić za pomocą wartości Carbon Preference Index o równaniu zaproponowanym przez E.E. Braya i E.D. Evansa (1961) i zamieszczonym w tabeli 3.2. W tabeli 6.14 przedstawiono wartości tego wskaźnika obliczone na podstawie wysokości pików chromatograficznych zliczanych na chromatogramie jonowym *m/z* = 71. Typowe wartości CPI dla węgla brunatnych kopalni „Kazimierz” mieszczą się w przedziale 5,0–7,0. Wyższe wartości stwierdzono dla K4 (8,0) i K14 (7,7), a znacznie niższe w przypadku kruchych ksyliatów K1, K2 (1,6 w obu przypadkach) i K24 (2,7). Charakterystyczna przewaga zawartości *n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce jest cechą odziedziczoną po materiale biologicznym pochodzącym z lądowych roślin naczyniowych. Wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia i przebiegiem procesu wydzielania *n*-alkanów z makromolekuły materii organicznej pod wpływem temperatury cecha ta zanika, prowadząc do powstania gładkiego obrysu chromatogramu jonowego.

Większość węgla brunatnych należących do litotypu ksyliatowego cechuje się znaczną zawartością diterpenów (jon fragmentacyjny *m/z* = 123), często występujących w tak wysokich stężeniach, że nie tylko są widoczne na całkowitym chromatogramie jonowym, ale dominują pod względem stężenia (rys. 6.10).



Rys. 6.10. Dystrybucja diterpenów w ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz (Zagłębie Konińskie);  $m/z = 123$





Rys. 6.11. Widma masowe diterpenów występujących w ekstraktach badanych węgli brunatnych



Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geochemicznych źródła/środo

Próbka	$\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{23}-C_{32})}^1$	$\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}^2$ [%]	$\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}^3$ [%]	$\frac{\Sigma n-C_{25}}{n-C_{35}}^4$ [%]	$\frac{n-C_{23}}{n-C_{31}}^5$	Pr/Ph <sup>6</sup>	Pr/n-C <sub>17</sub> <sup>7</sup>	Ph/n-C <sub>18</sub> <sup>8</sup>
K1	0,8	10,7	60,0	29,3	3,71	7,8	10,0	1,0
K2	0,3	46,7	37,6	15,7	1,67	1,0	1,0	0,9
K3	7,0	4,3	14,5	81,2	0,21	1,0	0,7	0,7
K4	8,4	5,8	9,6	84,6	0,14	1,4	1,6	1,1
K5	2,0	8,6	27,5	63,9	0,10	0,7	1,1	0,9
K6	4,2	12,0	25,1	62,8	0,70	1,2	1,9	2,0
K7	11,0	4,5	10,3	85,2	0,19	1,3	1,6	1,3
K8	10,0	5,4	8,1	86,6	0,13	2,8	1,5	0,6
K9	2,0	22,6	14,4	63,0	1,40	1,3	1,3	1,2
K10	0,4	40,3	40,7	19,0	2,13	1,0	1,3	1,1
K11	2,3	5,4	33,6	61,0	0,42	0,8	1,1	0,8
K12	4,6	3,0	23,9	73,1	0,38	1,1	1,4	1,1
K13	0,8	24,3	41,2	34,5	0,49	1,0	1,4	1,1
K14	1,9	22,0	16,9	61,0	0,13	1,0	1,2	1,1
K15	0,7	34,5	29,9	35,7	0,14	1,3	1,2	0,9
K16	3,3	11,9	15,3	72,8	0,41	1,0	0,9	0,7
K17	1,2	26,6	24,7	48,8	0,14	1,2	1,6	1,4
K18	0,6	38,5	31,2	30,2	0,26	1,1	1,4	1,2
K19	0,8	27,2	32,2	40,7	0,61	1,1	1,3	0,8
K20	0,6	32,7	33,9	33,4	0,21	1,4	1,2	1,0
K21	4,7	9,1	12,7	78,2	0,27	1,1	1,2	0,9
K22	7,8	7,9	6,1	86,0	0,12	1,6	0,9	0,9
K23	7,6	6,9	9,3	83,8	0,29	1,2	1,7	1,4
K24	0,4	57,8	16,8	25,4	0,13	0,5	1,0	2,6

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup>  $\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{23}-C_{32})}$  = suma n-alkanów C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>/suma n-alkanów C<sub>23</sub>-C<sub>32</sub>; <sup>2</sup>  $\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}$  = procentowa zawartość stężeń n-alkanów w przedziale od n-C<sub>13</sub> do n-C<sub>18</sub> w sumarycznej zawartości n-alkanów; <sup>3</sup>  $\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}$  = procentowa zawartość stężeń n-alkanów w przedziale od n-C<sub>19</sub> do n-C<sub>24</sub> w sumarycznej zawartości n-alkanów; <sup>4</sup>  $\frac{\Sigma n-C_{25}}{n-C_{35}}$  = procentowa zawartość stężeń n-alkanów w przedziale od n-C<sub>25</sub> do n-C<sub>35</sub> w sumarycznej zawartości n-alkanów; <sup>5</sup>  $\frac{n-C_{23}}{n-C_{31}}$  = stosunek zawartości dwóch n-alkanów n-C<sub>23</sub> i n-C<sub>31</sub>; <sup>6</sup> Pr/Ph = pristan/fitan; <sup>7</sup> Pr/n-C<sub>17</sub> = pristan/n-heptadekan; <sup>8</sup> Ph/n-C<sub>18</sub> = fitan/n-oktadekan; <sup>9</sup>  $\frac{125}{125 + 127 + 164}$  = 1,2,5-DMN/(1,2,5,-DMN + 1,2,7-DMN + 1,6,4-DMN); DMN – dimetylnaftalen; <sup>10</sup> CPI<sub>ket</sub> = 0,5{[C<sub>23</sub> + C<sub>27</sub> + C<sub>29</sub> + C<sub>31</sub> + C<sub>33</sub>]/

Zidentyfikowano wiele związków z tej grupy, w tym diterpeny o 19 atomach węgla w cząsteczce: fichtelit, norpimaran, norizopimaran, oraz diterpeny o 20 atomach węgla: abietan, 16 $\alpha$ (H)-fylokladan, pimaran, izopimaran, izopimaradieny i pimareny (rys. 6.11). Szczególnie wysokie zawartości diterpenów wykazują dwie próbki: K1 i K20. Wyjątkowo odmienna jest dystrybucja związków z tej grupy w detrytowym węglu brunatnym K10, w którym stwierdzono obecność licznych

## wiska depozycji dla węgla brunatnych pochodzących z odkrywki Kazimierz

$125/(125 + 127 + 164)^9$	$CPI_{ket}^{10}$	$EOP^{11}$	$\frac{\Sigma kw(5-19)}{\Sigma kw(20-33)}^{12}$	$\Sigma kw(5-10)^{13}$	$\Sigma kw(11-22)^{14}$	$\Sigma kw(23-33)^{15}$	$Pr = O/C_{31} ket^{16}$
0,50	–	8,0	8,7	28,4	62,1	9,5	–
0,51	5,9	9,8	2,7	42,0	32,8	25,3	0,13
0,59	7,1	4,5	0,5	13,1	19,9	67,0	0,02
0,49	8,0	13,6	1,0	23,2	26,4	50,4	0,03
0,64	–	4,3	0,6	16,7	20,4	62,9	–
0,55	3,7	13,4	1,2	9,5	47,5	43,0	0,15
0,50	6,3	1,9	0,8	28,8	16,9	54,2	0,08
0,52	6,8	9,1	1,4	14,2	45,2	40,6	0,14
0,53	7,5	4,3	0,6	16,7	20,4	62,9	0,08
0,43	–	24,8	6,5	68,2	18,9	13,0	–
–	7,9	7,6	2,7	31,3	42,2	26,4	0,04
0,45	6,4	1,8	0,9	22,6	25,4	52,0	0,05
0,40	5,7	10,8	15,3	62,5	31,5	6,0	0,66
0,41	5,3	1,9	0,8	28,8	16,9	54,2	0,05
0,35	5,7	10,8	15,3	62,5	31,5	6,0	0,05
0,52	6,2	5,2	2,1	36,5	33,2	30,3	0,18
0,50	7,0	16,5	15,5	78,8	15,3	5,9	0,07
0,51	7,1	7,4	2,3	42,5	38,6	18,9	0,03
0,49	5,5	17,4	14,5	68,7	25,3	6,0	0,67
0,43	6,4	4,3	0,6	16,7	20,4	62,9	0,20
0,44	5,0	14,6	0,4	22,6	7,9	69,5	0,12
0,44	5,6	0,1	0,5	10,3	23,0	66,7	0,04
0,44	–	16,1	0,2	9,0	7,5	83,4	0,05
0,47	–	6,4	0,8	15,2	29,3	55,5	–

$[C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}] + [C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}]/[C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}]$ ; <sup>11</sup>  $EOP = 0,5[\Sigma(22-30) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla} + \Sigma(24-32) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla}]/\Sigma(23-31) \text{ kwasy tłuszczowe o nieparzystej liczbie atomów węgla}$ ; <sup>12</sup>  $\Sigma kw(5-19)/\Sigma kw(20-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{19})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{20}-C_{33})$ ; <sup>13</sup>  $\Sigma kw(5-10) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{10})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33}) 100\%$ ; <sup>14</sup>  $\Sigma kw(11-22) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{11}-C_{22})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33}) 100\%$ ; <sup>15</sup>  $\Sigma kw(23-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{23}-C_{33})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33}) 100\%$ ; <sup>16</sup>  $Pr = O/C_{31} ket = \text{pristanon/keton metyloowo-}n\text{-hentriakontanowy}$ .

norditerpenoidów oraz dinorterenoidów, prawdopodobnie pochodzących z degradacji związków o 20 i 19 atomach węgla w cząsteczce (rys. 6.11). Przypuszczenie o silnej degradacji materii organicznej tej próbki potwierdza obecność dinorsanów w dystrybucji triterpenoidów pentacyklicznych ( $m/z = 191$ ).

W dystrybucji triterpenów pentacyklicznych ( $m/z = 191$ ) dominuje hopan  $C_{31}\alpha\beta 22S$ , co jest częste w wielu ekstraktach węgla brunatnych z polskich złóż

(Fabiańska 2001a, 2004b). Związek ten w wielu próbkach jest widoczny na całkowitym chromatogramie jonowym (np.: K5, K8, K9, K11, K18 i K23). W próbce K1 stosunkowo wysokie stężenia wykazuje również hopan  $C_{30}\alpha\beta$ . Na ogół związek ten pojawia się jedynie w niewielkich stężeniach. Poza tymi dwoma związkami, grupa hopanów jest reprezentowana przez  $\beta\beta$  hopany ( $C_{29}$  i  $C_{31}$ , w niektórych próbkach także  $C_{30}$ ). Oleaneny (charakterystyczny jon fragmentacyjny  $m/z = 218$ ) są obecne w zróżnicowanych stężeniach w ekstraktach próbek tej odkrywki, przede wszystkim w węglach detrytowych; głównym znalezionym izomerem był 12-oleanen.

## Odkrywka Józwin

Podobnie jak w przypadku próbek z odkrywki Kazimierz, ogólny skład frakcji węglowodorów alifatycznych ekstraktów węgla brunatnych z odkrywki Józwin jest zdominowany przez węglowodory cykliczne o 1–6 pierścieniach alifatycznych. Dystrybucja  $n$ -alkanów w ekstraktach węgla brunatnych odkrywki Józwin jest zazwyczaj bimodalna, z przewagą  $n$ -alkanów o długich łańcuchach  $C_{27}$ – $C_{33}$  i znacznie niższym maksimum dla przedziału  $n$ - $C_{17}$ – $n$ - $C_{19}$ , o stosunku sumy stężeń  $n$ -alkanów w przedziale  $n$ - $C_{13}$ – $n$ - $C_{22}$  do sumy stężeń  $n$ -alkanów w przedziale  $n$ - $C_{23}$ – $n$ - $C_{35}$  przyjmującym wartości od 0,3 do nawet 22,8 ( $\Sigma(C_{12}$ – $C_{22})/\Sigma(C_{23}$ – $C_{35})$ ) (tabela 6.15). Jedynie w próbkach J6 i J9 zawartość lżejszych  $n$ -alkanów jest podwyższona ( $\Sigma(C_{12}$ – $C_{22})/\Sigma(C_{23}$ – $C_{35})$ , odpowiednio wynosi 0,4 i 0,6). Próbka J11 cechuje się monomodalną dystrybucją tych związków, być może z uwagi na pochodzenie biologiczne z materii organicznej drzewa okrytozależkowego, wyjątkowego w całej populacji badanych węgla brunatnych (identyfikacja źródła biologicznego na podstawie wyników Py/GC-MS). CPI dla węgla brunatnych odkrywki Józwin zazwyczaj przyjmuje wartości wynoszące około 6,0–7,0, podobnie jak w przypadku węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz. Pristan i fitan (charakterystyczny jon fragmentacyjny  $m/z = 183$ ) występują we wszystkich ekstraktach w podobnych stężeniach.

Z wyjątkiem próbki J11, we wszystkich ekstraktach stwierdzono znaczne ilości  $16\alpha(H)$ -fylokladanu, w stężeniach znacznie przewyższających stężenia  $n$ -alkanów. Jedynie w próbkach J13 i J6  $16\alpha(H)$ -fylokladan jest obecny w stężeniach znacznie mniejszych niż stężenia  $n$ -alkanów. Pozostałe diterpeny znalezione w próbkach to, poczynając od najwyższych stężeń: izopimarane, fichtelit, norpimarane i abietane. W próbce J6 znaleziono również liczne izomery pimaradienu i izopimaradienu oraz sklarane.

W dystrybucji triterpanów pentacyklicznych dominuje homohopan  $C_{31}\alpha\beta 22S$ , widoczny także na całkowitym chromatogramie jonowym. Poza nim grupa hopanów jest reprezentowana przez  $\beta\beta$  hopany ( $C_{29}$  i  $C_{31}$ , w niektórych próbkach także  $C_{30}$ ). Oleaneny są obecne jedynie w bardzo niewielkich stężeniach w ekstraktach próbek tej odkrywki, a głównym znalezionym izomerem był 12-oleanen.

Fracje węglowodorów alifatycznych z ekstraktów węgla brunatnych tej odkrywki są zdominowane przez *n*-alkany o dystrybucji bimodalnej (maksima dla *n*-C<sub>16</sub>-*n*-C<sub>17</sub> oraz *n*-C<sub>29</sub>-*n*-C<sub>31</sub>), przy znacznym udziale związków o długich łańcuchach węglowych (*n*-C<sub>24</sub>-*n*-C<sub>35</sub>), pochodzących z kwasów tłuszczowych zawartych w woskach kutykularnych. Większość wartości wskaźnika  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$  zawartych w tabeli 6.16 mieści się w przedziale od 2,1 do 25,1; jedynie w przypadku próbki L8 stwierdzono przewagę *n*-alkanów o krótszych łańcuchach węglowych. Dystrybucja *n*-alkanów wykazuje charakterystyczną przewagę zawartości *n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, przy typowych wartościach CPI w przedziale 5,0–6,0. Wartości tego wskaźnika są znacznie mniej zróżnicowane w porównaniu z wartościami tego samego wskaźnika w przypadku węgla brunatnych z odkrywek Kazimierz i Józwin, przede wszystkim ze względu na bardziej jednolity detrytowy litotyp w dolnym pokładzie odkrywki. Z wyjątkiem próbki L8 silnie wymytej wodą, wartości wskaźnika  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$  rosną ku górze pokładu, odzwierciedlając malejący udział w dystrybucji krótkołańcuchowych *n*-alkanów (rys. 6.12).

Skład ekstraktów w niektórych próbkach badanych węgla brunatnych z kopalni „Lubstów” wskazuje na znaczny wpływ wymywania wodą na charakter frakcji bitumicznej (np. próbka L6), o czym świadczą: charakterystyczny „obcięty” obrys dystrybucji *n*-alkanów w zakresie związków lżejszych (*n*-C<sub>14</sub>-*n*-C<sub>18</sub>) oraz usunięcie lżejszych węglowodorów aromatycznych z frakcji związków o średniej polarności, np. naftalenu i alkilonaftalenów, które stosunkowo dobrze rozpuszczają się w wodzie (Palmer 1993; Fabiańska, Nowak 2001).

Diterpenoidy występują w stosunkowo niskich stężeniach w ekstraktach węgla brunatnych z dolnego pokładu, w przeciwieństwie do ekstraktów węgla brunatnych z odkrywek Józwin i Kazimierz. Zidentyfikowano 16 $\alpha$ (H)-fylokladan i *ent*-beyeran w grupie diterpenów tetracyklicznych oraz fichtelit, pimarane, izopimarane, abietane, norpimarane i norizopimarane w grupie diterpenów tricyklicznych.

W przypadku dolnego pokładu typowa dystrybucja jest zdominowana przez wysoki pik 16 $\alpha$ (H)-fylokladanu i czasami fichtelitu (rys. 6.13a). Inne diterpenoidy występują w niższych stężeniach. Natomiast w ekstraktach węgla brunatnych górnego pokładu stężenia tej grupy związków są znacznie wyższe, chociaż w porównaniu z dwiema poprzednio opisanymi kopalniami diterpenoidy są o wiele mniej liczne (rys. 6.13b).

Dystrybucja triterpenów pentacyklicznych w przypadku ekstraktów detrytowych węgla brunatnych z dolnego pokładu, zarówno pobranych z aktualnej ściany kopalni, jak i z próbek archiwalnych, wykazuje pewne cechy wyższego stopnia przeobrażenia materii organicznej: stosunkowo niższe stężenia  $\beta\beta$  hopanów, obecność moretanów (np. C<sub>29</sub> $\beta\alpha$  hopanu) oraz innych hopanów  $\alpha\beta$ , poza C<sub>31</sub> $\alpha\beta$  hopanem, chociaż występują one w niskich stężeniach. Nadal jednak ekstrakty

**Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geochemicznych źródła/środo**

Próbka	$\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{21}-C_{32})}$ <sup>1</sup>	$\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}$ <sup>2</sup> [%]	$\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}$ <sup>3</sup> [%]	$\frac{\Sigma n-C_{25}}{n-C_{35}}$ <sup>4</sup> [%]	$\frac{n-C_{27}}{n-C_{31}}$ <sup>5</sup>	Pr/Ph <sup>6</sup>	Pr/n-C <sub>17</sub> <sup>7</sup>	Ph/n-C <sub>18</sub> <sup>8</sup>
J1	12,0	1,2	13,0	85,7	0,22	1,3	0,8	0,7
J2	2,7	17,5	14,2	68,3	0,15	1,2	0,7	0,6
J3	2,4	21,2	11,2	67,7	0,08	1,3	1,5	1,4
J4	23,0	0,5	8,4	91,1	0,11	0,2	0,8	0,6
J5	6,6	7,9	9,6	82,5	0,10	1,1	0,8	0,8
J6	0,6	28,6	42,9	28,6	1,11	0,9	0,7	0,7
J7	4,7	2,6	24,2	73,2	0,41	2,2	2,4	0,8
J8	7,8	8,5	5,7	85,9	0,07	1,5	1,0	0,9
J9	0,4	41,2	37,0	21,8	0,52	1,0	0,5	0,5
J10	1,7	1,8	38,6	59,7	0,12	0,4	0,6	0,6
J11	2,8	7,4	36,3	56,3	1,26	0,9	0,9	0,9
J12	11,0	2,8	9,8	87,4	0,12	1,2	1,1	1,1
J13	1,5	26,5	17,8	55,7	0,17	1,5	1,3	0,8

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup>  $\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{21}-C_{32})}$  = suma *n*-alkanów C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>/suma *n*-alkanów C<sub>21</sub>-C<sub>32</sub>; <sup>2</sup>  $\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}$  = procentowa zawartość stężeń *n*-alkanów w przedziale od *n*-C<sub>13</sub> do *n*-C<sub>18</sub> w sumarycznej zawartości *n*-alkanów; <sup>3</sup>  $\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}$  = procentowa zawartość stężeń *n*-alkanów w przedziale od *n*-C<sub>19</sub> do *n*-C<sub>24</sub> w sumarycznej zawartości *n*-alkanów; <sup>4</sup>  $\frac{\Sigma n-C_{25}}{n-C_{35}}$  = procentowa zawartość stężeń *n*-alkanów w przedziale od *n*-C<sub>25</sub> do *n*-C<sub>35</sub> w sumarycznej zawartości *n*-alkanów; <sup>5</sup>  $\frac{n-C_{27}}{n-C_{31}}$  = stosunek zawartości dwóch *n*-alkanów *n*-C<sub>27</sub> i *n*-C<sub>31</sub>; <sup>6</sup> Pr/Ph = pristan/fitan; <sup>7</sup> Pr/n-C<sub>17</sub> = pristan/*n*-heptadekan; <sup>8</sup> Ph/n-C<sub>18</sub> = fitan/*n*-oktadekan; <sup>9</sup>  $\frac{125}{125 + 127 + 164}$  = 1,2,5-DMN/(1,2,5-DMN + 1,2,7-DMN + 1,6,4-DMN); DMN – dimetylnaftalen; <sup>10</sup> CPI<sub>141</sub> = 0,5[(C<sub>25</sub> + C<sub>27</sub> + C<sub>29</sub> + C<sub>31</sub> + C<sub>33</sub>)/

zawierają hopeny: Δ17(21) C<sub>30</sub> hopen i Δ13(18) C<sub>30</sub> hopen. We wszystkich ekstraktach w wysokich stężeniach występują oleaneny: 12-oleanen, 18-oleanen i 18(13)-oleanen (rys. 6.14).

Dystrybucja triterpenów pentacyklicznych w ekstraktach pokładu górnego przypomina tę, opisaną dla węgla brunatnych odkrywki Kazimierz. Oleaneny znaleziono jedynie w próbkach L14, L16 i L17 (węgle detrytowe).

W żadnej próbce pochodzącej z tej kopalni, zarówno z dolnego, jak i górnego pokładu, nie stwierdzono obecności kuparenu lub α-cedrenu.

## Zagłębie Turoszowskie

### Kopalnia „Turów”

Znaczna ilość ekstraktów próbek z tej odkrywki cechuje się wysokim stężeniem 16α(H)-fylokladanu, w wielu próbkach kilkudziesięciokrotnie wyższym niż stężenia *n*-alkanów (np. w T10 i T27). *n*-Alkany obejmują związki w zakresie od *n*-C<sub>13</sub>-*n*-C<sub>33</sub> (*m/z* = 71). Typ dystrybucji jest zmienny: monomodalny o przewodze

## wiska depozycji w przypadku węgla brunatnych pochodzących z odkrywki Józwin

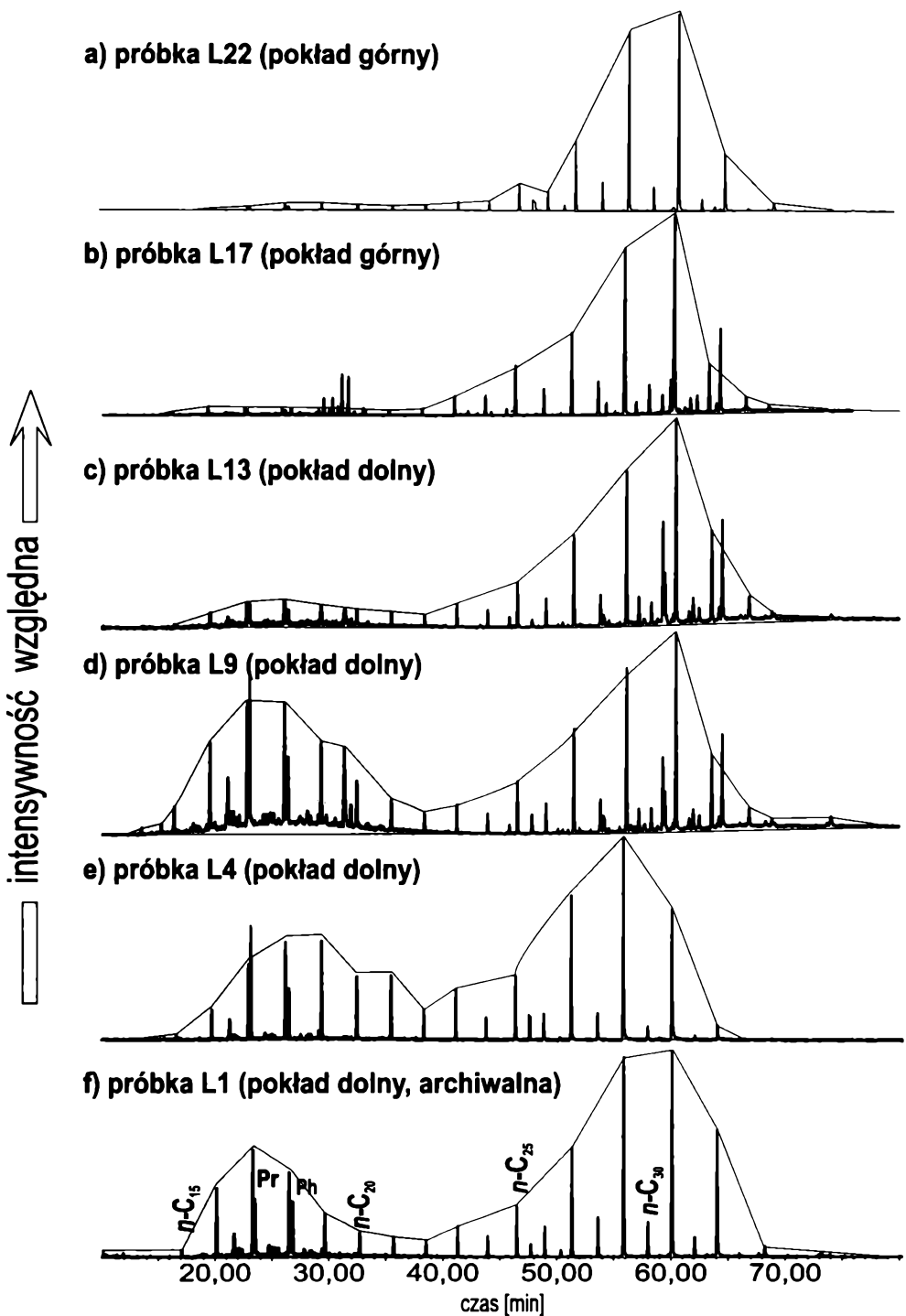
$125/(125 + 127 + 164)^9$	$CPI_{ket}^{10}$	EOP <sup>11</sup>	$\Sigma kw(5-19)/\Sigma kw(20-33)^{12}$	$\Sigma kw(5-10)^{13}$	$\Sigma kw(11-22)^{14}$	$\Sigma kw(23-33)^{15}$	Pr = O/ C <sub>31</sub> ket <sup>16</sup>
0,68	7,4	9,1	1,0	36,2	14,1	49,7	0,23
0,65	5,2	5,1	2,1	36,5	33,2	30,3	0,38
0,47	5,2	7,1	2,1	34,9	34,1	30,8	0,29
0,52	4,6	6,7	1,2	37,2	18,3	44,5	0,59
0,55	6,3	16,4	0,3	14,4	7,3	78,3	0,51
0,49	–	8,5	5,6	48,2	37,4	14,4	–
0,53	9,8	10,4	0,9	22,6	26,4	51,0	0,02
0,53	4,5	8,3	0,5	12,5	21,2	66,3	1,08
0,51	–	8,5	5,6	48,2	37,4	14,4	–
0,64	6,5	22,7	0,6	10,6	24,9	64,5	0,27
0,60	6,0	102,0	0,1	3,9	5,7	90,4	0,11
0,52	4,2	15,4	0,1	3,6	4,3	92,1	0,38
0,58	7,6	10,9	1,5	17,9	42,4	39,7	0,54

[C<sub>24</sub> + C<sub>26</sub> + C<sub>28</sub> + C<sub>30</sub> + C<sub>32</sub>] + [C<sub>25</sub> + C<sub>27</sub> + C<sub>29</sub> + C<sub>31</sub> + C<sub>33</sub>]/[C<sub>26</sub> + C<sub>28</sub> + C<sub>30</sub> + C<sub>32</sub> + C<sub>34</sub>]; <sup>11</sup>EOP = 0,5[ $\Sigma(22-30)$  kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla +  $\Sigma(24-32)$  kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla]/ $\Sigma(23-31)$  kwasy tłuszczowe o nieparzystej liczbie atomów węgla; <sup>12</sup> $\Sigma kw(5-19)/\Sigma kw(20-33) = \Sigma$  kwasy tłuszczowe (C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>)/ $\Sigma$  kwasy tłuszczowe (C<sub>20</sub>-C<sub>33</sub>); <sup>13</sup> $\Sigma kw(5-10) = \Sigma$  kwasy tłuszczowe (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>)/ $\Sigma$  kwasy tłuszczowe (C<sub>5</sub>-C<sub>33</sub>) 100%; <sup>14</sup> $\Sigma kw(11-22) = \Sigma$  kwasy tłuszczowe (C<sub>11</sub>-C<sub>22</sub>)/ $\Sigma$  kwasy tłuszczowe (C<sub>5</sub>-C<sub>33</sub>) 100%; <sup>15</sup> $\Sigma kw(23-33) = \Sigma$  kwasy tłuszczowe (C<sub>23</sub>-C<sub>33</sub>)/ $\Sigma$  kwasy tłuszczowe (C<sub>5</sub>-C<sub>33</sub>) 100%; <sup>16</sup>Pr = O/C<sub>31</sub> ket = pristanon/keton metylo-*n*-hentriakontanowy.

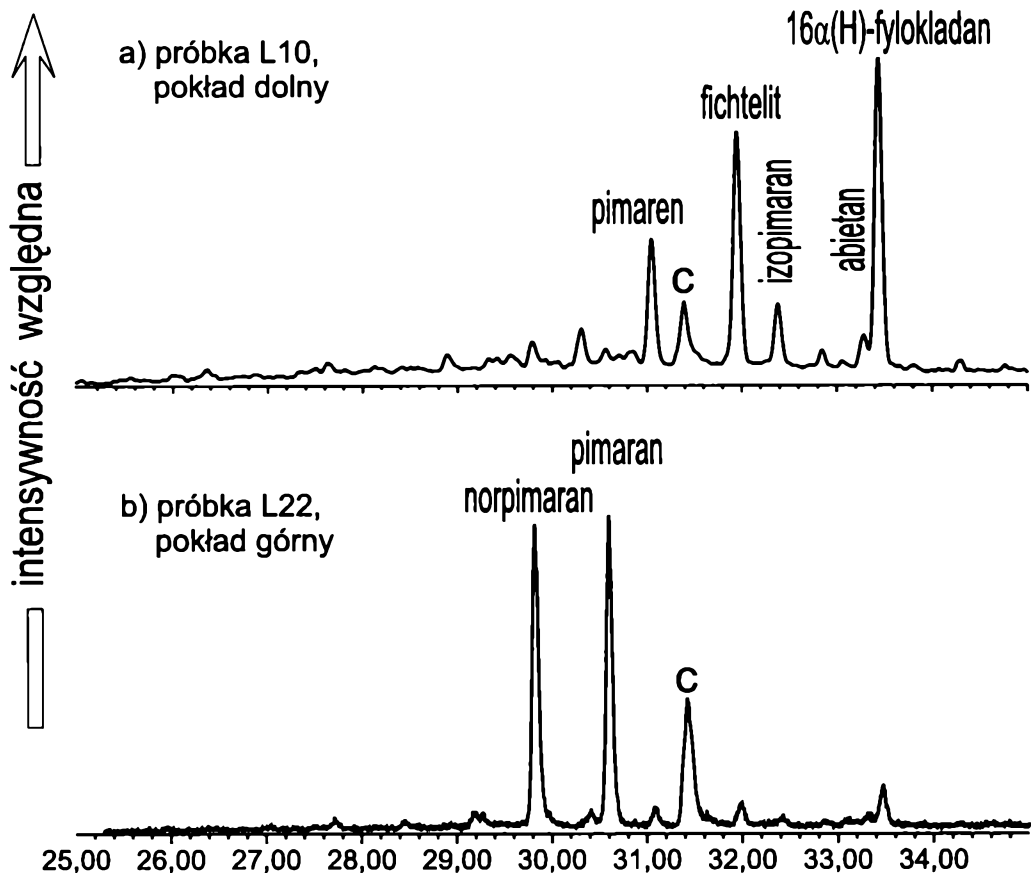
*n*-alkanów krótkołańcuchowych (*n*-C<sub>13</sub>-*n*-C<sub>20</sub>) (w próbkach: T1, T5, T6, T7, T10, T12, T15, T18 i T23), bimodalny o przewadze długo- (w próbkach: T8, T11, T20, T22, T24, T25, T26, T28 i T30) lub krótkołańcuchowych *n*-alkanów (w próbkach: T3, T16 i T17) oraz bimodalny o prawie równych zawartościach obu grup związków (w próbkach: T2, T4, T9, T19 i T14). Jedynie próbka T13 wykazuje szeroką dystrybucję *n*-alkanów o pośredniej długości łańcucha, z maksimum około *n*-dodekanu (rys. 6.15). Znalazło to odzwierciedlenie w bardzo zróżnicowanych wartościach wskaźnika  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$ , wynoszących od 0,06 do 5,5 (tabela 6.17).

Podobnie jak w przypadku poprzednio opisanych węgla brunatnych, również ekstrakty węgla brunatnych ze złoża Turów wykazują znaczną przewagę *n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Wartości CPI wahają się od 1,8 do 3,5, a zatem są znacznie niższe niż w przypadku węgla pochodzących z Konińskiego Zagłębia Węglowego (gdzie zwykle mieszczą się w przedziale 5,0–6,0).

Jednym z bardziej rozpowszechnionych związków w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Turów” jest  $\alpha$ -cedren, występujący w żywicy drzew z rodzin cyprysowatych (*Cupressaceae*) i cypryśnikowatych (*Taxodiaceae*), oraz produkt jego hydrogenacji  $\alpha$ -cedran (*m/z* = 119). Prawie wszystkie ekstrakty badanych węgla



Rys. 6.12. Zmiany w dystrybucji *n*-alkanów zachodzące w profilu pokładu w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Lubstów” (Zagłębie Konińskie) *m/z* = 71; Pr – pristan, Ph – fitan



Rys. 6.13. Porównanie typowych dystrybucji diterpenów w ekstraktach węgla brunatnych dolnego i górnego pokładu kopalni „Lubstów”;  $m/z = 123$ ; C – pik plastyfikatora

brunatnych zawierały go, chociaż występował w zróżnicowanych stężeniach. W grupie seskwiterpenoidów zidentyfikowano również: eudesman, izolongifolen, longipinen, longipinan, 13-tujopsen, oraz z mniejszą zgodnością z widmami literaturowymi – izopachulan i dihydroneoklowen (rys. 6.16). Obecność 13-tujopse- nu jest uzasadniona biochemicznie, gdyż, podobnie jak  $\alpha$ -cedren, występuje on w żywicy drzew dwóch wymienionych wcześniej rodzin jako ich marker. Natomiast  $\alpha$ -longipinen i longifolen są częstymi składnikami roślin naczyniowych, szczególnie żywic drzew iglastych, np. *Pinus silvestris* i *Picea abies* (Staccioli i in. 1999; *Phytochemical and Ethnobotanical Databases*, 2005).

Do bardzo popularnych związków obecnych w węglach brunatnych Turowa należy grupa izomerów decylo- i dodecylobenzenu ( $m/z = 119$ ), które są uważane za produkty rozkładu karotenoidów (Philp 1985).

W ekstraktach węgla brunatnych z tej kopalni grupa diterpenów jest szczególnie bogata. Oprócz powszechnie występującego  $16\alpha(H)$ -fylokladanu, w niektórych próbkach (T3, T15, T18, T26 i T31) stwierdzono *ent*-beyeran oraz  $16\alpha(H)$ -kauran. Diterpeny tricykliczne obejmują: fichtelit (związek bardzo powszechny w węglach



**Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geochemicznych źródła/**

Próbka	$\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{23}-C_{32})}$ <sup>1</sup>	$\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}$ <sup>2</sup> [%]	$\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}$ <sup>3</sup> [%]	$\frac{\Sigma n-C_{25}}{n-C_{31}}$ <sup>4</sup> [%]	$\frac{n-C_{23}}{n-C_{31}}$ <sup>5</sup>	Pr/Ph <sup>6</sup>	Pr/n-C <sub>17</sub> <sup>7</sup>	Ph/n-C <sub>18</sub> <sup>8</sup>
Pokład								
L1	6,2	7,6	9,7	82,7	0,09	1,2	1,6	1,3
L2	3,5	12,5	15,4	72,2	0,23	1,0	0,5	0,6
L3	2,3	21,6	12,4	66,0	0,15	1,1	0,5	0,6
L4	8,3	5,4	9,0	85,6	0,09	0,6	0,5	0,8
L5	2,5	6,1	27,5	66,5	0,23	0,4	2,1	0,7
L6	5,7	5,0	16,8	78,2	0,26	0,9	0,9	1,6
L7	1,4	22,5	22,7	54,8	0,26	1,7	0,5	0,3
L8	0,6	40,7	25,3	34,0	0,27	2,1	1,4	0,7
L9	1,1	31,5	18,6	49,9	0,17	2,4	1,3	0,6
L10	17,0	1,9	7,9	90,2	0,09	0,9	0,8	0,6
L11	2,1	20,2	17,2	62,6	0,24	1,3	0,8	0,7
L12	20,0	0,8	8,9	90,4	0,11	0,3	1,5	1,1
L13	4,7	8,9	13,3	77,8	0,14	1,5	1,0	0,6
Pokład								
L14	25,0	1,1	6,1	92,8	0,08	1,9	0,8	0,5
L15	1,9	15,1	42,8	42,1	0,63	0,2	0,9	0,9
L16	21,0	0,4	8,1	91,4	0,08	1,8	0,8	0,5
L17	1,3	0,7	9,3	90,0	0,14	1,0	1,1	1,8
L18	21,0	0,4	8,2	91,4	0,08	1,8	0,8	0,5
L19	20,0	1,0	17,1	81,9	0,13	0,4	1,4	0,9
L20	6,6	2,1	13,9	84,0	0,56	0,3	0,9	0,7
L21	22,0	5,6	34,8	59,6	0,21	0,6	0,9	0,7
L22	7,6	0,9	6,5	92,6	0,05	0,2	1,0	0,6

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup> $\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{23}-C_{32})}$  = suma n-alkanów C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>/suma n-alkanów C<sub>23</sub>-C<sub>32</sub>; <sup>2</sup> $\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}$  = procentowa zawartość stężeń n-alkanów w przedziale od n-C<sub>13</sub> do n-C<sub>18</sub> w sumarycznej zawartości n-alkanów; <sup>3</sup> $\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}$  = procentowa zawartość stężeń n-alkanów w przedziale od n-C<sub>19</sub> do n-C<sub>24</sub> w sumarycznej zawartości n-alkanów; <sup>4</sup> $\frac{\Sigma n-C_{23}}{n-C_{31}}$  = procentowa zawartość stężeń n-alkanów w przedziale od n-C<sub>19</sub> do n-C<sub>24</sub> w sumarycznej zawartości n-alkanów; <sup>5</sup> $\frac{n-C_{23}}{n-C_{31}}$  = stosunek zawartości dwóch n-alkanów n-C<sub>23</sub> i n-C<sub>31</sub>; <sup>6</sup>Pr/Ph = pristan/fitan; <sup>7</sup>Pr/n-C<sub>17</sub> = pristan/n-heptadekan; <sup>8</sup>Ph/n-C<sub>18</sub> = fitan/n-oktadekan; <sup>9</sup>125/(125 + 127 + 164) = 1,2,5-DMN/(1,2,5-DMN + 1,2,7-DMN + 1,6,4-DMN); DMN – dimetyloheptadekan; <sup>10</sup>CPI<sub>1318</sub> = 0,5[(C<sub>23</sub> + C<sub>27</sub> + C<sub>29</sub> + C<sub>31</sub> + C<sub>33</sub>)/

brunatnych z tej kopalni), rimuen, dwa izomery dihydrorimueny, rimuan, abietan, izopimarane, pimarane, norizopimarane i norpimarane. Niektóre próbki zawierały również jeden lub dwa nienasycone diterpenoidy o niezidentyfikowanej strukturze, być może o strukturze fichtelitu z jednym wiązaniem podwójnym (widmo masowe na rys. 6.11), oraz zdegradowane diterpeny o masie cząsteczkowej 248 (rys. 6.17). Kuparane, aromatyczna pochodna α-cedranu, występował w większości próbek, choć w zróżnicowanych ilościach, np. próbka T13 zawiera-

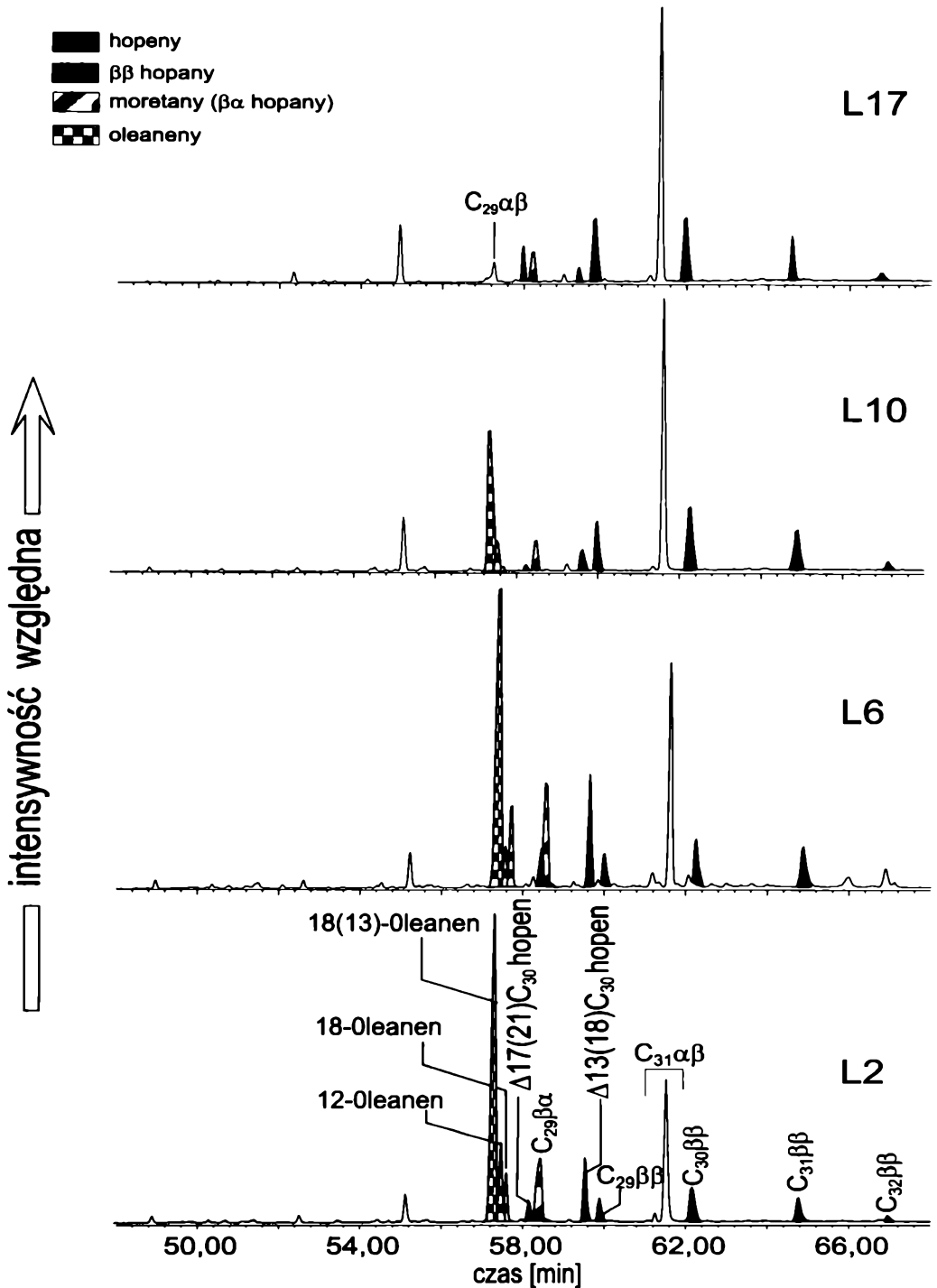
## środowiska depozycji węgla brunatnych pochodzących z kopalni „Lubstów”

$125/(125 + 127 + 164)^9$	$CPI_{ket}^{10}$	EOP <sup>11</sup>	$\Sigma kw(5-19)/\Sigma kw(20-33)^{12}$	$\Sigma kw(5-10)^{13}$	$\Sigma kw(11-22)^{14}$	$\Sigma kw(23-33)^{15}$	$Pr = O/C_{31} ket^{16}$
górnny							
0,17	4,2	3,5	1,3	40,0	19,6	40,50	0,60
0,16	5,2	3,5	2,1	49,0	20,3	30,70	0,52
0,20	5,6	5,5	2,2	50,7	19,3	30,10	0,58
0,20	5,5	6,8	2,1	48,9	19,6	31,50	0,34
0,34	5,0	23,1	0,9	36,9	12,0	51,10	0,32
0,32	4,5	23,1	0,9	36,9	12,0	51,10	0,48
0,37	4,5	27,5	0,8	30,0	15,1	54,90	0,25
0,27	4,7	31,7	0,4	22,7	8,45	68,80	0,30
0,20	4,6	3,6	1,2	34,5	21,1	44,50	0,26
0,25	5,7	0,3	1,4	12,5	49,1	38,50	0,50
0,66	0,0	0,3	1,4	12,5	49,1	38,50	–
0,52	4,5	5,0	0,5	19,7	12,4	67,80	0,12
0,62	0,0	3,5	1,0	23,6	27,7	48,70	–
dolny							
0,63	5,1	11,3	0,7	24,5	18,2	57,20	0,14
0,55	4,6	12,5	2,1	24,2	45,9	29,90	0,16
0,64	6,0	8,9	0,7	20,4	19,3	60,30	0,08
0,62	5,9	11,4	0,4	14,0	15,4	70,70	0,15
–	0,0	4,5	0,8	24,7	20,0	55,30	–
0,77	5,6	14,3	5,1	22,1	62,7	15,20	0,07
0,49	6,3	13,8	2,2	24,4	46,1	29,50	0,08
0,51	4,7	7,0	26,0	78,1	18,4	3,51	0,11
0,62	5,4	14,3	5,1	22,1	62,7	15,20	0,16

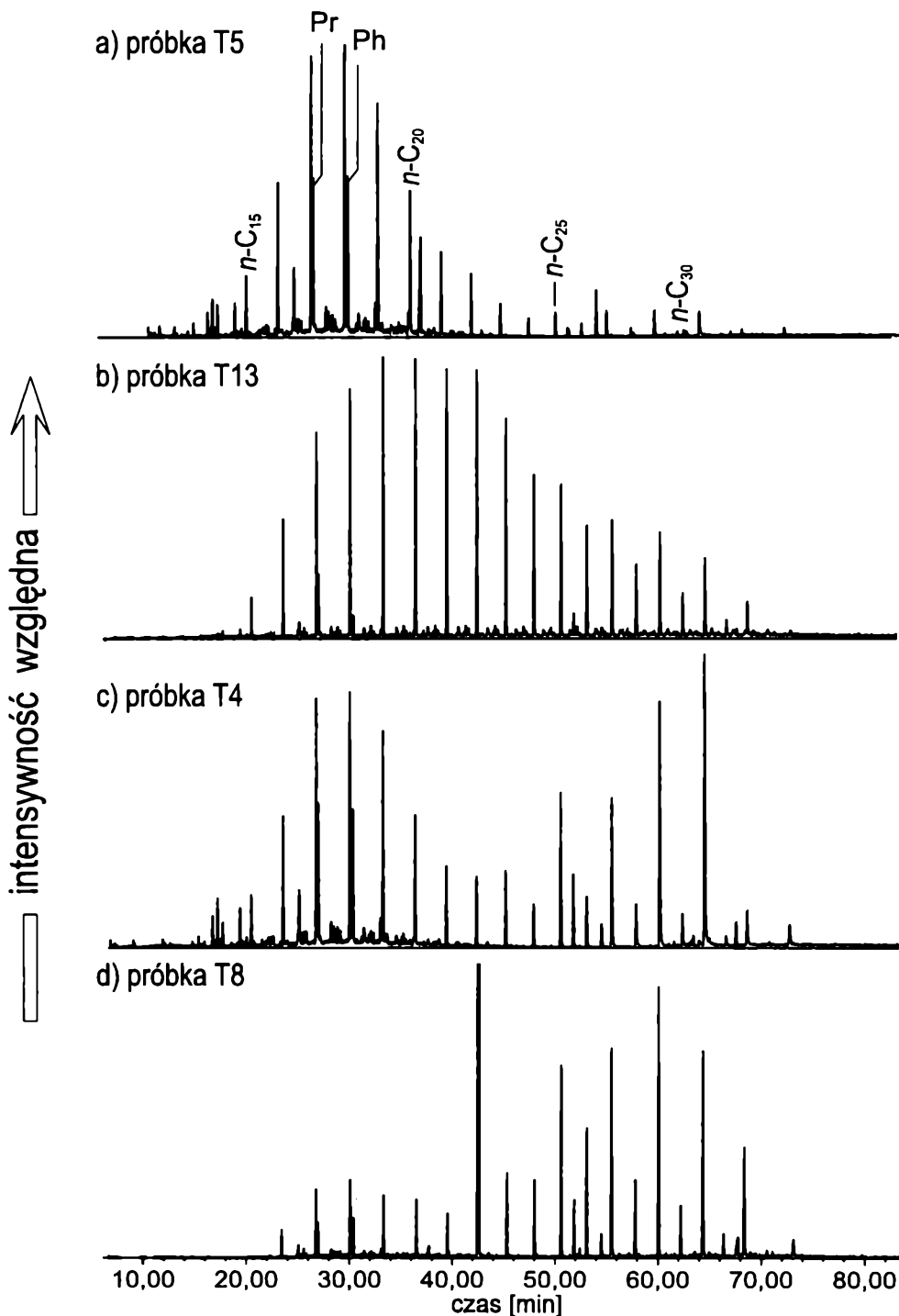
$[C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}] + [C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}]/[C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}]$ ; <sup>11</sup>EOP =  $0,5[\Sigma(22-30) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla} + \Sigma(24-32) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla}]/\Sigma(23-31) \text{ kwasy tłuszczowe o nieparzystej liczbie atomów węgla}$ ; <sup>12</sup> $\Sigma kw(5-19)/\Sigma kw(20-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{19})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{20}-C_{33})$ ; <sup>13</sup> $\Sigma kw(5-10) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{10})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33})$  100%; <sup>14</sup> $\Sigma kw(11-22) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{11}-C_{22})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33})$  100%; <sup>15</sup> $\Sigma kw(23-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{23}-C_{33})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33})$  100%; <sup>16</sup>Pr = O/C<sub>31</sub>, ket = pristanon/keton metyloowo-*n*-hentriakontanowy.

ła go szczególnie dużo, a próbki T6, T7, T9, T11 i T17 były pozbawione tego związku.

W dystrybucji triterpenów pentacyklicznych, jak w przypadku pozostałych kopalni, dominuje hopan C<sub>31</sub>αβ22S. Związek ten w wielu próbkach jest widoczny na całkowitym chromatogramie jonowym (TIC). Hopany C<sub>29</sub>-C<sub>31</sub>ββ są dobrze widoczne na wszystkich chromatogramach jonowych, przewyższając stężeniami hopany αβ i moretany (βα). Stosunkowo bogata była dystrybucja oleanenów,



Rys. 6.14. Dystrybucja hopenów, hopenów, moretanów oraz oleanenów w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Lubstów” (Zagłębie Konińskie);  $m/z = 191$



Rys. 6.15. Rodzaje dystrybucji *n*-alkanów występujące w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Turów”;  $m/z = 71$ ; Pr – pristan, Ph – fitan

**Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geochemicznych źródła/śro**

Próbka	$\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{23}-C_{32})}$ <sup>1</sup>	$\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}$ <sup>2</sup> [%]	$\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}$ <sup>3</sup> [%]	$\frac{\Sigma n-C_{25}}{n-C_{31}}$ <sup>4</sup> [%]	$\frac{n-C_{23}}{n-C_{31}}$ <sup>5</sup>	Pr/Ph <sup>6</sup>	Pr/n-C <sub>17</sub> <sup>7</sup>	Ph/n-C <sub>18</sub> <sup>8</sup>
Pokład								
T1	0,2	50,5	38,0	11,5	2,67	1,1	0,5	0,5
T2	1,9	20,0	19,9	60,1	0,28	1,0	0,6	0,6
T3	0,3	49,0	31,1	19,9	0,67	1,4	0,7	0,7
T4	0,9	30,9	25,7	43,4	0,26	1,1	0,6	0,5
T5	0,2	52,8	37,3	9,9	1,40	1,0	0,5	0,5
T6	0,1	68,8	27,7	3,5	3,00	1,2	1,3	1,0
T7	0,1	51,8	40,0	8,1	1,13	1,1	0,5	0,5
T8	2,3	8,6	29,3	62,2	0,41	1,2	0,8	0,8
T9	0,6	21,9	47,4	30,7	1,50	1,7	0,9	0,4
Pokład drugi,								
T10	0,7	29,7	37,5	32,8	0,79	1,2	0,9	0,9
T11	2,5	13,1	20,2	66,7	0,20	0,8	0,7	0,7
T12	0,2	10,3	78,7	11,0	3,38	0,1	0,8	0,8
T13	0,6	21,8	52,3	25,9	2,88	3,1	0,3	0,1
T14	0,6	39,3	29,8	30,9	0,75	1,1	0,7	0,7
T15	0,1	56,8	34,0	9,2	2,67	1,1	0,5	0,6
T16	0,3	45,0	38,0	17,0	1,08	1,0	0,6	0,6
T17	0,6	53,5	9,9	36,6	0,16	2,3	0,8	0,5
T18	0,1	56,8	40,3	2,9	6,00	1,0	0,5	0,5
T19	1,0	33,8	22,4	43,8	0,47	1,1	0,5	0,5
T20	1,5	13,5	31,9	54,6	0,33	0,8	0,8	0,8
T21	0,2	39,4	50,0	10,6	3,40	1,0	0,7	0,6
T22	1,0	41,0	11,9	47,1	0,25	2,0	0,9	0,6
T23	0,1	68,1	28,4	3,5	3,00	1,0	0,5	0,6
T24	2,3	11,6	31,7	56,7	0,85	1,5	0,7	0,6
T25	3,8	10,2	16,1	73,7	0,22	1,0	0,7	0,8
Pokład drugi,								
T26	2,2	12,9	30,7	56,4	0,87	1,6	0,7	0,5
T27	2,2	9,0	40,7	50,3	1,86	1,0	0,5	0,5
T28	1,6	16,2	30,0	53,8	0,46	0,9	0,5	0,5
T29	2,2	9,4	39,3	51,3	1,86	1,0	0,5	0,5
T30	0,3	52,4	24,2	23,4	0,30	0,9	0,5	0,6
T31	5,4	6,9	22,7	70,4	2,29	0,6	0,7	0,9

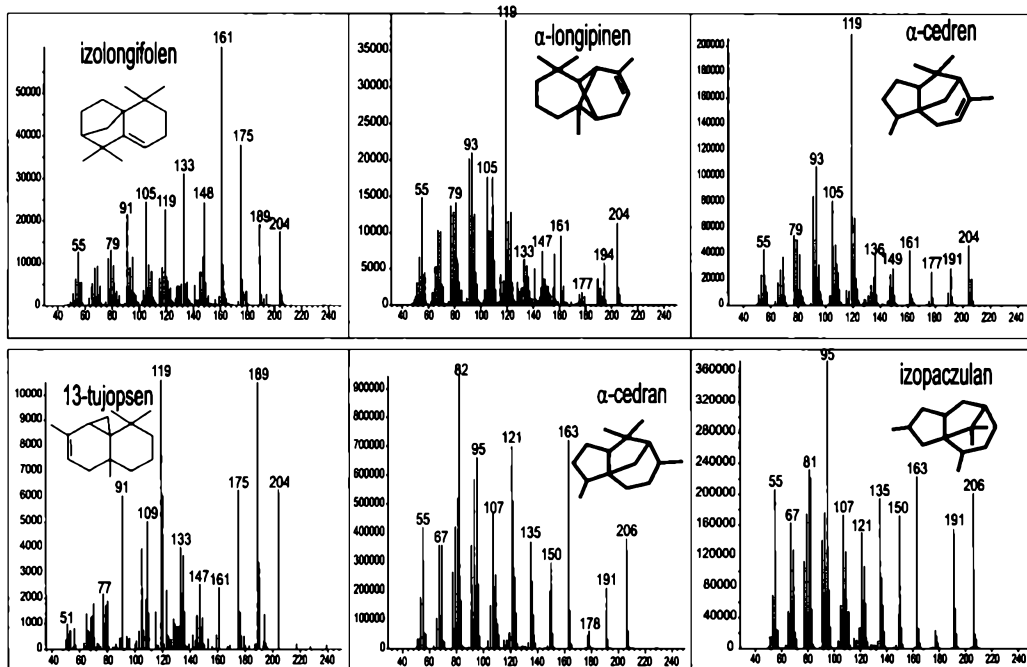
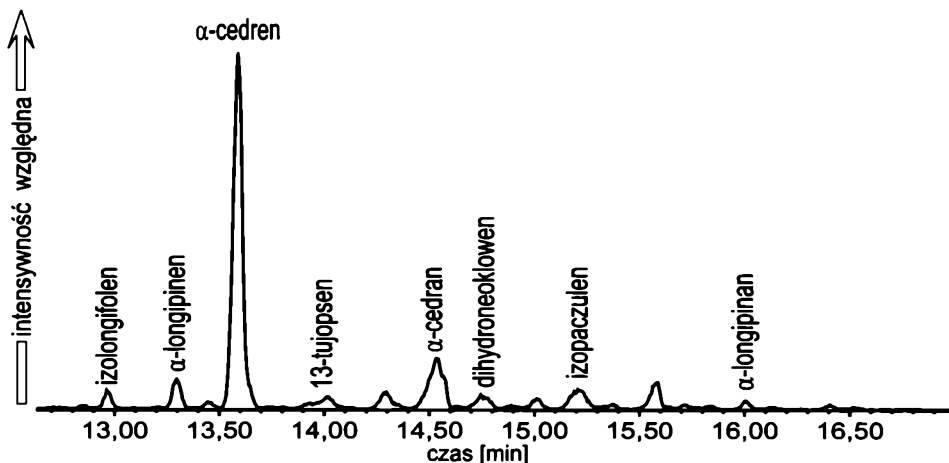
Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup>  $\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{23}-C_{32})}$  = suma n-alkanów C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>/suma n-alkanów C<sub>23</sub>-C<sub>32</sub>; <sup>2</sup>  $\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}$  = procentowa zawartość stężeń n-alkanów w przedziale od n-C<sub>13</sub> do n-C<sub>18</sub> w sumarycznej zawartości n-alkanów; <sup>3</sup>  $\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}$  = procentowa zawartość stężeń n-alkanów w przedziale od n-C<sub>19</sub> do n-C<sub>24</sub> w sumarycznej zawartości n-alkanów; <sup>4</sup>  $\frac{\Sigma n-C_{25}}{n-C_{31}}$  = procentowa zawartość stężeń n-alkanów w przedziale od n-C<sub>19</sub> do n-C<sub>24</sub> w sumarycznej zawartości n-alkanów; <sup>5</sup>  $\frac{n-C_{23}}{n-C_{31}}$  = stosunek zawartości dwóch n-alkanów n-C<sub>23</sub> i n-C<sub>31</sub>; <sup>6</sup> Pr/Ph = pristan/fitan; <sup>7</sup> Pr/n-C<sub>17</sub> = pristan/n-heptadekan; <sup>8</sup> Ph/n-C<sub>18</sub> = fitan/n-oktadekan; <sup>9</sup> 125/(125 + 127 + 164) = 1,2,5-DMN/(1,2,5-DMN + 1,2,7-DMN + 1,6,4-DMN); DMN – dimetylnaftalen; <sup>10</sup> CPI<sub>13-14</sub> = 0,5[(C<sub>23</sub> + C<sub>27</sub> + C<sub>29</sub> + C<sub>31</sub> + C<sub>33</sub>)/

## dowiska depozycji węgla brunatnych pochodzących z kopalni „Turów”

$125/(125 + 127 + 164)^9$	$CPI_{ket}^{10}$	$EOP^{11}$	$\frac{\Sigma kw(5-19)}{\Sigma kw(20-33)}^{12}$	$\Sigma kw(5-10)^{13}$	$\Sigma kw(11-22)^{14}$	$\Sigma kw(23-33)^{15}$	$Pr = O/C_{31} ket^{16}$
<b>pierwszy</b>							
0,71	–	5,6	0,49	4,4	30,5	65,1	–
0,50	–	6,2	1,43	13,0	48,3	38,7	–
0,48	–	4,5	3,47	12,8	66,0	21,2	–
0,55	–	4,9	1,63	15,8	48,3	35,9	–
0,54	–	6,3	0,65	24,4	16,5	59,1	–
0,56	–	6,1	31,30	82,3	15,5	2,2	–
0,55	–	5,1	4,46	51,3	31,6	17,1	–
0,55	3,4	6,3	0,30	4,4	20,3	75,3	1,1
–	5,2	5,3	0,94	19,5	31,0	49,5	0,3
<b>ława dolna</b>							
0,28	–	5,6	5,35	47,5	37,9	14,6	–
0,42	4,0	5,1	5,23	30,0	55,8	14,2	1,0
0,35	–	5,8	1,88	25,0	30,4	37,5	–
0,63	–	6,1	0,73	21,2	23,0	55,8	–
0,47	–	5,5	0,83	10,3	36,7	53,0	–
0,19	–	5,2	1,74	28,1	37,2	34,7	–
0,54	–	5,4	5,48	48,9	36,9	14,2	–
0,25	–	6,0	0,26	6,8	16,6	76,6	–
0,45	2,1	6,3	3,11	24,6	52,5	22,9	0,1
0,79	3,9	4,3	1,40	27,5	32,3	40,2	0,6
0,37	3,2	6,2	0,94	13,5	36,8	49,7	3,3
0,65	–	9,1	1,51	19,6	42,4	38,0	–
0,47	4,9	4,9	1,12	35,9	18,3	45,8	0,4
0,45	–	6,4	2,12	31,3	39,9	28,8	–
0,60	–	5,7	0,58	8,0	35,5	60,5	–
0,66	–	5,8	0,28	3,9	20,0	76,1	–
<b>ława górna</b>							
0,55	5,9	5,7	0,58	6,0	32,9	61,1	0,1
0,48	–	10,0	0,38	8,2	21,0	70,8	–
0,65	5,4	7,5	0,86	8,6	39,7	51,7	0,3
0,48	–	10,0	0,38	10,7	20,5	68,8	–
0,51	–	5,7	4,43	23,6	59,5	16,9	–
0,59	6,2	9,3	0,18	2,1	14,8	83,1	0,1

$[C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}] + [C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}]/[C_{25} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}]$ ; <sup>11</sup> EOP =  $0,5[\Sigma(22-30) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla} + \Sigma(24-32) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla}]/\Sigma(23-31) \text{ kwasy tłuszczowe o nieparzystej liczbie atomów węgla}$ ; <sup>12</sup>  $\Sigma kw(5-19)/\Sigma kw(20-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_7-C_{19})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{20}-C_{33})$ ; <sup>13</sup>  $\Sigma kw(5-10) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{10})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33}) 100\%$ ; <sup>14</sup>  $\Sigma kw(11-22) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{11}-C_{22})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33}) 100\%$ ; <sup>15</sup>  $\Sigma kw(23-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{23}-C_{33})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33}) 100\%$ ; <sup>16</sup> Pr = O/C<sub>31</sub>, ket = pristanon/keton metylovo-*n*-hentriakontanowy.



Rys. 6.16. Seskwiterpenoidy w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Turów” (próbka T19, pokład drugi, ława dolna);  $m/z = 119$

obejmująca nawet od 4 do 5 różnych związków (np. w próbkach T2 i T3), choć najczęściej identyfikowanymi izomerami były 12-oleanen i 13(18)-oleanen. Próbki T11 i T2 zawierały również noroleaneny (rys. 6.17).





# Zagłębie Lubuskie

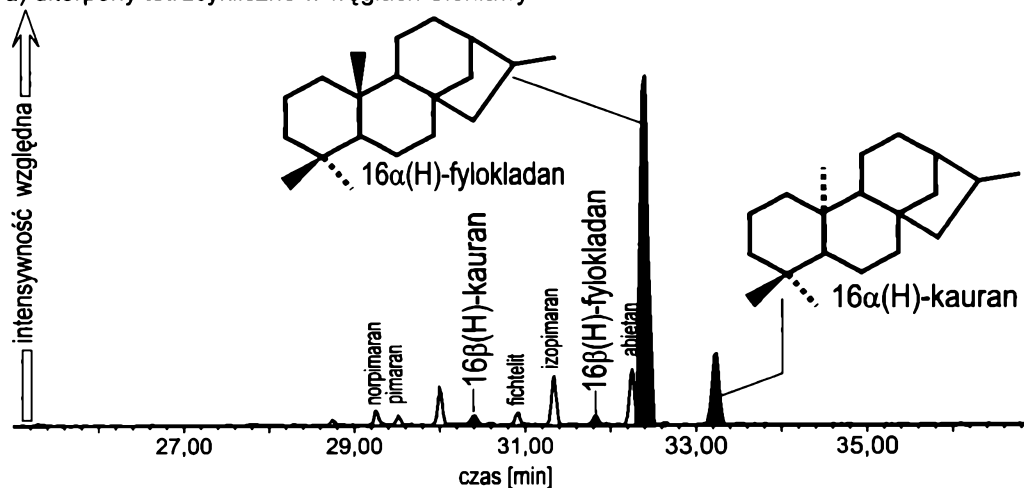
## Kopalnia „Sieniawa”

We frakcjach alifatycznych ekstraktów węgli brunatnych z tej kopalni dominują *n*-alkany o 14–35 atomach węgla w cząsteczce, zwykle o bimodalnej dystrybucji, przy wartościach  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$  wynoszących od 0,4 do 11,3 (tabela 6.18). Jedynie próbka S1 wykazywała dystrybucję monomodalną z dominacją *n*-alkanów o krótkich łańcuchach węglowych (*n*-C<sub>14</sub>-*n*-C<sub>20</sub>). Przeciętne wartości CPI mieszczą się w przedziale 4,0–5,0 (nieco wyższym niż w przypadku węgla brunatnych z kopalni „Turów”, ale niższym niż w przypadku węgla brunatnych z Zagłębia Konińskiego) (tabela 6.14). Jedynie próbka S9 wykazuje wyższą wartość CPI (7,3). Poniżej typowych wartości plasują się CPI dla próbek S1 (1,9) i S12 (2,9).

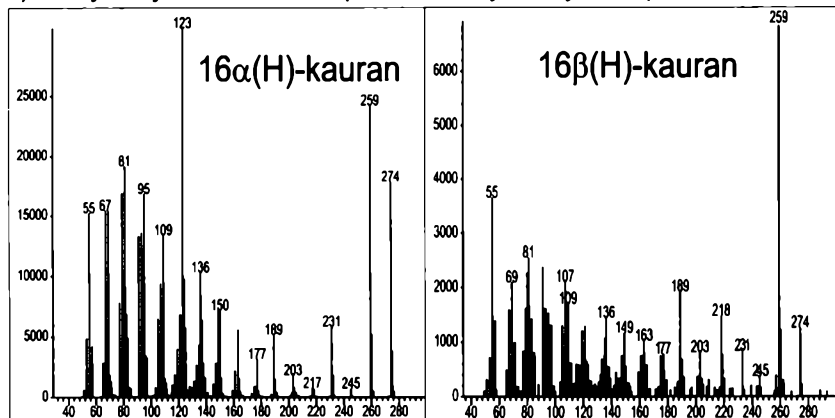
Pośród diterpenoidów 16 $\alpha$ (H)-fylokladan i izopimarane wyróżniają się wysokimi stężeniami. Inne diterpenoidy, rimuen, pimarane, abietane, fichtelit i norpimarane wykazywały znacznie niższe stężenia. Norditerpeny stwierdzono w ekstraktach węgla brunatnych S1, S6 i S7. 16 $\alpha$ (H)-Kaurane występował w próbkach S9 i S12 (rys. 6.18). Seskwiterpeny były charakterystyczne dla niskich stężeń ekstraktów węgla brunatnych Sieniawy. Próbka S5 zawierała  $\beta$ -paczulen, a w ekstrakcie S8 znaleziono 13-tujopsen i  $\alpha$ -cedran. Kuparane jest praktycznie nieobecny. Do-decyłowe pochodne benzenu pojawiły się w próbkach: S1, S7, S10 i S11.

Dystrybucja triterpenów pentacyklicznych w ekstraktach węgla brunatnych kopalni „Sieniawa” przypomina dystrybucję opisaną dla węgla brunatnych z kopalni „Turów”, z typowymi cechami materii organicznej o niskim stopniu przeobrażenia. Dominują hopany  $\beta\beta$  oraz homohopane C<sub>31</sub> $\alpha\beta$ 22R. Oleaneny, głównie 12-oleanen, występują we wszystkich ekstraktach, chociaż w zróżnicowanych stężeniach. Jedynie próbka S12 zawiera ich bardzo niewiele.

a) diterpeny tetracykliczne w węglach Sieniawy



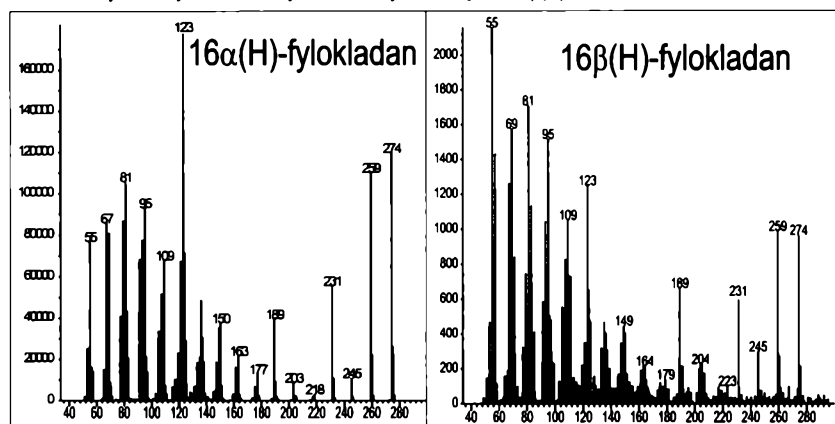
b) identyfikacja izomerów diterpenów tetracyklicznych na podstawie widm



dla kauranów  
ilorazy intensywności  
jonów masowych  
wynoszą:  
 $259/274 > 1,2$   
 $231/259 < 0,35$

iloraz intensywności jonów masowych 259/274 jest niższy dla 16α(H)-kauranu

iloraz intensywności jonów masowych 231/259 jest niższy dla 16β(H)-kauranu



dla fylokładanów  
ilorazy intensywności  
jonów masowych  
wynoszą:  
 $259/274 < 1,2$   
 $231/259 > 0,5$

ilorazy intensywności jonów masowych 259/274 i 231/274 są niższe dla 16α(H)fylokładanu

**Rys. 6.18.** Dystrybucja diterpenów tetracyklicznych w ekstraktach węgla brunatnych z Sieniawy ( $m/z = 123$ , próbka S4): różnicowanie diastereomerów fylokładanu i kauranu na podstawie ich widm masowych (za: Noble i in. 1985)

## Zagłębie Bełchatowskie

### Bełchatów

Dystrybucja *n*-alkanów w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” jest zróżnicowana, a związki te występują w zakresie *n*-alkanów o 14–35 atomach węgla w cząsteczce. Dystrybucję bimodalną o podobnych zawartościach związków o długich i krótkich łańcuchach alifatycznych wykazują próbki: B9, B13, B15, B16, B19 oraz B21. Znaczną przewagę *n*-alkanów o krótszych łańcuchach węglo-

Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geochemicznych źródła/środo

Próbka	$\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{23}-C_{32})}^1$	$\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}^2$ [%]	$\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}^3$ [%]	$\frac{\Sigma n-C_{25}}{n-C_{35}}^4$ [%]	$\frac{n-C_{23}}{n-C_{31}}^5$	Pr/Ph <sup>6</sup>	Pr/n-C <sub>17</sub> <sup>7</sup>	Ph/n-C <sub>18</sub> <sup>8</sup>
S1	0,6	37,2	45,1	17,7	2,67	1,7	1,0	0,6
S2	11,0	4,4	17,8	77,8	0,15	0,3	0,6	0,6
S3	0,4	37,5	44,9	17,6	0,81	1,0	0,5	0,5
S4	2,1	20,4	30,4	49,2	0,60	1,3	0,7	0,5
S5	2,1	21,7	54,1	24,2	0,82	0,8	0,7	0,7
S6	2,8	15,2	31,6	53,2	0,22	1,0	0,7	0,6
S7	4,7	6,8	34,5	58,7	0,20	0,9	0,8	0,6
S8	0,5	40,5	35,3	24,2	0,48	1,0	0,7	0,6
S9	19,0	2,0	20,7	77,3	0,08	0,7	0,6	0,6
S10	0,8	41,0	26,0	33,0	0,30	1,1	0,6	0,6
S11	1,6	24,1	24,1	51,8	0,11	0,8	0,7	0,7
S12	7,0	5,7	23,1	71,2	0,51	0,9	0,6	0,6
S13	2,1	21,7	54,1	24,2	0,82	0,8	0,7	0,7
S14	0,3	52,1	33,8	14,1	0,36	1,0	0,5	0,5

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup>  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{32})$  = suma *n*-alkanów C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>/suma *n*-alkanów C<sub>23</sub>-C<sub>32</sub>; <sup>2</sup>  $\Sigma n-C_{13}/n-C_{18}$  = procentowa zawartość stężeń *n*-alkanów w przedziale od *n*-C<sub>13</sub> do *n*-C<sub>18</sub> w sumarycznej zawartości *n*-alkanów; <sup>3</sup>  $\Sigma n-C_{19}/n-C_{24}$  = procentowa zawartość stężeń *n*-alkanów w przedziale od *n*-C<sub>19</sub> do *n*-C<sub>24</sub> w sumarycznej zawartości *n*-alkanów; <sup>4</sup>  $\Sigma n-C_{25}/n-C_{35}$  = procentowa zawartość stężeń *n*-alkanów w przedziale od *n*-C<sub>25</sub> do *n*-C<sub>35</sub> w sumarycznej zawartości *n*-alkanów; <sup>5</sup>  $n-C_{23}/n-C_{31}$  = stosunek zawartości dwóch *n*-alkanów *n*-C<sub>23</sub> i *n*-C<sub>31</sub>; <sup>6</sup> Pr/Ph = pristan/fitan; <sup>7</sup> Pr/n-C<sub>17</sub> = pristan/*n*-heptadekan; <sup>8</sup> Ph/n-C<sub>18</sub> = fitan/*n*-oktadekan; <sup>9</sup> 125/(125 + 127 + 164) = 1,2,5-DMN/(1,2,5-DMN + 1,2,7-DMN + 1,6,4-DMN); DMN – dimetylnaftalen; <sup>10</sup> CPI<sub>kar</sub> = 0,5 [(C<sub>25</sub> + C<sub>27</sub> + C<sub>29</sub> + C<sub>31</sub> + C<sub>33</sub>)/

wych (dystrybucja monomodalna) stwierdzono w próbkach: B2, B4, B12, B17 i B18. Bimodalna dystrybucja z przewagą *n*-alkanów o krótszych łańcuchach pojawiła się w próbkach: B1, B7, B8, B19 i B16. Jednak nawet próbki o stosunkowo wysokich zawartościach *n*-alkanów o dłuższych łańcuchach (22–35 atomów węgla) wykazują niskie wartości wskaźnika  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{35})$  w przedziale od 0,1 do 1,3 w porównaniu z poprzednio opisanymi węglami brunatnymi, szczególnie zaś węglami brunatnymi z kopalni „Lubstów” (tabela 6.19). W przypadku wielu próbek obserwowano bardzo niskie stężenia długołańcuchowych *n*-alkanów od C<sub>22</sub>, co może wskazywać na udział torfowców (*Sphagnum*) w pierwotnej materii osadzonej w środowisku depozycji (Pancost i in. 2002). Wartości CPI również są stosunkowo niskie i wynoszą od 1,6 do 4,0, przy typowych wartościach około 2,5.

Ekstrakty węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” są ubogie w diterpeny w porównaniu z węglami brunatnymi innych kopalń. Zazwyczaj w dystrybucji tych związków dominuje 16 $\alpha$ (H)-fylokładan, któremu towarzyszy jeden lub dwa inne diterpeny, np.: izopimaran, pimaran i/lub fichtelit. W próbce B5 oprócz 16 $\alpha$ (H)-fylokładanu stwierdzono także *ent*-beyeran oraz 16 $\alpha$ (H)-kauran, a w próbce B3 i B6, oprócz wymienionych związków, również nienasycone pochodne kauranu: kauren-16 i kau-

## wiska depozycji węgla brunatnych pochodzących z kopalni „Sieniawa”

$125/(125 + 127 + 164)^9$	$CPI_{ket}^{10}$	EOP <sup>11</sup>	$\Sigma kw(5-19)/\Sigma kw(20-33)^{12}$	$\Sigma kw(5-10)^{13}$	$\Sigma kw(11-22)^{14}$	$\Sigma kw(23-33)^{15}$	$Pr = O/C_{31} ket^{16}$
0,54	–	13,0	0,68	11,7	31,8	56,5	–
0,43	2,2	2,5	0,26	2,8	19,8	76,4	0,01
0,42	2,5	2,9	0,53	20,8	16,4	62,8	0,08
0,59	0,0	8,2	1,57	31,2	34,9	32,9	–
0,57	3,3	8,2	1,57	31,2	34,9	32,9	0,90
0,54	4,6	8,6	0,40	8,7	22,7	68,6	0,72
0,60	–	3,3	0,95	24,1	25,7	50,2	–
0,57	2,2	3,1	0,42	19,5	11,0	69,5	0,12
0,74	5,9	8,4	0,65	20,4	19,3	60,3	0,22
0,51	–	8,2	1,57	38,2	34,8	27,0	–
0,49	6,0	7,1	0,46	27,3	4,8	67,9	0,21
0,54	4,2	4,3	1,13	15,9	41,5	42,6	0,40
0,60	3,3	9,5	2,70	41,5	33,5	23,0	0,40
0,66	4,8	5,3	2,36	39,9	32,2	27,9	0,39

$[C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}] + [C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}]/[C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}]$ ; <sup>11</sup> EOP =  $0,5[\Sigma(22-30) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla} + \Sigma(24-32) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla}]/\Sigma(23-31) \text{ kwasy tłuszczowe o nieparzystej liczbie atomów węgla}$ ; <sup>12</sup>  $\Sigma kw(5-19)/\Sigma kw(20-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{19})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{20}-C_{33})$ ; <sup>13</sup>  $\Sigma kw(5-10) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{10})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33}) 100\%$ ; <sup>14</sup>  $\Sigma kw(11-22) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{11}-C_{22})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33}) 100\%$ ; <sup>15</sup>  $\Sigma kw(23-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{23}-C_{33})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33}) 100\%$ ; <sup>16</sup> Pr = O/C<sub>31</sub>, ket = pristanon/keton metyloowo-*n*-hentriakontanowy.

ren-15 (rys. 6.11). Stężenia *ent*-beyeranu były zawsze bardzo niskie w badanych ekstraktach, stąd niska jakość widma przedstawionego na rys. 6.11.

Ogólnie dystrybucja triterpenów pentacyklicznych jest podobna do opisanej dla innych kopalń; wykazuje cechy typowe dla nisko przeobrażonej materii organicznej – znaczna dominacja hohanu C<sub>31</sub>αβ, obecność serii hohanów o konfiguracji ββ oraz hopenów.

### 6.4.2. Frakcje związków o średniej polarności (frakcje aromatyczne)

Cechą charakterystyczną wszystkich frakcji związków o średniej polarności wyodrębnionych z ekstraktów węgla brunatnych jest znaczna zawartość związków funkcyjnych, głównie tlenowych, oraz związków nienasyconych o 2–3 wiązaniach podwójnych w stosunku do zawartości węglowodorów aromatycznych. Z pewnymi wyjątkami, jak reten i simonelit, większość węglowodorów aromatycznych o 3–5 pierścieniach aromatycznych (np.: fenantren, naftalen, piren), powszechnie występujących w wysokich stężeniach w ekstraktach węgla o wyższym stopniu uwę-

**Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geochemicznych źródła/**

Próbka	$\frac{\Sigma(C_{12}-C_{22})}{\Sigma(C_{23}-C_{32})}$ <sup>1</sup>	$\frac{\Sigma n-C_{13}}{n-C_{18}}$ <sup>2</sup> [%]	$\frac{\Sigma n-C_{19}}{n-C_{24}}$ <sup>3</sup> [%]	$\frac{\Sigma n-C_{25}}{n-C_{35}}$ <sup>4</sup> [%]	$\frac{n-C_{23}}{n-C_{31}}$ <sup>5</sup>	Pr/Ph <sup>6</sup>	Pr/n-C <sub>17</sub> <sup>7</sup>	Ph/n-C <sub>18</sub> <sup>8</sup>
B1	0,4	39,6	38,3	22,1	2,00	0,9	0,7	0,6
B2	55,0	45,1	42,6	12,3	4,25	0,9	0,5	0,5
B3	3,2	15,6	19,5	64,9	2,44	1,5	0,6	0,5
B4	0,1	47,0	46,9	6,1	7,00	1,1	0,5	0,5
B5	0,1	41,2	52,1	6,7	36,00	0,9	0,6	0,5
B6	1,4	31,3	18,5	50,2	2,67	1,4	0,6	0,5
B7	0,4	17,6	62,3	20,1	4,00	0,3	0,6	0,6
B8	0,2	44,0	39,1	16,9	2,00	0,9	0,8	0,8
B9	0,3	42,2	38,4	19,6	1,67	0,9	0,9	0,9
B10	1,7	28,0	24,6	47,4	6,80	1,9	0,7	0,5
B11	0,2	62,6	24,9	12,5	4,00	0,9	0,6	0,5
B12	0,2	44,6	45,3	10,1	6,50	0,9	0,6	0,6
B13	1,3	27,9	25,9	46,2	7,57	1,3	0,4	0,4
B14	0,2	43,6	45,3	11,1	6,25	0,9	0,6	0,6
B15	0,5	34,4	35,0	30,6	3,00	0,9	0,6	0,7
B16	0,2	41,8	45,1	13,1	3,33	0,8	0,4	0,5
B17	0,1	35,5	61,3	3,2	32,00	0,8	0,8	0,7
B18	0,1	48,8	45,6	5,6	10,00	0,9	0,5	0,5
B19	0,7	21,6	46,4	32,0	8,50	0,7	0,5	0,6
B20	0,1	61,9	32,0	6,1	1,40	1,6	0,4	0,4
B21	0,7	23,7	42,2	34,1	1,38	1,0	0,4	0,6

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup> $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{32})$  = suma *n*-alkanów C<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>/suma *n*-alkanów C<sub>23</sub>-C<sub>32</sub>; <sup>2</sup> $\Sigma n-C_{13}-n-C_{18}$  = procentowa zawartość stężeń *n*-alkanów w przedziale od *n*-C<sub>13</sub> do *n*-C<sub>18</sub> w sumarycznej zawartości *n*-alkanów; <sup>3</sup> $\Sigma n-C_{19}-n-C_{24}$  = procentowa zawartość stężeń *n*-alkanów w przedziale od *n*-C<sub>19</sub> do *n*-C<sub>24</sub> w sumarycznej zawartości *n*-alkanów; <sup>4</sup> $\Sigma n-C_{25}-n-C_{35}$  = procentowa zawartość stężeń *n*-alkanów w przedziale od *n*-C<sub>25</sub> do *n*-C<sub>35</sub> w sumarycznej zawartości *n*-alkanów; <sup>5</sup> $n-C_{23}/n-C_{31}$  = stosunek zawartości dwóch *n*-alkanów *n*-C<sub>23</sub> i *n*-C<sub>31</sub>; <sup>6</sup>Pr/Ph = pristan/fitan; <sup>7</sup>Pr/*n*-C<sub>17</sub> = pristan/*n*-heptadekan; <sup>8</sup>Ph/*n*-C<sub>18</sub> = fitan/*n*-oktadekan; <sup>9</sup>125/(125 + 127 + 164) = 1,2,5-DMN/(1,2,5-DMN + 1,2,7-DMN + 1,6,4-DMN); DMN – dimetylnaftalen; <sup>10</sup>CPI<sub>ker</sub> = 0,5{[C<sub>28</sub> + C<sub>27</sub> + C<sub>29</sub> + C<sub>31</sub> + C<sub>33</sub>]/

glenia, w ekstraktach badanych węgli brunatnych pojawia się jedynie w niewielkich stężeniach. Ogólna dystrybucja związków tej grupy jest bardzo zmienna, zależnie do źródła biologicznego badanych węgli brunatnych i różnic w stopniu przeobrażenia pomiędzy węglami brunatnymi z poszczególnych kopalń (rys. 6.19a i b).

Stwierdzono obecność takich grup związków o średniej polarności w ekstraktach węgli brunatnych, jak:

- alifatyczne pochodne benzenu o zróżnicowanej długości łańcucha alifatycznego;
- bifenyli i jego pochodne alifatyczne;
- węglowodory aromatyczne o 2–5 pierścieniach skondensowanych w cząsteczce, takie jak: naftalen, fenantren, fluoren, fluoranten, piren, chryzen, trifeny-

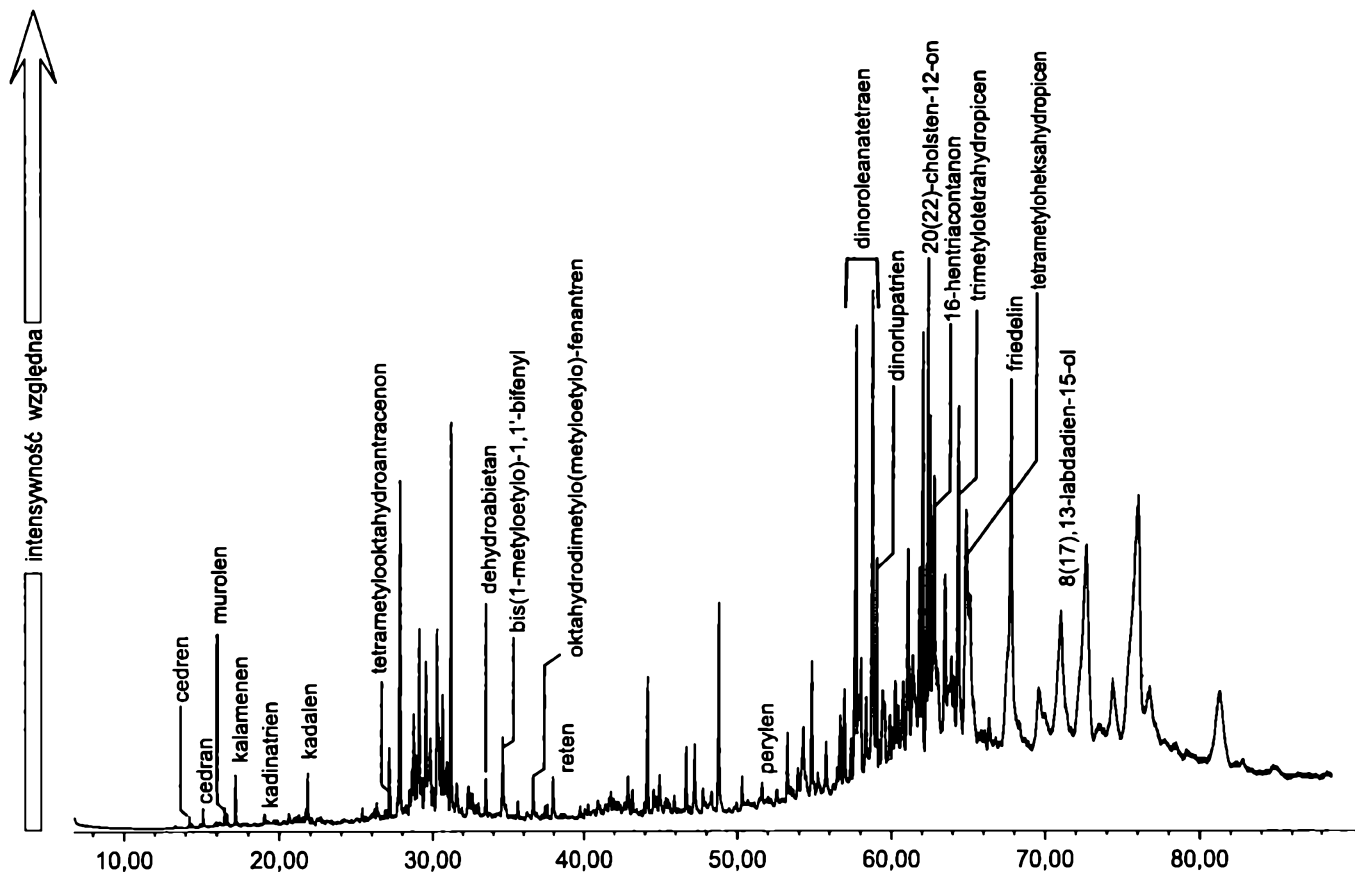
## środowiska depozycji węgla brunatnych pochodzących z kopalni „Belchatów”

$125/(125 + 127 + 164)^9$	$CPI_{ket}^{10}$	$EOP^{11}$	$\frac{\Sigma kw(5-19)}{\Sigma kw(20-33)}^{12}$	$\Sigma kw(5-10)^{13}$	$\Sigma kw(11-22)^{14}$	$\Sigma kw(23-33)^{15}$	$Pr = O/C_{11} ket^{16}$
0,61	3,6	4,34	0,97	16,4	35,8	48,00	0,77
0,52	3,7	4,09	4,09	0,7	18,8	26,30	0,74
0,49	–	11,80	0,51	49,3	20,0	30,50	–
0,55	3,5	5,14	1,52	43,1	18,1	38,90	1,03
0,47	–	9,43	9,05	67,3	23,2	9,57	–
0,49	–	5,41	10,60	71,3	20,5	8,16	–
–	3,4	3,63	2,69	29,2	45,5	25,50	0,50
0,52	3,8	3,80	2,51	27,1	48,2	24,70	1,49
0,44	3,0	4,17	4,02	69,2	11,7	19,10	1,31
0,54	–	9,52	2,55	48,9	23,7	27,40	–
0,48	–	5,25	1,75	35,0	29,2	35,80	–
0,50	–	5,90	7,14	53,7	35,0	11,40	–
0,48	4,7	6,12	1,78	20,1	48,1	31,80	0,72
0,48	4,3	6,46	1,50	18,4	26,0	55,60	1,04
0,48	4,5	6,46	1,05	30,6	23,0	46,50	1,04
0,57	–	4,63	1,63	13,6	50,1	36,30	–
0,48	–	6,00	5,93	31,5	54,8	13,00	–
0,48	–	3,56	0,24	9,46	11,0	79,60	–
0,50	2,8	7,04	3,91	40,4	42,6	16,60	0,11
0,56	4,7	11,80	2,25	49,3	20,0	30,50	–
–	4,7	5,64	0,65	15,1	25,6	59,30	0,26

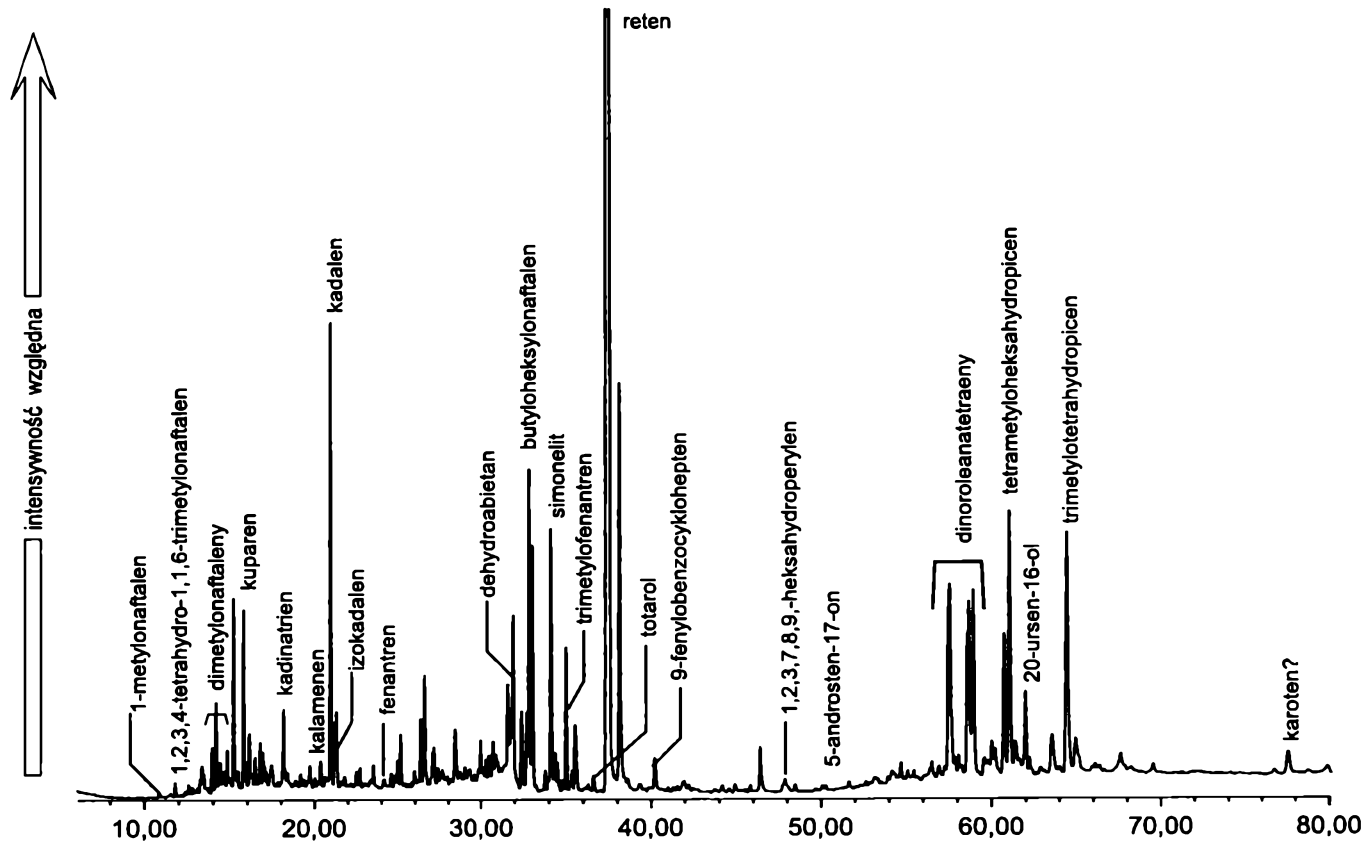
$[C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}] + [C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}]/[C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}]$ ; <sup>11</sup>  $EOP = 0,5[\Sigma(22-30) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla} + \Sigma(24-32) \text{ kwasy tłuszczowe o parzystej liczbie atomów węgla}]/\Sigma(23-31) \text{ kwasy tłuszczowe o nieparzystej liczbie atomów węgla}$ ; <sup>12</sup>  $\Sigma kw(5-19)/\Sigma kw(20-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{19})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{20}-C_{33})$ ; <sup>13</sup>  $\Sigma kw(5-10) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{10})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33})$  100%; <sup>14</sup>  $\Sigma kw(11-22) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{11}-C_{22})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33})$  100%; <sup>15</sup>  $\Sigma kw(23-33) = \Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_{23}-C_{33})/\Sigma \text{ kwasy tłuszczowe } (C_5-C_{33})$  100%; <sup>16</sup>  $Pr = O/C_{11}$ , ket = pristanon/keton metylo-*n*-hentriakontanowy.

len, perylen, benzopireny i benzofluoranteny oraz ich pochodne alifatyczne o 1–4 atomach węgla w podstawniku alifatycznym;

- częściowo uwodornione pochodne węglowodorów aromatycznych o jednym, dwóch lub trzech pierścieniach aromatycznych, takie jak aromatyczne pochodne kadinanu i bikadinanu (kalameneny i kadinatrieny), pochodne abietanu (np. dehydroabietan i simonelit), 1,2,3,4-tetrahydrochryzen lub 4b,5,6,12-tetrahydrochryzen, dihydroacenaftylen czy alifatyczne pochodne tetrahydropicenu (np. 1,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen i 2,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen);
- węglowodory aromatyczne podstawione grupami funkcyjnymi, głównie tlenowymi, np. 9-fluorenon i 9-hydroksyfluorenon;



Rys. 6.19a. Całkowity chromatogram jonowy (TIC) frakcji związków o średniej polarności; odkrywka Kazimierz, próbka K3



Rys. 6.19b. Całkowity chromatogram jonowy (TIC) frakcji związków o średniej polarności; kopalnia „Turów”, próbka T6



- metylowe ketony alifatyczne o różnej długości łańcucha;
- estry metylowe i etylowe kwasów tłuszczowych;
- pochodne ketonowe i hydroksylowe seskwiterpenoidów, np.: kamfora, borneol, 1,8-cineol i pulegon oraz produkty ich aromatyzacji, jak kuparen powstający w osadach z  $\alpha$ -cedrenu;
- ketonowe i hydroksylowe pochodne diterpenoidów, np.: feruginol, sugiol, tatarolon, abieta-8,11,13-trien-7-on, kwas dehydroabietanowy i jego ester metylowy;
- nienasycone pochodne oleananu i ursanu o 1–4 wiązaniach podwójnych, np.: 12-oleanen, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-oleanatetraen i 24,25-dinor-1,3,5(10),12-ursatetraen;
- ketonowe i hydroksylowe pochodne oleanenów i ursenów, np.: friedelin (D:A-friedooleana-3-on), 3-lupanon, D:C-friedooleana-7,9(11)-dien-3-ol, 20-ursen-16-ol, 3-ketours-12-en,  $\beta$ -amyryna, allobetulon;
- nienasycone pochodne steranów o 1–2 wiązaniach podwójnych, np. 3,5-stigmatandien;
- ketonowe i hydroksylowe steroidy, np.: 4-stigmasten-3-on, 3-stigmastanol,  $\beta$ -sitosterol, 7-stigmastanon, 3-metoksy-4-stigmasten; ze względu na przewagę materii biogenicznej roślin naczyniowych w materiale węglotwórczym w próbkach dominowały pochodne sitosterolu;
- pochodne fenolu pochodzące z rozkładu ligniny, np.: wanilina i jej pochodne alifatyczne, kwas benzoesowy, kumarynowy i benzyłowy, oraz alifatyczne pochodne pirokatecholu, które występowały jedynie w niektórych próbkach;
- heterocykliczne związki tlenu, przede wszystkim pochodne furanu, w tym benzofuran i dibenzofuran oraz ich alifatyczne pochodne o 1–3 atomach węgla w podstawniku alifatycznym i pochodne hydroksylowe, a także pochodne metylowe furanonu, np. 5,5-dimetylo-2(5)-furanon;
- karotenoidy oraz ich produkty przemiany diagenetycznej, np.  $\alpha$ - tokoferol;
- heterocykliczne związki siarki, jak pochodne tiofenu i benzotiazol;
- heterocykliczne związki azotu, raczej nieliczne, takie jak benzotiazol, chinolina i jej alifatyczne pochodne, np. 8-metylochinolina oraz pochodne akrydyny i karbazolu o skondensowanych pierścieniach aromatycznych, np. dibenzoakrydyna, dibenzokarbazol.

Tak długa lista grup związków funkcyjnych, węglowodorów aromatycznych oraz związków heterocyklicznych świadczy o stosunkowo niskim stopniu przeobrażenia materii organicznej badanych miękkich węgli brunatnych. Ich struktury zamieszczono w aneksie II.

Obliczono wartości wybranych wskaźników opartych na węglowodorach aromatycznych zaczerpniętych z literatury geochemicznej (tabela 3.2) oraz zaproponowanych nowych parametrów, których wzory i opis przedstawia tabela 6.13. Ich wartości dla węgla brunatnych z poszczególnych kopalń zamieszczono w tabelach 6.20–6.25.

## Zagłębie Konińskie

### Odkrywka Kazimierz

Grupa związków o stosunkowo niskich masach cząsteczkowych występujących we frakcjach o średniej polarności obejmuje alifatyczne pochodne benzenu, naftalenu, bifenyłu oraz pochodne mono- i seskwiterpenoidów podstawione grupami funkcyjnymi, głównie tlenowymi.

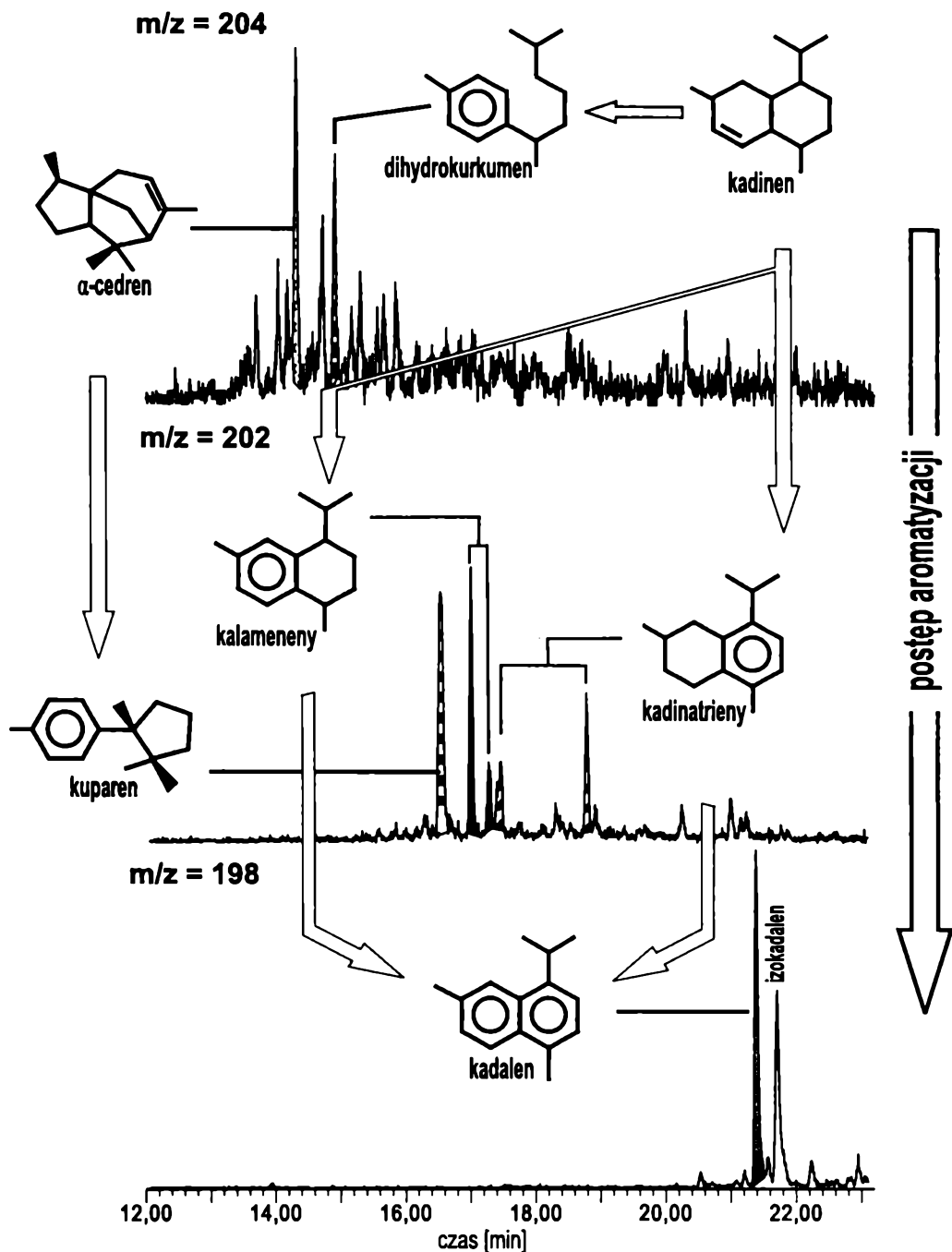
Alifatyczne pochodne bifenyłu, tj. zidentyfikowane 2-metylo-, 3-metylo- i 4-metylobifenył, występują w ekstraktach w niskich stężeniach, przy czym ich zawartość zmniejsza się ku górze pokładu, co można przypisać zmniejszającemu się stopniowi przeobrażenia. Dimetylobifenyłe znaleziono jedynie w próbkach K2, K8 i K9.

Kadinany, produkty rozpadu biochemicznego polimeru polikadinenu występującego w naturalnych żywicach, przez pośrednie alifatyczne produkty degradacji kadinan i bikadinan tworzą pochodne aromatyczne: dwa izomery 1(10),6,8-kadinatrienu i kalamanenu oraz w pełni zaromatyzowany kadalen (rys. 6.20). Kadalen i jeden z izomerów kalamenenu występują najpowszechniej w ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz, natomiast jedynie w niektórych próbkach pojawia się jeden izomer 1(10),6,8-kadinatrienu. Związek ten zawsze występuje w stężeniach niższych od kalamenenu.

W kilku ekstraktach (np. K4 i K11) zidentyfikowano kuparen, geochemiczną pochodną  $\alpha$ -cedrenu (i  $\alpha$ -cedrolu), związku obecnego w żywicy drzew z rodzin cyprysowatych (*Cupressaceae*) i cyprysnikowatych (*Taxodiaceae*) (rys. 6.20). W próbkach z odkrywki Kazimierz powszechnie występuje kamfora i związki o jej szkielecie cząsteczkowym (borneol, octan izobornylu).

Alifatyczne pochodne naftalenu występują w przedziale od naftalenu do alkilonaftalenów o pięciu atomach węgla w podstawnikach alifatycznych ( $C_5$ -naftaleny), jednak w porównaniu ze związkami funkcyjnymi ich stężenia są raczej niskie (z wyjątkiem kadalenu), co wpływa na jakość analizowanych chromatogramów jonowych. Niektóre z badanych węgla brunatnych, prawdopodobnie poddane wymywaniu wodą, nie zawierają tych związków lub zawierają jedynie pochodne naftalenu o dłuższych podstawnikach alkilowych, np. w próbce K12, co uniemożliwiło obliczenie wartości wielu wskaźników stopnia przeobrażenia (tabela 6.20). Innym wskaźnikiem wymywania wodą może być stopniowy wzrost stężenia od metylonaftalenów do  $C_5$ -naftalenów w tych ekstraktach, podczas gdy w próbkach niezmiennych stężenia maleją wraz ze wzrostem liczby podstawników alifatycznych.

Zidentyfikowano alifatyczne pochodne fenantrenu w przedziale od fenantrenu do  $C_4$ -fenantrenu. Najwyższe stężenia wykazują w tej grupie związków fenantren i reten, przy czym ogólnie stwierdza się wzrost stężeń pochodnych fenantrenu wraz z głębokością. Z uwagi na wyższe masy cząsteczkowe i słabszą roz-



Rys. 6.20. Dystrybucja pochodnych polikadinenu oraz  $\alpha$ -cedrolu w ekstraktach węgla brunatnych odkrywki Kazimierz

puszczalność w wodzie od pochodnych naftalenu można uznać, że wpływ wymywania wodą jest słabszy w przypadku tej grupy związków.

W ekstraktach węgla brunatnych K9 i K20 zidentyfikowano, oprócz pik fenantrenu, także pik antracenu oraz pik 2-metyloantracenu. Antracen, podobnie jak inne węglowodory aromatyczne o pierścieniach benzenu skondensowanych linowo, tworzy się w procesach niepełnego spalania i pirolizy materii organicznej. Na tej podstawie można założyć istnienie wpływu pożarów na materiał pierwotny tych węgla brunatnych.

Inne wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne stwierdzone w ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz to: acetofenon, dihydroacetofenon, piren, chryzen, benzo(b+k)fluoranten, benzo(a)piren i perylen (dystrybucje zaprezentowano poniżej dla węgla z kopalni „Bełchatów”, rys. 6.28). Perylen (najwyższe stężenia w grupie pięciopierścieniowych WWA), benzo(a)piren, benzo(b+k)fluoranten i chryzen występują jedynie w ekstraktach węgla brunatnych ze spągowej części pokładu kopalni, natomiast piren znaleziono również w próbkach pobranych wyżej. W ekstraktach próbek stropowych stwierdzono jedynie obecność naftalenu i fenantrenu. Taki typ dystrybucji WWA wskazuje na postępującą aromatyzację materii organicznej węgla brunatnych w profilu kopalni. Z wyjątkiem metylopirenów obecnych w próbkach dolnego pokładu, nie zidentyfikowano innych alifatycznych pochodnych wyższych WWA.

W ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz potwierdzono obecność następujących funkcyjnych i aromatycznych związków genetycznie związanych z diterpenoidami: feruginol i jego eter metylowy, sugiol, kwas dehydroabietanowy, hinokion, totarolon, totarol, 8,11,13-abietatrien-7-on, octan 6,8,11,13-podokarpitetraen-12-olu, ester metylowy kwasu dehydroabietanowego, 12-metoksy-19-nor-4,8,11,13-podokarpitetraen-7-on, 12-metoksy-8,11,13-podokarpitetraen-16-al, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-oktahydro-4b,8-dimetylo-2-izopropylfenantren, kwas 1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydro-6-hydroksyfenantrenokarboksylowy (podokarpowy), 15-sandarakopimaren-6,8-diol, 18-norabietan-8,11,13-trien-3-on, dehydroabietan, 1,2,3,4-tetrahydroreten, simonelit i reten (aneks II). Ogólnie w ekstraktach węgla ksylicowych i ksyloedetytowych zawsze występuje większa liczba związków tej grupy. Feruginol i reten to związki, które w ekstraktach występują zazwyczaj w najwyższych stężeniach. Jedynie w ekstraktach zwierzęcych i kruchych ksylicach feruginol nie pojawiał się lub występował w niewielkich ilościach. Można przypuszczać, że warunki utleniające nie sprzyjają jego zachowaniu w osadach. Jest to również charakterystyczne dla węgla brunatnych pochodzących z pozostałych badanych kopalń.

W ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz zidentyfikowano znaczne ilości funkcyjnych i nienasyconych pochodnych ursanu, oleananu i lupanu, występujących przede wszystkim w węglach detrytowych, detroksylicowych i ksyloedetytowych. Wśród nich znalazły się:  $\beta$ -amyryna (12-oleanen-3-ol), friedelin (D:A-friedooleana-3-on), tarakseron, tarakserol, kwas 5-metylo-11-okso-25-nor-9,12-oleanadien-29-karboksylowy, octan 29-okso-12,29-cycloolean-12-enylu, 2-oksoallobetulan, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-oleanatetraen,  $\alpha$ -amyryna(12-ursen-

**Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników  
węgli brunatnych pochodzących**

Próbka	CPI <sup>1</sup>	C <sub>31</sub> S/ (S + R) <sup>2</sup>	C <sub>31</sub> ββ/ Σhop <sup>3</sup>	C <sub>30</sub> H/ C <sub>30</sub> αβ <sup>4</sup>	DNR-1 <sup>5</sup>	TNR-1 <sup>6</sup>	MPI-3 <sup>7</sup>	3-MB/ 2-MB <sup>8</sup>	(3- + 4-MB)/ DBF <sup>9</sup>
K1	1,6	3,8	7,2	37,5	2,10	0,60	0,61	1,50	0,39
K2	1,5	1,6	4,1	84,9	1,87	0,61	0,86	2,17	0,42
K3	6,3	2,5	4,4	78,6	1,24	0,53	0,80	–	–
K4	8,0	2,1	4,9	83,6	1,36	0,69	0,80	2,42	0,76
K5	7,1	1,0	4,0	88,9	1,57	0,80	0,88	2,00	0,51
K6	4,4	1,6	3,0	91,3	1,97	0,62	0,52	3,00	0,46
K7	4,7	3,1	5,9	73,3	1,93	0,72	0,79	1,08	0,42
K8	5,5	2,3	2,8	83,9	1,94	0,96	0,79	2,86	0,41
K9	5,2	1,5	3,5	66,7	1,62	0,91	0,89	2,25	0,34
K10	1,9	2,3	3,3	–	1,10	0,72	–	–	–
K11	3,2	2,1	6,9	79,3	1,18	–	0,63	–	–
K12	5,8	2,1	7,8	90,9	–	0,83	0,65	–	–
K13	3,1	3,1	5,0	56,1	1,42	0,88	0,87	2,60	0,46
K14	7,7	3,6	7,6	83,1	1,17	0,97	0,53	1,45	0,56
K15	3,1	2,7	4,6	44,0	1,08	0,91	0,63	–	–
K16	5,9	5,9	5,6	76,2	1,56	0,74	0,61	3,25	0,44
K17	5,8	2,6	6,3	87,0	1,15	0,95	0,85	0,76	0,46
K18	1,9	2,0	1,0	68,3	1,00	0,95	0,62	–	–
K19	3,8	2,0	4,4	88,1	2,53	0,62	0,97	3,25	0,40
K20	3,8	1,5	3,0	90,0	1,00	0,92	0,79	2,60	0,50
K21	6,0	1,6	9,5	94,2	1,19	0,82	0,96	2,46	0,53
K22	6,2	2,6	6,7	94,5	1,40	0,52	0,76	2,43	0,60
K23	6,9	2,1	5,8	80,8	1,83	0,63	0,88	1,78	0,51
K24	2,7	2,3	10,0	96,7	3,54	0,18	0,71	2,00	0,51

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup> CPI = 0,5[Σ(C<sub>22</sub>-C<sub>33</sub>) nieparzyste] + [Σ(C<sub>21</sub>-C<sub>31</sub>) nieparzyste]/Σ(C<sub>24</sub>-C<sub>32</sub>) parzyste; <sup>2</sup> C<sub>31</sub>S/(S + R) = 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S/(17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S + 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22R); <sup>3</sup> C<sub>31</sub>ββ/Σhop = 17β(H),21β(H)-hopan/(17β(H),21α(H)-hopan + 17α(H),21β(H)-hopan + 17β(H),21β(H)-hopan); <sup>4</sup> C<sub>30</sub>H/C<sub>30</sub>αβ = Δ17(21)C<sub>30</sub>hopen/17α(H),21β(H)-hopan; <sup>5</sup> DNR-1 = (2,6-dimetylnaftalen + 2,7-dimetylnaftalen)/1,5-dimetylnaftalen; <sup>6</sup> TNR-1 = (236-TMN + 137-TMN)/(136-TMN + 146-TMN + 135-TMN); TMN – trimetylnaftalen; <sup>7</sup> MPI-3 = (2-metylofenantren + 3-metylofenantren)/(1-metylofenantren + 9-metylofenantren);

**geochemicznych stopnia przeobrażenia i wpływów wtórnych  
z odkrywki Kazimierz**

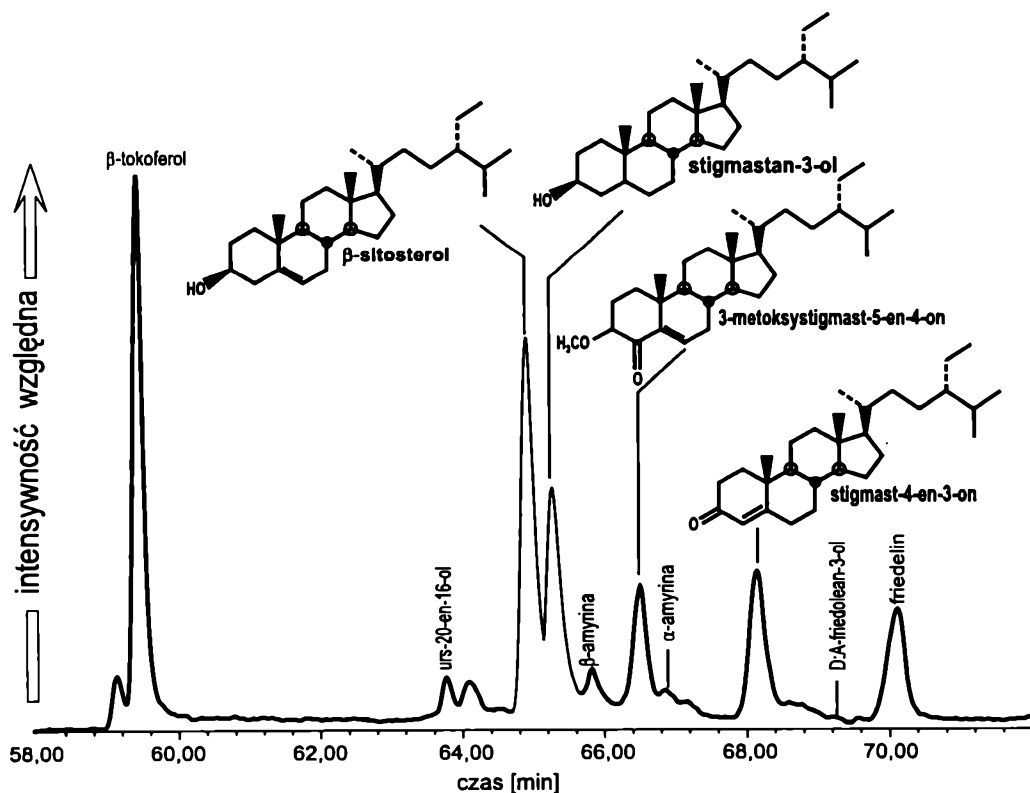
R/(D + S) <sup>10</sup>	EtSH/ (EtSH + + EtOH) <sup>11</sup>	MeSH/ (MeSH + + EtOH) <sup>12</sup>	B/ΣmB <sup>13</sup>	B/ΣmF <sup>14</sup>	ΣC <sub>10</sub> /fenol <sup>15</sup>	N/F <sup>16</sup>	ΣMN/ ΣDMN <sup>17</sup>
5,1	10,8	90,0	0,71	0,24	0,03	0,31	0,52
0,3	13,6	94,3	0,35	0,22	0,01	0,44	0,60
0,9	10,7	78,0	1,10	0,63	0,35	0,03	0,15
0,2	21,1	96,1	0,47	0,24	0,17	0,14	0,60
2,4	18,4	97,1	2,00	0,62	0,04	0,62	0,77
0,9	13,2	88,3	1,33	0,26	0,04	0,20	0,61
0,3	26,6	90,1	0,55	0,22	0,25	0,15	0,62
0,1	10,5	83,2	0,36	0,14	0,08	0,48	0,72
1,4	11,9	86,8	0,70	0,24	0,29	0,04	0,40
27,3	14,3	80,5	1,33	0,51	0,09	0,19	0,64
0,1	14,3	80,5	0,47	0,24	0,09	0,95	0,70
1,5	21,1	96,1	1,33	0,51	0,25	0,01	0,14
0,2	13,0	84,6	0,39	0,16	0,08	0,01	0,23
1,8	13,6	79,7	0,42	0,20	0,30	0,19	0,66
0,3	8,8	86,8	0,89	0,35	0,26	0,01	0,22
0,3	18,3	86,5	0,93	0,53	0,09	0,02	0,28
0,1	8,8	86,8	0,40	0,18	0,00	0,29	0,82
0,9	8,0	81,1	0,45	0,18	0,24	0,18	0,85
0,1	11,5	84,6	0,36	0,16	0,07	0,01	0,33
18,8	15,7	91,7	0,53	0,20	0,29	0,13	0,63
0,1	16,7	87,6	0,44	0,24	0,31	0,18	0,67
3,4	17,4	86,1	0,47	0,24	0,30	0,44	0,62
0,7	12,8	87,6	0,44	0,24	0,35	0,24	0,81
3,0	10,5	83,2	0,89	0,35	0,03	1,26	0,82

\* 3-MB/2-MB = 3-metylobifenyl/2-metylobifenyl; <sup>9</sup>(3- + 4MB)/DBF = (3-metylobifenyl + 4-metylobifenyl)/dibenzofluoranten;  
<sup>10</sup>R/(D + S) = reten/(dehydroabietan + simonelit); <sup>11</sup>EtSH/(EtSH + EtOH) = etanotiol/(etanotiol + etanol); <sup>12</sup>MeSH/(MeSH + EtOH) =  
= metanotiol/(metanotiol + etanol); <sup>13</sup>B/ΣmB = benzen/(toluen + styren + etylobenzen + ksyleny); <sup>14</sup>B/ΣmF = benzen/(fenol + *o*-  
krezol + *m*-krezol + *p*-krezol); <sup>15</sup>ΣC<sub>10</sub>/fenol = (*n*-dekan i *n*-decen-1)/fenol; <sup>16</sup>N/F = naftalen/fenantren; <sup>17</sup>ΣMN/ΣDMN = (1-mety-  
lonaftalen + 2-metylonaftalen)/(suma dimetylonaftalenów).

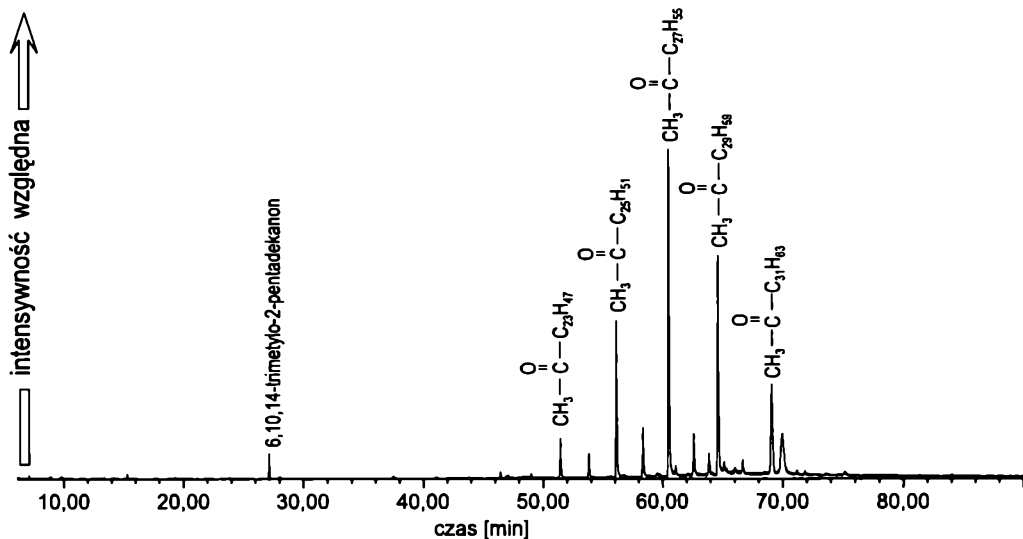
-3-ol), 20-ursen-16-ol, 20-ursen-3,16-diol, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-ursatetraen, 13,27-cykloursan, 3-ketours-12-en, 24-norlupan, 3-lupanon (tylko w K12), 20(29)-lupen-3-on, 20(29)-lupen-3-ol, 24,28-bisnorlupan, A-neolup-3-en oraz 2,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen i 1,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen (aneks III).

Wśród funkcyjnych i nienasyconych pochodnych steroli dominują pochodne stigmastanu ( $C_{29}$ ), co wynika z przeważającego udziału materii wyższych roślin naczyniowych w materii organicznej danych węgli brunatnych (rys. 6.21). Stwierdzono obecność:  $\beta$ -sitosterolu, 4-stigmasten-3-onu, 3,5-stigmastadien-7-onu, 3,5-stigmastadienu, 4,4-dimetylo-7-cholesten-3-onu, 3-stigmastenolu, 3-stigmastanolu, 3-stigmastanonu, 3-metoksy-4-stigmastenu (tylko w K11), a z grupy pochodnych cholestanu – 8(14)-cholestenu.  $\beta$ -Sitosterol i 4-stigmasten-3-on występowały praktycznie we wszystkich próbkach tej kopalni. Mniej rozpowszechnione były 3-stigmastenol i 3-stigmastanol (aneks III). Ponieważ we frakcjach aromatycznych ekstraktów węgla detrytowych dominowały pochodne ursanu, oleananu i lupanu – omówione wcześniej – identyfikacja pochodnych steroli występujących w znacznie mniejszych stężeniach nastęrczała trudności w przypadku tych próbek.

Dystrybucja ketonów alifatycznych obejmuje związki od 23 (2-trikozanon) do 35 (2-pentatriakontanon) atomów węgla ( $m/z = 59$ ) (rys. 6.22). Maksimum stę-



Rys. 6.21. Sumaryczny chromatogram jonowy ( $m/z = 412 + 414 + 416$ ) steroli występujących w ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz; widoczne również amyrina i jej niektóre pochodne; próbka K14



Rys. 6.22. Typowa dystrybucja alkilowych ketonów metylowych występujących w ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz (próbka K8);  $m/z = 59$

zenia najczęściej występuje w przypadku 2-nonakozanonu. Do powszechnie występujących ketonów należy 6,10,14-trimetylo-2-pentadekanon (pristanon), ketonowa pochodna fitolowego łańcucha bocznego chlorofilu, zapewne produkt pośredni w reakcji prowadzącej od utworzenia pristanu i fitanu. W ekstraktach kopalni „Kazimierz” 6,10,14-trimetylo-2-pentadekanon występuje w niskich stężeniach. Ketonów alifatycznych nie stwierdzono w próbkach: K1, K5, K10, K23 i K24. Brak tych związków w ekstraktach nie wykazuje odniesienia do litotypu węgla brunatnego – zarówno ksylity zmumifikowane, jak i węgle detrytowe znajdują się w tej grupie próbek. Dystrybucja tych związków we wszystkich ekstraktach wykazuje znaczną przewagę stężeń związków o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, czyli o podstawniku alifatycznym przy grupie ketonowej również o nieparzystej liczbie atomów węgla. Przewaga ta została wyrażona za pomocą Carbon Preference Index, obliczonego dla ketonów zgodnie ze wzorem zaproponowanym przez E.E. B r a y a i E.D. E v a n s a (1961) dla  $n$ -alkanów:

$$CPI_{ket} = 0,5 \left\{ \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{24} + C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32}} + \frac{C_{25} + C_{27} + C_{29} + C_{31} + C_{33}}{C_{26} + C_{28} + C_{30} + C_{32} + C_{34}} \right\}$$

Dla większości węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz wartości  $CPI_{ket}$  mieszczą się w przedziale 5,5–7,5 (tabela 6.14). Najniższą wartość  $CPI_{ket}$  stwierdzono w przypadku węgla brunatnego K6 (3,7), a najwyższą dla K4 (8,0).

Najszerzy przedział produktów rozkładu ligniny, obejmujący wanilinę, apocynę,  $C_4$ -pirokatechol, ester etylowy kwasu wanilinowego, 3-fenoksy-1-propanol, estry etylowy i butylowy kwasu benzoowego oraz alkohol benzylowy, zawierają ekstrakty próbek: K2, K8, K9 i K20. Nieco mniejszą grupę tego typu związków stwierdzono w próbkach K4 (pirokatechol i alkohol benzylowy), K19 (wanilina i 3-fenoksy-1-propanol) oraz K24 (wanilina i alkohol benzylowy).



## Odkrywka Józwin

Skład frakcji o średniej polarności ekstraktów węgli brunatnych z odkrywki Józwin jest podobny do składu próbek z odkrywki Kazimierz.

3-Metylo- i 4-metylobifenyl stwierdzono jedynie w ekstraktach próbek pobranych w części spągowej pokładu; ich stężenia są niskie, podobnie jak w przypadku próbek z odkrywki Kazimierz. Natomiast ekstrakty próbek z odkrywki Józwin zawierają o wiele wyższe stężenia dimetylobifenyli, szczególnie próbki ze spągowej części pokładu. Może to świadczyć o nieco wyższym stopniu przeobrażenia materii organicznej tych węgli brunatnych w porównaniu z węglami brunatnymi z odkrywki Kazimierz.

Aromatyczne pochodne kadinanu, kadalen oraz jeden izomer kalamenenu i 1(10),6,8-kadinatrienu wystąpiły we wszystkich próbkach z odkrywki Józwin, przy czym stężenie kalamanenu było wyższe niż 1(10),6,8-kadinatrienu. Kupa-ren zidentyfikowano jedynie w próbkach J2 i J13, natomiast kamforę – w próbkach J1, J4 i J8. Octan izobornylu (pochodna kamfory) znaleziono w próbce J11.

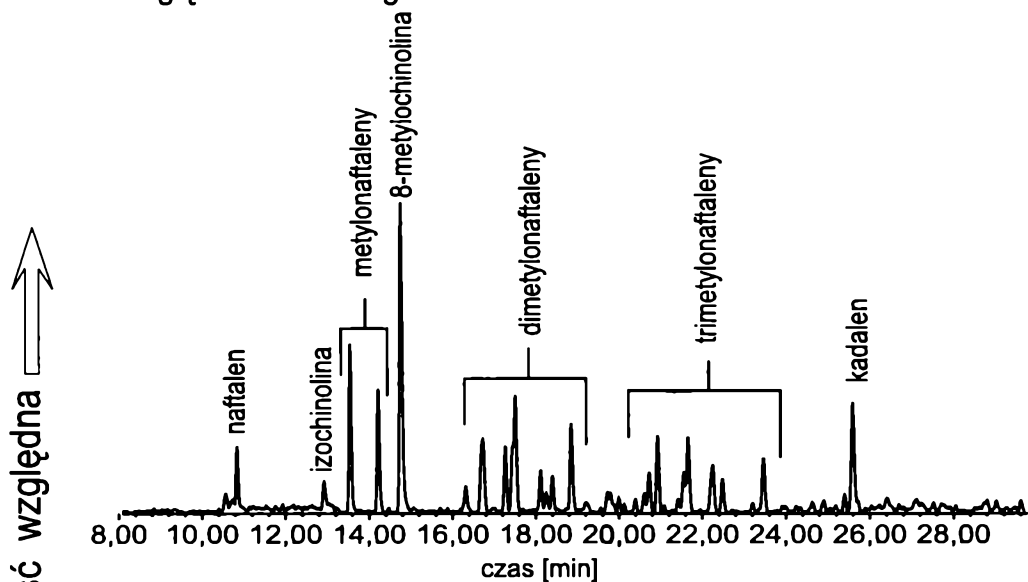
Grupa wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych obejmuje: naftalen, fenantren, antracen, piren, fluoranten, dihydroacenaftylen, chryzen, benzo(a)antracen, benzo(k)fluoranten, benzo(a)fluoranten, benzo(e)piren, benzo(a)piren i perylen. Antracen występował jedynie w próbce J6.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne o wyższych masach cząsteczkowych występowały przede wszystkim w próbkach pobranych w spągowej części pokładu. Idąc ku górze, zanikają najpierw WWA o pięciu pierścieniach skondensowanych, a następnie o czterech pierścieniach. WWA o trzech pierścieniach benzenowych występowały we wszystkich analizowanych próbkach. W porównaniu z węglami brunatnymi z odkrywki Kazimierz dystrybucja WWA jest bogatsza w związki, a same substancje występują w wyższych stężeniach. Nie znaleziono jednak alkilowych pochodnych wyższych WWA w ekstraktach węgli brunatnych z odkrywki Józwin.

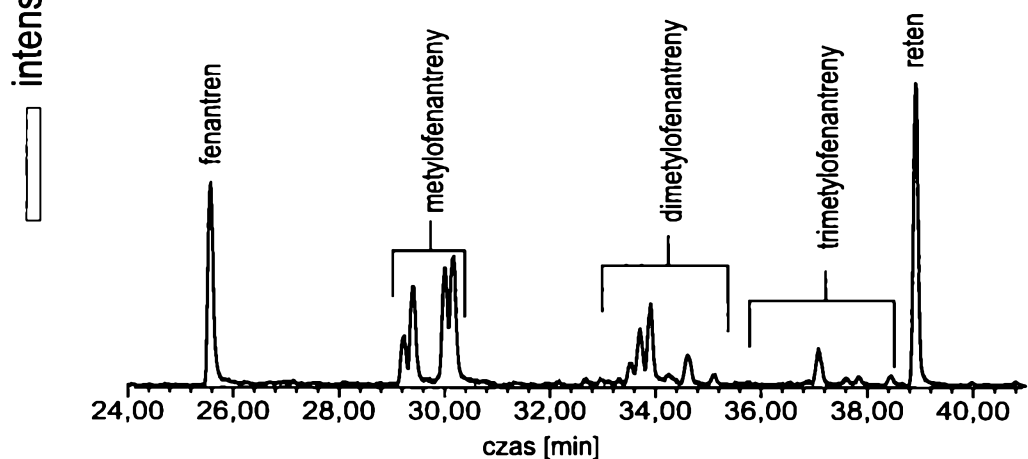
Stwierdzono obecność pochodnych naftalenu i fenantrenu o podstawnikach alkilowych o 1–5 atomach węgla (rys. 6.23a). Zanik części lżejszych alkilonaftalenów lub obniżenie ich stężenia, prawdopodobnie w wyniku wymywania wodą, zaobserwowano w próbkach: J2, J7, J9, J10, J12 i J14, chociaż jedynie w próbce J10 było ono tak znaczące, że mogło utrudnić interpretację wartości wskaźników biomarkerowych (tabela 6.21). Alkilofenantreny (rys. 6.23b), słabiej rozpuszczalne w wodzie, wykazywały mniejsze zmiany; jedynie w próbce J10 stwierdzono niewielkie usunięcie tych związków w wyniku wymywania wodą.

Aromatyczne i funkcyjne pochodne diterpenoidów wykazują dystrybucję podobną do węgli brunatnych z odkrywki Kazimierz, choć na ogół ekstrakty są bogatsze pod względem liczby związków, przeciętnie bowiem dystrybucja obejmowała 9–14 związków (w ekstraktach węgli brunatnych odkrywki Kazimierz – 5–8 związków tej grupy) (rys. 6.24). Z wymienionej wcześniej listy zidentyfikowanych związków jedynie 12-metoksy-8,11,13-podokarpatrien-16-al nie pojawił

a) dystrybucja alkilonaftalenów w ekstraktach węgla Zagłębia Konińskiego



b) dystrybucja alkilofenantrenów w ekstraktach węgla Zagłębia Konińskiego



Rys. 6.23. Dystrybucja alkilowych pochodnych węglowodorów aromatycznych występujących w ekstraktach węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego:

a – sumaryczny chromatogram jonowy alkilonaftalenów;  $m/z = 128 + 142 + 156 + 170$  (próbka J8);

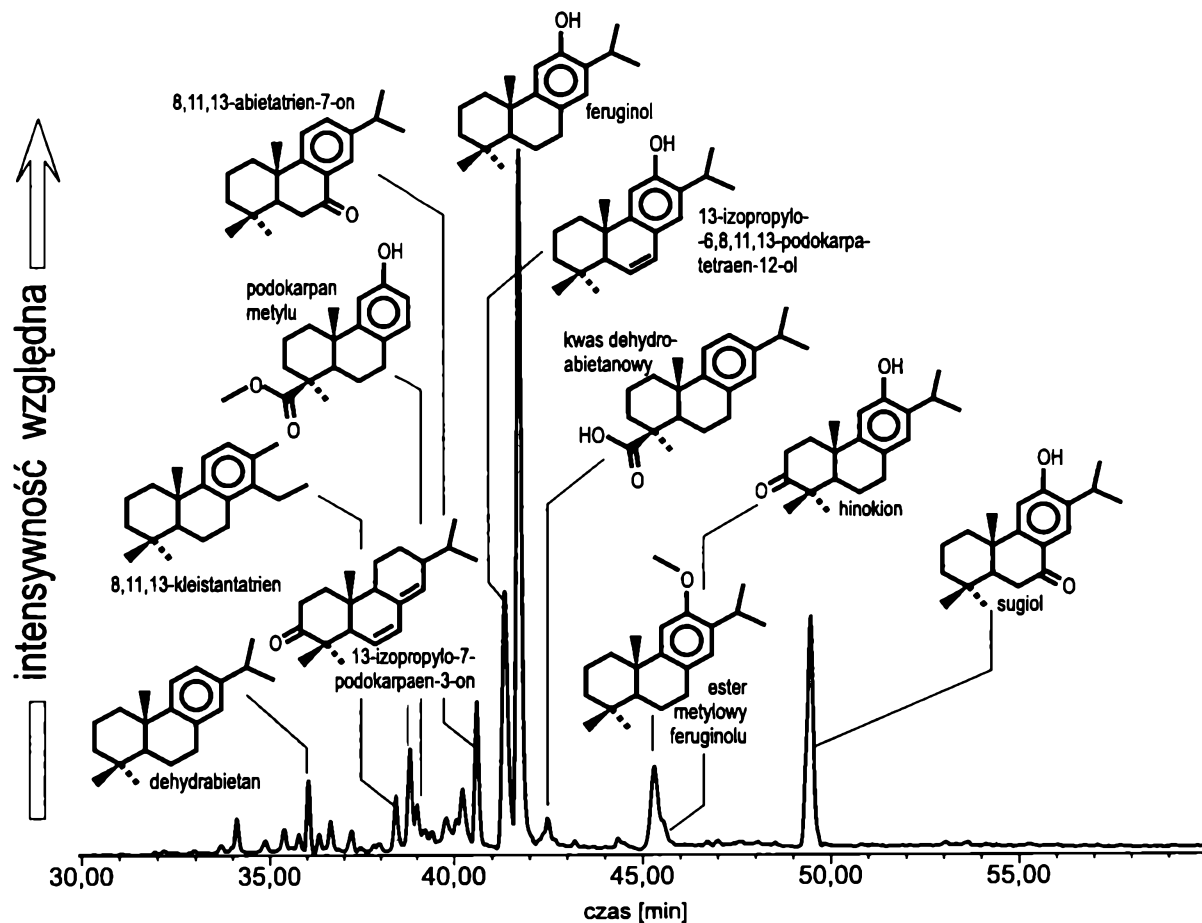
b – sumaryczny chromatogram jonowy alkilofenantrenów;  $m/z = 178 + 192 + 206 + 220$  (próbka L8)

Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geochemicznych stopnia przeobrażenia i wpływów wtórnych węgla brunatnych pochodzących z odkrywki Józwin

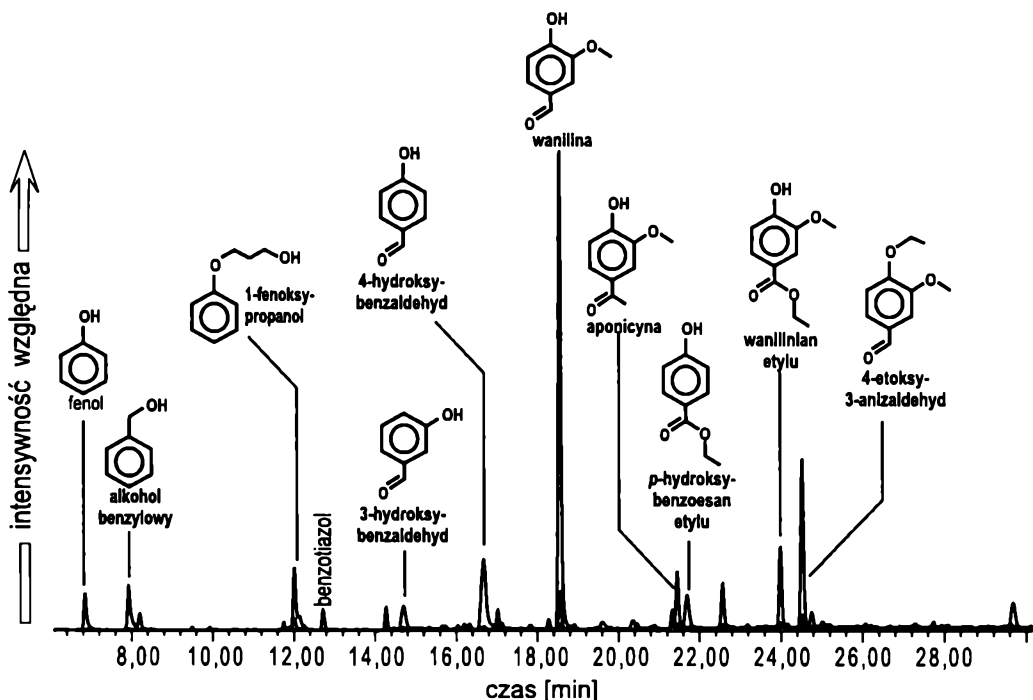
Próbka	CPI <sup>1</sup>	C <sub>31</sub> S/(S + R) <sup>2</sup>	C <sub>31</sub> ββ/Σhop <sup>3</sup>	C <sub>30</sub> H/C <sub>30</sub> αβ <sup>4</sup>	DNR-1 <sup>5</sup>	TNR-1 <sup>6</sup>	MPI-3 <sup>7</sup>	3-MB/2-MB <sup>8</sup>	(3- + 4-MB)/DBF <sup>9</sup>	R/(D + S) <sup>10</sup>	EtSH/(EtSH + EtOH) <sup>11</sup>	MeSH/(MeSH + EtOH) <sup>12</sup>	B/ΣmB <sup>13</sup>	B/ΣmF <sup>14</sup>	ΣC <sub>10</sub> /Fenol <sup>15</sup>	N/F <sup>16</sup>	ΣMN/ΣDMN <sup>17</sup>
J1	8,5	1,9	4,0	89,4	2,51	0,85	0,94	2,13	0,33	0,7	5,3	47,6	0,22	0,12	0,10	0,68	0,67
J2	6,0	2,0	5,8	66,3	2,16	0,91	0,52	1,31	0,52	10,0	4,6	53,6	0,16	0,11	0,13	0,01	0,33
J3	6,6	2,1	3,0	85,4	3,00	0,94	0,96	2,75	0,36	0,2	7,0	80,2	0,41	0,10	0,09	0,02	0,05
J4	5,3	3,5	12,0	73,2	1,67	0,62	0,73	1,91	0,66	3,6	9,1	66,4	0,22	0,14	0,34	0,15	0,41
J5	1,7	2,0	6,7	60,3	1,20	0,56	0,98	2,57	0,59	0,9	5,5	72,1	0,13	0,08	0,41	0,60	0,61
J6	1,8	6,8	9,2	85,7	2,70	0,84	0,96	2,50	0,36	0,2	9,3	86,8	0,49	0,10	0,12	0,41	0,78
J7	6,7	2,7	7,9	74,6	–	0,66	0,76	1,50	0,61	0,4	5,8	63,5	0,14	0,11	0,41	0,02	0,20
J8	7,8	1,8	3,0	65,2	2,40	0,54	0,85	2,13	0,30	0,2	11,0	75,6	0,11	0,06	0,18	0,05	0,72
J9	2,7	3,1	5,4	68,2	0,77	0,78	0,87	3,50	0,51	4,2	9,5	79,2	0,26	0,06	0,89	0,01	0,22
J10	8,7	4,0	8,5	93,8	–	0,49	0,66	2,57	1,18	0,6	7,6	61,9	0,17	0,15	0,47	0,03	0,15
J11	1,8	1,0	5,8	94,4	2,07	0,71	0,69	2,71	0,33	0,4	7,8	71,2	0,22	0,07	0,20	0,42	0,97
J12	7,4	2,6	8,5	96,9	–	0,79	0,61	1,17	0,54	0,8	8,7	72,3	0,17	0,11	0,43	0,05	–
J13	7,3	2,1	9,4	94,8	1,68	0,37	0,77	3,25	0,50	0,1	4,5	72,3	0,19	0,15	0,32	0,03	0,36

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup>CPI = 0,5[Σ(C<sub>23</sub>-C<sub>33</sub>) nieparzyste] + [Σ(C<sub>23</sub>-C<sub>31</sub>) nieparzyste]/Σ(C<sub>24</sub>-C<sub>32</sub>) parzyste; <sup>2</sup>C<sub>31</sub>S/(S + R) = 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S/(17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S + 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22R); <sup>3</sup>C<sub>31</sub>ββ/Σhop = 17β(H),21β(H)-hopan/(17β(H),21α(H)-hopan + 17α(H),21β(H)-hopan + 17β(H),21β(H)-hopan); <sup>4</sup>C<sub>30</sub>H/C<sub>30</sub>αβ = Δ17(21)C<sub>30</sub>hopen/17α(H),21β(H)-hopan; <sup>5</sup>DNR-1 = (2,6-dimetylo-naftalen + 2,7-dimetylo-naftalen)/1,5-dimetylo-naftalen; <sup>6</sup>TNR-1 = (236-TMN + 137-TMN)/(136-TMN + 146-TMN + 135-TMN); TMN – trimetylo-naftalen; <sup>7</sup>MPI-3 = (2-metylofenantren + 3-metylofenantren)/(1-metylofenantren + 9-metylofenantren); <sup>8</sup>3-MB/2-MB = 3-metylobifenyl/2-metylobifenyl; <sup>9</sup>(3- + 4MB)/DBF = (3-metylobifenyl + 4-metylobifenyl)/dibenzofluoranten; <sup>10</sup>R/(D + S) = reten/(dehydroabietan + simonelit); <sup>11</sup>EtSH/(EtSH + EtOH) = etanotiol/(etanotiol + etanol); <sup>12</sup>MeSH/(MeSH + EtOH) = metanotiol/(metanotiol + etanol); <sup>13</sup>B/ΣmB = benzen/(toluen + styren + etylobenzen + ksyleny); <sup>14</sup>B/ΣmF = benzen/(fenol + o-krezol + m-krezol + p-krezol); <sup>15</sup>ΣC<sub>10</sub>/fenol = (n-dekan i n-decen-1)/fenol; <sup>16</sup>N/F = naftalen/fenantren; <sup>17</sup>ΣMN/ΣDMN = (1-metylo-naftalen + 2-metylo-naftalen)/(suma dimetylo-naftalenów).



Rys. 6.24. Sumaryczny chromatogram jonowy przedstawiający dystrybucję częściowo aromatyzowanych oraz funkcyjnych związków diterpenoidowych w ekstraktach węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego (próbka J6);  $m/z = 284 + 286 + 300$



Rys. 6.25. Dystrybucja produktów degradacji ligniny w ekstraktach węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego (próbka J8) na sumarycznym chromatogramie jonowym;  $m/z = 94, + 108 + 121 + 151$

się w ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Józwin, za to stwierdzono występowanie hinokionu (np. w J6). Również dystrybucja pochodnych aromatycznych ursanu, lupanu i oleananu zasadniczo przypomina opisaną wcześniej w przypadku ekstraktów węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz. Stwierdzono występowanie następujących związków:  $\beta$ -amyryna (12-oleanen-3-ol) (tylko w J1), friedelin (D:A-friedooleana-3-on), który podobnie jak w przypadku kopalni „Kazimierz” występował we wszystkich próbkach w najwyższych stężeniach, tarakseron, tarakserol, kwas 5-metylo-11-okso-25-nor-9,12-oleanadien-29-karboksylowy, octan 29-okso-12,29-cycloolean-12-enylu, 2-oksoallobetulan, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-oleana-tetraen,  $\alpha$ -amyryna (12-ursen-3-ol), 20-ursen-16-ol, 20-ursen-3,16-diol, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-ursatetraen, 13,27-cykloursan, 3-ketours-12-en, 24-norlupan, 3-lupanon, 20(29)-lupen-3-on, 20(29)-lupen-3-ol (tylko w J11), A-neolup-3-en oraz obecne we wszystkich próbkach 2,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen i 1,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen.

W grupie pochodnych steroli zidentyfikowano następujące pochodne stigmastanu ( $C_{29}$ ):  $\beta$ -sitosterol, 4-stigmasten-3-on, 3,5-stigmastadien-7-on, 3-stigmastenol, 3-stigmastanol, 3-stigmastanon, 3-metoksy-4-stigmasten, ale także kampestenol.

Dystrybucja ketonów alifatycznych zwykle obejmuje związki liczące od 23 atomów węgla do 35, zatem jest podobna do dystrybucji tych związków w ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz. Związków tych brak jedynie w próbkach J6 i J9. Najniższą wartość  $CPI_{ket}$  stwierdzono w przypadku próbki J13 (4,3),

a najwyższą – dla próbki J7 (9,8). Przeciętna wartość  $CPI_{ket}$  jest bliska 6,0 (tabela 6.15). 6,10,14-Trimetylo-2-pentadekanon (pristanon) zaobserwowano w próbkach: J2, J4, J5, J8, J10 i J11.

W badanych ekstraktach występują naturalne estry metylowe i etylowe kwasów tłuszczowych, jednak estry etylowe w większej liczbie próbek.

Produkty rozkładu lignin drzew iglastych stwierdzono w próbkach: J4, J6, J8 i J11. Obejmowały one jedynie wanilinę, aponicynę i ester etylowy kwasu wanilinowego (rys. 6.25). Natomiast produkty rozkładu lignin traw (alkohol kumarylowy), takie jak 4-hydroksybenzaldehyd i *p*-krezol, zaobserwowano w próbkach J6 i J8, 3-fenoksy-1-propanol – w próbce J8, ester butylowy kwasu benzoowego zaś – w J1 i J2. Najczęściej występował alkohol benzylowy (J1, J4, J5, J6, J8, J10). Z ligniną drzew liściastych związany jest prawdopodobnie 2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd znaleziony w próbce J11 i 2,6-dimetoksy-4-(2-propenylo)fenol – potwierdzony w próbce J6 (rys. 6.25).

## Kopalnia „Lubstów”

Fracje aromatyczne ekstraktów węgla brunatnych z kopalni „Lubstów” zawierają szeroki zakres związków – od bifenyli, alkilonaftalenów, alkilofenantrenów i alkilochryzenów po węglowodory aromatyczne bezpośrednio genetycznie związane ze swymi biologicznymi prekursorami, jak: reten, simonelit, dehydroabietan, powstające w wyniku aromatyzacji kwasu abietanowego lub fylkladenu.

Dystrybucja alkilobifenyli obejmuje metylobifenylo- (2-metylo-, 3-metylo- i 4-metylobifenylo-) oraz dimetylobifenylo-, z których zidentyfikowano 4,4'-, 3,3'- oraz 3,4'-dimetylobifenylo-. Alkilobifenylo- występują we wszystkich próbkach z dolnego pokładu oraz w znacznej części próbek pokładu górnego, chociaż zauważalnie zmniejszają swe stężenie. Dopiero w części stropowej górnego pokładu zanikają całkowicie.

Pochodne kadinanu obejmują kadalen, dihydrokurkumen, dwa izomery kalamenu oraz dwa izomery 1(10),6,8-kadinatrienu występujące w ekstraktach węgla brunatnych dolnego pokładu (rys. 6.20). W próbkach górnego pokładu można zauważyć stopniowy zanik jednego z izomerów tego związku, idąc ku górze profilu, tak że dystrybucja tych związków staje się podobna do opisanej dla węgla brunatnych z odkrywek Kazimierza i Józwin. W stropowej próbce L22 nie stwierdzono obecności aromatycznych pochodnych kadinanu.

Kamforę potwierdzono jedynie w kilku próbkach kopalni „Lubstów” – L1, L7 i L12, borneol w L6 i L4, a octan izobornylu – w L2 i L4.

WWA występujące w dolnym pokładzie obejmowały związki liczące od dwóch do czterech skondensowanych pierścieni aromatycznych w cząsteczce, tj.: naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)antracen i chryzen/trifenylen, przy czym najwyższe stężenie w tej grupie wykazywał fenantren, a najniższe – węglowodory o czterech pierścieniach aromatycznych.

**Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników  
węgli brunatnych pochodzących**

Próbka	CPI <sup>1</sup>	C <sub>31</sub> S/ (S + R) <sup>2</sup>	C <sub>31</sub> ββ/ Σhop <sup>3</sup>	C <sub>30</sub> H/ C <sub>30</sub> αβ <sup>4</sup>	DNR-1 <sup>5</sup>	TNR-1 <sup>6</sup>	MPI-3 <sup>7</sup>	3-MB/ 2-MB <sup>8</sup>	(3- + 4-MB)/ DBF <sup>9</sup>
Pokład									
L1	6,5	3,9	17,3	88,5	1,77	0,88	0,52	0,88	0,23
L2	4,2	3,2	13,2	95,7	1,65	0,85	0,53	1,75	0,29
L3	5,0	3,0	10,1	93,0	1,36	0,81	0,54	1,17	0,23
L4	5,7	3,0	11,8	89,9	1,62	0,87	0,50	2,50	0,27
L5	6,3	3,3	12,4	95,4	1,28	0,80	0,36	2,33	0,26
L6	4,8	2,1	12,1	94,8	1,71	0,92	0,31	2,10	0,37
L7	5,2	2,0	10,7	95,7	1,74	0,66	0,42	1,50	0,40
L8	5,3	1,7	16,2	94,5	1,64	0,58	0,61	3,00	0,43
L9	5,1	1,6	12,3	72,0	1,70	0,72	0,76	2,56	0,47
L10	5,1	2,1	11,0	92,5	1,65	0,60	0,64	3,00	0,39
L11	5,0	2,0	10,5	92,2	1,23	0,67	0,60	2,50	0,47
L12	5,4	2,6	12,7	82,6	–	0,73	0,65	1,54	0,59
L13	5,2	2,1	13,0	91,0	1,57	0,69	0,57	2,17	0,51
Pokład									
L14	2,0	1,6	11,2	89,4	1,57	0,62	0,96	3,71	0,52
L15	2,5	2,5	9,0	–	0,91	0,67	0,66	–	–
L16	5,6	2,6	7,6	85,2	1,89	0,74	0,95	2,60	0,42
L17	4,1	2,1	7,0	83,3	–	0,67	0,69	6,00	0,48
L18	5,6	2,1	7,0	85,2	–	0,65	–	5,50	0,38
L19	4,6	1,0	6,3	78,6	1,25	0,60	1,11	–	–
L20	5,0	1,7	6,2	70,7	1,14	0,51	0,80	6,40	0,39
L21	4,0	–	–	–	1,19	0,55	1,23	6,67	0,42
L22	6,6	1,5	5,5	53,3	2,73	0,62	1,27	8,80	0,44

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup>CPI = 0,5[Σ(C<sub>23</sub>-C<sub>33</sub>) nieparzyste] + [Σ(C<sub>23</sub>-C<sub>31</sub>) nieparzyste]/Σ(C<sub>24</sub>-C<sub>32</sub>) parzyste; <sup>2</sup>C<sub>31</sub>S/(S + R) = 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S/(17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S + 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22R); <sup>3</sup>C<sub>31</sub>ββ/Σhop = 17β(H),21β(H)-hopan/(17β(H),21α(H)-hopan + 17α(H),21β(H)-hopan + 17β(H),21β(H)-hopan); <sup>4</sup>C<sub>30</sub>H/C<sub>30</sub>αβ = Δ17(21)C<sub>30</sub>hopan/17α(H),21β(H)-hopan; <sup>5</sup>DNR-1 = (2,6-dimetylonafalen + 2,7-dimetylonafalen)/1,5-dimetylonafalen; <sup>6</sup>TNR-1 = (236-TMN + 137-TMN)/(136-TMN + 146-TMN + 135-TMN); TMN – trimetylonafalen; <sup>7</sup>MPI-3 = (2-metylofenantren + 3-metylofenantren)/(1-metylofenantren + 9-metylofenantren);

**geochemicznych stopnia przeobrażenia i wpływów wtórnych  
z kopalni „Lubstów”**

$R/(D + S)^{10}$	EtSH/ (EtSH + + EtOH) <sup>11</sup>	MeSH/ (MeSH + + EtOH) <sup>12</sup>	B/ $\Sigma$ mB <sup>13</sup>	B/ $\Sigma$ mF <sup>14</sup>	$\Sigma C_{10}$ /fenol <sup>15</sup>	N/F <sup>16</sup>	$\Sigma MN$ / $\Sigma DMN$ <sup>17</sup>
<b>dolny</b>							
1,4	1,9	29,7	0,22	0,36	0,24	0,07	0,45
1,3	1,0	13,9	0,22	0,30	0,12	0,07	0,63
1,6	0,8	29,8	0,20	0,22	0,40	0,03	1,23
2,4	1,5	25,6	0,12	0,19	0,39	0,05	0,59
1,2	1,0	40,4	0,24	0,28	0,13	0,01	0,10
1,4	1,1	31,5	0,22	0,26	0,13	0,03	0,32
2,3	1,1	35,3	0,14	0,17	0,32	0,01	0,24
2,0	0,5	31,3	0,13	0,09	0,35	0,01	0,04
1,1	1,0	28,8	0,13	0,11	0,32	–	0,05
2,0	2,0	30,8	0,14	0,12	0,42	–	0,14
1,0	1,9	42,1	0,26	0,15	0,22	0,01	0,03
0,5	4,1	58,2	0,18	0,18	0,34	0,14	0,13
0,8	1,2	71,0	0,15	0,11	0,43	0,01	0,23
<b>górnny</b>							
0,6	2,0	55,7	0,20	0,16	0,21	0,01	0,03
0,1	5,9	86,1	0,20	0,04	0,04	0,02	2,22
0,9	3,9	80,2	0,21	0,19	0,49	0,01	0,15
0,1	13,0	82,4	0,23	0,20	0,26	0,01	0,05
0,8	0,8	76,0	0,13	0,06	0,30	0,01	–
0,2	4,8	71,0	0,27	0,11	0,84	0,01	–
0,4	6,3	86,7	0,52	0,11	0,15	0,04	0,08
0,5	10,0	88,4	0,18	0,21	0,07	0,02	0,10
0,4	7,1	91,1	0,17	0,15	0,16	0,01	–

<sup>9</sup> 3-MB/2-MB = 3-metylobifenyl/2-metylobifenyl; <sup>9</sup> (3- + 4MB)/DBF = (3-metylobifenyl + 4-metylobifenyl)/dibenzofluoranten;  
<sup>10</sup> R/(D + S) = reten/(dehydroabietan + simonelit); <sup>11</sup> EtSH/(EtSH + EtOH) = etanotiol/(etanotiol + etanol); <sup>12</sup> MeSH/(MeSH + EtOH) =  
= metanotiol/(metanotiol + etanol); <sup>13</sup> B/ $\Sigma$ mB = benzen/(toluen + styren + etylobenzen + ksyleny); <sup>14</sup> B/ $\Sigma$ mF = benzen/(fenol + *o*-krezol + *m*-krezol + *p*-krezol); <sup>15</sup>  $\Sigma C_{10}$ /fenol = (*n*-dekan + *n*-decen-1)/fenol; <sup>16</sup> N/F = naftalen/fenantren; <sup>17</sup>  $\Sigma MN$ / $\Sigma DMN$  = (1-metylonafalen + 2-metylonafalen)/(suma dimetylonafalenów).



Brak WWA o pięciu pierścieniach w cząsteczce może być pozorny; może wynikać z trudności identyfikacyjnych (czasy retencji odpowiadające tym związkom mają inne związki funkcyjne występujące w tych próbkach w wysokich stężeniach). Może to potwierdzać fakt, że w niektórych próbkach z górnego pokładu (np. L20), a więc słabiej przeobrażonych, zidentyfikowano benzo(a)piren, benzo(e)piren i perylen.

Niewielkie ilości antracenu zaobserwowano jedynie w próbkach L5, L7 i L16.

Alifatyczne pochodne naftalenu i fenantrenu tworzą grupę związków o 1–5 atomów węgla w podstawnikach, przy czym najwyższe stężenia wykazują pochodne metylowe tam, gdzie materia organiczna nie była wymywana wodą. Dość wysokie stężenia wykazuje kadalen – we wszystkich próbkach – oraz reten. W profilu kopalni można zauważyć tendencję do wzrostu stężenia retenu w stosunku do simonelitu (tabela 6.22).

Ze względu na detrytowy charakter węgli brunatnych dolnego pokładu kopalni „Lubstów” dystrybucja pochodnych aromatycznych i funkcyjnych diterpenoidów jest uboższa w związki w porównaniu z węglami brunatnymi odkrywek Kazimierz i Józwin. W węglach brunatnych z dolnego pokładu stwierdzono obecność: feruginolu, sugiolu (tylko w L4), hinokionu (tylko w L6), 8,11,13-abietatrien-7-onu, octanu 6,8,11,13-podokarpatetraen-12-olu, estru metylowego kwasu dehydroabietanowego, 12-metoksy-19-nor-4,8,11,13-podokarpatetraen-7-onu, 18-nor-8,11,13-abietatrien-3-onu (L8 i L11), dehydroabietanu, 1,2,3,4-tetrahydroretenu, simonelitu oraz retenu. Większość związków funkcyjnych z tej grupy występuje w niskich stężeniach. Jedynie aromatyczne pochodne, takie jak reten i simonelit, pojawiają się w większych ilościach. Natomiast w węglach brunatnych pokładu górnego kopalni „Lubstów” stwierdzono również obecność 12-metoksy-8,11,13-podokarpatrien-16-olu, 15-sandarakopimaren-6,8-diolu, totarolu i 4b,5,6,7,8,8a,9,10-oktahydro-4b,8-dimetylo-2-izopropylofenantrenu. Dystrybucja w tej grupie była także bogatsza w liczbę związków (6–8 związków) w porównaniu z pokładem dolnym, mającym zwykle 3–5 związków z tej grupy.

Ekstrakty węgli brunatnych z kopalni „Lubstów” zawierają znaczną ilość pochodnych funkcyjnych i nienasyconych ursanu, oleananu i lupanu. Szczególnie w węglach brunatnych z dolnego pokładu, z uwagi na ich detrytowy charakter, substancje z tej grupy stanowią składniki o najwyższych stężeniach.

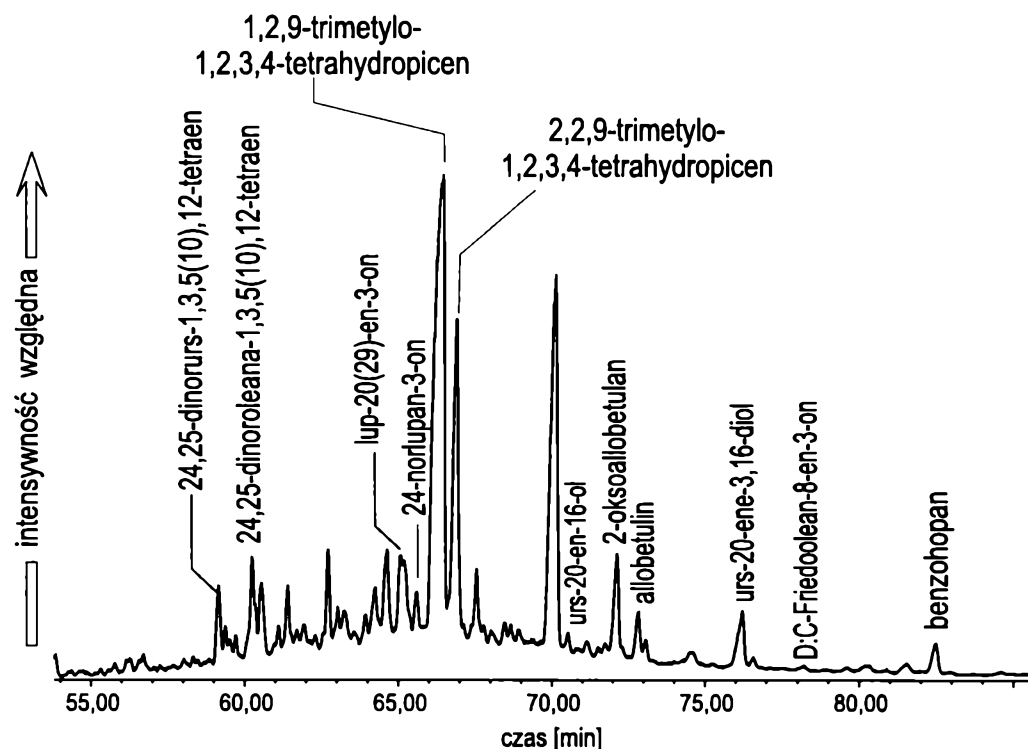
Zidentyfikowano następujące związki:  $\beta$ -amyrina (12-oleanen-3-ol), (D:A-friedooleana-3-on), tarakseron, tarakserol, D:C-friedoolean-8-en-3-on, D:C-friedooleana-7,9(11)-dien-3-ol, 11,13(18)-oleandien, kwas 5-metylo-11-okso-25-noroleana-9,12-dien-29-karboksyłowy, octan 29-okso-12,29-cycloolean-12-enylu, allobetulan, 2-oksoallobetulan, 1-allobetulen, allobetulon, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-oleanatetraen,  $\alpha$ -amyrina (12-ursen-3-ol), 20-ursen-16-ol, 20-urseen-3,16-diol, 3-hydroksy-16-ursanon, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-ursatetraen, D:C-friedurs-7-en-3-on, ursa-9(11),12-dien-3-on, 13,27-cykloursan, 3-ketours-12-en, A-neoursa-3,12-dien, 24-norlupan, 3-lupanon, 20(29)-lupen-3-ol, 24,25-dinor-1,3,5(10)-lupatrien, norlupan-3-on, 28-nor-17(22)-lupen, 20(29)-lupen-3-on, A-neolup-3-en, 6-hydroksy-20(29)-lupen oraz 2,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropi-

cen i 1,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen. Ilość różnych pochodnych z tej grupy jest w ekstraktach węgla brunatnych z Lubstowa znacznie wyższa niż w próbkach z innych odkrywek Zagłębia Konińskiego, przede wszystkim pojawiają się pochodne allobetulanu, głównie nieobecne w ekstraktach węgla brunatnych odkrywek Józwin i Kazimierz (rys. 6.26).

Wśród funkcyjnych i nienasyconych pochodnych steroli dominują pochodne stigmastanu ( $C_{29}$ ), co wynika z przeważającego udziału materii wyższych roślin naczyniowych w materii organicznej danych węgla brunatnych. Stwierdzono obecność:  $\beta$ -sitosterolu, 4-stigmasten-3-onu, 3,5-stigmastadien-7-onu, 3-stigmastenolu, 3-stigmastanolu, 3-stigmastanonu, 3-metoksy-4-stigmastenu, ale także 8(14)-cholestenu.

Estry metylowe kwasów tłuszczowych pojawiały się jedynie w ekstraktach węgla brunatnych pokładu dolnego, natomiast estry etylowe występowały w całym profilu tej kopalni.

Dystrybucja ketonów alifatycznych w węglach brunatnych z kopalni „Lubstów” ma szerszy zakres związków niż w pozostałych badanych węglach brunatnych tego regionu i obejmuje ketony od 20 (2-dokosanon) atomów węgla do 35 (2-pentatriakontanon), przy znacznej przewadze stężeń ketonów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Najwyższe stężenie na ogół wykazuje 2-pentakozanon



Rys. 6.26. Dystrybucja funkcyjnych związków o szkieletcie cząsteczkowym lupanu i ursanu oraz ich częściowo zaromatyzowanych pochodnych występujących w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Lubstów” (próbka L6); całkowity chromatogram jonowy (TIC)

(25 atomów węgla) lub 2-hentriakontanon (31). Ketonony nie pojawiły się w próbkach L11 i L13. W obrębie dolnego pokładu Lubstowa stężenia ketonów maleją w profilu, idąc ku stropowi pokładu, przy czym najwyższe stężenia ketonów i największy zakres występujących związków wykazują próbki archiwalne, pochodzące z wyeksploatowanego już poziomu kopalni. Ponownie zawartość ketonów rośnie nieco w górnym pokładzie, ale dystrybucja obejmuje mniej związków (o 25–33 atomach węgla) i jest podobna do tej, jaką stwierdzono w ekstraktach Kazimierza. Obliczone wartości CPI dla ketonów są podobne; mieszczą się w przedziale 4,5–6,0 (tabela 6.16). Nie stwierdzono znaczących różnic w wartościach  $CPI_{ket}$  dla obu pokładów.

6,10,14-trimetylo-2-pentadekanon pojawił się w próbkach: L1, L2, L6, L12 i L22.

Ekstrakty węgla brunatnych z kopalni „Lubstów” zasadniczo nie zawierają produktów rozkładu ligniny, jak np. pochodne waniliny, gdyż związki te pochodzą z lignin drzew iglastych. Natomiast stwierdzono obecność takich związków, jak 3-fenoksy-1-propanol (próbki L8 do L19), alkohol benzytowy (L1) i 4-metoksyfenol (L9). Związki te, podstawione w pozycji *para*, mogą pochodzić z ligniny traw, której zasadniczym monomerem jest alkohol kumarylowy.

## Zagłębie Turoszowskie

### Kopalnia „Turów”

W grupie wszystkich badanych węgla brunatnych ekstrakty próbek z kopalni „Turów” są najbogatsze w pochodne funkcyjne i aromatyczne  $\alpha$ -cedranu, wskaźnika występowania materiału z roślin należących do rodzin cyprysowatych (*Cupressaceae*) i cyprysnikowatych (*Taxodiaceae*). We wszystkich badanych ekstraktach, niezależnie od litotypu wyjściowego węgla brunatnego, występował kuparen, aromatyczna pochodna  $\alpha$ -cedranu. Tak szerokie rozpowszechnienie świadczy o dominacji tych roślin w środowisku depozycji. Stężenia kuparenu były zmienne, a najwyższe stwierdzono w ksylitach, zapewne utworzonych z drewna drzew wspomnianych wcześniej rodzin. Oprócz kuparenu, w próbkach pojawiał się 9-cedranon (T2, T11, T16, T20, T19 i T14), epicedren (T4) oraz epicedrol (T2, T12) i  $\alpha$ -cedrol (T27). Do funkcyjnych pochodnych kuparenu należy prawdopodobnie również występujący w próbkach pokładu drugiego 2-metylo-5-(1,2,2-trimetylocyclopentylo)-fenol, będący pochodną kuparenu (*m*-hydroksykuparen), potwierdzony w próbkach: T13, T14, T16, T19, T20 i T22. Jego obecność w ekstraktach może sugerować, że podczas geochemicznego etapu diagenetyzacji reakcja aromatyzacji  $\alpha$ -cedrenu prowadzi do powstania kuparenu, natomiast aromatyzacja  $\alpha$ -cedrolu daje w rezultacie *m*-hydroksykuparen. Reakcja aromatyzacji musiała także poprzedzać reakcję defunkcjonalizacji, prowadzącą do utraty grupy hydroksylowej.

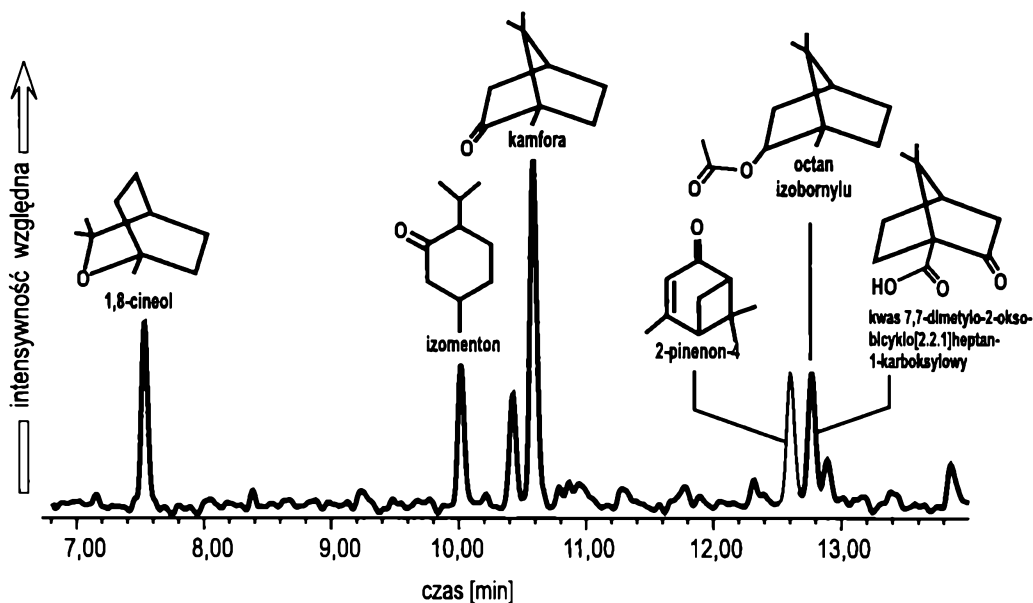
Wśród innych pochodnych funkcyjnych seskwiterpenów zidentyfikowano: 8,11-drimandiol (T21) oraz dekahydro-1,5,5,8a-tetrametylo-1,4-metanoazulen-9-on (T14, T15, T20 i T21), akorenon (T14, T20 i T26) i 8-drimen-11-al (T20 i T26). Seskwi- oraz monoterpenoidy są związkami, które ze względu na niskie temperatury wrzenia w procesie przygotowania próbek często odparowują wraz z rozpuszczalnikami. W grupie monoterpenoidów funkcyjnych stwierdzono: pochodne kamfory, 1,8-cineol (tylko w T11), izomenton i 2-pinen-4-on. Dystrybucja pochodnych kamfory jest w próbkach z Turowa bardziej zróżnicowana niż w próbkach Zagłębia Konińskiego (rys. 6.27); obejmuje kamforę, octan izobornylu, fenchon (T5) i borneol (T19). Kamforę zidentyfikowano w próbkach: T4, T5, T8, T19, T23 i T31, a octan izobornylu – w T8, T22 i T26.

Aromatyczne pochodne kadinanu, kadalen, dihydrokurkumen oraz izomery kalamenenu i 1(10),6,8-kadinatrienu wystąpiły we wszystkich próbkach z kopalni „Turów”. Dystrybucja tych związków jest bogatsza niż w ekstraktach węgla brunatnych z Zagłębia Konińskiego, gdyż w wielu próbkach potwierdzono obecność dwóch izomerów kalamenenu i 1(10),6,8-kadinatrienu oraz izokadalen. Ogólny rozkład obecności tych związków w profilu kopalni jest następujący: kadalen, izokadalen oraz jeden z izomerów 1(10),6,8-kadinatrienu występują w całości profilu, natomiast drugi izomer 1(10),6,8-kadinatrienu i izomery kalamenenu są obecne w węglach brunatnych z ławy górnej pokładu drugiego oraz pobranych w górnej części ławy dolnej pokładu drugiego.

Dystrybucja alkilobifenyli jest zmienna w profilu całej kopalni i obejmuje metylobifenyle (2-metylo-, 3-metylo- i 4-metylobifenyl) oraz dimetylobifenyle, z których zidentyfikowano 4,4'-, 3,3'- oraz 3,4'-dimetylobifenyl. Metylobifenyle występują w próbkach pochodzących z pokładu pierwszego i drugiego oraz w próbkach T26 i T28 z pokładu drugiego (ława górna). Natomiast obecność dimetylobifenyli jest ograniczona do pokładu pierwszego i części spągowej pokładu drugiego. Ku górze pokładu ich stężenia się zmniejszają, a w części bliższej stropowi związki te zanikają całkowicie.

Grupa wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych obejmowała związki liczące od dwóch do pięciu skondensowanych pierścieni aromatycznych w cząsteczce, tj.: naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, piren, benzo(a)piren i benzo(e)piren.

Porównując alkilowe pochodne naftalenu i fenantrenu występujące we frakcjach aromatycznych ekstraktów węgla brunatnych z kopalni „Turów” z odpowiednimi z uprzednio opisanych kopalń, możemy stwierdzić, że charakteryzują się one stosunkowo wysokimi stężeniami, niezależnie od pokładu (rys. 6.19b). Alkilonaftaleny były obecne w zakresie od naftalenu do C<sub>5</sub>-naftalenów. W tej ostatniej grupie największe stężenie wykazywał kadalen. W najwyższych stężeniach zazwyczaj występują metylonaftaleny; wraz ze wzrostem długości podstawnika alkilowego stężenia maleją. Wyjątek stanowią węgle brunatne poddane wmywaniu wodą, w których ta kolejność jest odwrotna. Szczególnie mocno wpływ wmywania wodą zaznacza się w próbkach z ławy górnej pokładu drugiego (z wyjątkiem T26), chociaż również niektóre próbki z ławy dolnej pokładu drugiego



Rys. 6.27. Dystrybucja niektórych monoterpenuidów funkcyjnych w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Turów” (próbka T11);  $m/z = 150 + 152 + 154$

wykazują cechy zaawansowanego wycmycia wodą. Wymywanie wodą wywarło ogromny wpływ na dystrybucję alkilonaftalenów, usuwając metylo- i częściowo także dimetylonaftaleny. Dystrybucja trimetylonaftalenów oraz alkilofenantrenów ulega o wiele mniejszym zmianom w wyniku tego procesu.

Alkilofenantreny w ekstraktach występowały w przedziale od fenantrenu do  $C_4$ -fenantrenu. Najwyższe stężenia w tej grupie związków wykazywały reten i fenantren, przy czym stężenia retenu rosną w porównaniu ze stężeniami fenantrenu wraz z głębokością. Wynika to prawdopodobnie z defunkcjonalizacji i aromatyzacji bezpośrednich prekursorów retenu, w tym feruginolu i simonelitu. Stosunek retenu do dehydroabietanu i simonelitu wykazuje znaczne fluktuacje, związane zapewne ze zmiennością warunków środowiska depozycji (podobnie jak wartości tego wskaźnika w przypadku węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów”) (tabela 6.23).

W porównaniu z innymi alkilofenantrenami, metylofenantreny występują w niskich stężeniach, które maleją wraz ze zmniejszaniem się głębokości poboru próbki. W wielu ekstraktach węgla brunatnych, głównie z pokładu drugiego i pierwszego, stwierdzono również metylopireny. Jednak związki te występowały w niskich stężeniach, a tym samym interpretacja ich dystrybucji jest trudna.

W ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Turów” stwierdzono obecność następujących funkcyjnych i aromatycznych związków genetycznie związanych z diterpenoidami: feruginol, sugiol, kwas dehydroabietanowy, totarolon, totarol, 8,11,13-abietatrien-7-on, octan 6,8,11,13-podokarpatetraen-12-olu, ester metylowy kwasu dehydroabietanowego, 12-metoksy-19-nor-4,8,11,13-podokarpatetraen-7-on, 12-metoksy-8,11,13-podokarpatrien-16-al, kwas 1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydro-6-hydroksyfenantrenokarboxylowy, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-oktahydro-4b,8-di-

metylo-2-izopropylofenantren, 15-sandarakopimaren-6,8-diol (tylko w T12), 4-epi-hydroabietol, 18-nor-8,11,13-abietatrien-3-on, dehydroabietan, 1,2,3,4-tetrahydroreten, simonelit oraz reten. W tej grupie związków simonelit, dehydroabietan i reten występują w najwyższych stężeniach. Stężenie feruginolu zmniejsza się wraz z głębokością w profilu całej kopalni.

Związki funkcyjne będące pochodnymi ursanu, lupanu i oleananu pojawiają się w ekstraktach węgla brunatnych z Turowa sporadycznie, a ich występowanie jest ograniczone do węgla detrytowych. Większość wymienionych poniżej substancji ma niskie stężenie. Wyjątek stanowią: 24,25-dinor-2,3,5(10),12-ursatetraen i 24,25-dinor-2,3,5(10),12-ursatetraen. Zidentyfikowano: friedelin, 2-okso-betullan, cykloursan-13,27, urs-20-en-16-ol, lupan-3-on, 24-norlupan, A-neolup-3-en, 3-ketours-12-en, tarakseron, tarakserol, 20(29)-lupen-3-on, 20-ursen-3,16-diol, 20(29)-lupen-3-ol, 24,25-dinor-2,3,5(10),12-ursatetraen i 24,25-dinor-2,3,5(10),12-ursatetraen.

W porównaniu z węglami brunatnymi Zagłębia Konińskiego ekstrakty węgla brunatnych z kopalni „Turów” są raczej ubogie w związki genetycznie związane ze sterolami. Dominuje w tej grupie  $\beta$ -sitosterol, który znaleziono w większości próbek pokładu drugiego oraz w niektórych próbkach z pokładu trzeciego. Związek ten nie występował w próbkach pokładu pierwszego. Oprócz  $\beta$ -sitosterolu i stigmastan-3-onu, w pojedynczych ekstraktach stwierdzono obecność: 4-stigmasten-3-onu (T19 i T30), 3,5-stigmastadien-7-onu (T1), 3-stigmastenolu (T8), niewielkie ilości 3-stigmastanolu (T10, T19 i T21) oraz 3-metoksy-4-stigmasten (T11, T19 i T31).

Estry etylowe i metylowe kwasów tłuszczowych wystąpiły jedynie w ograniczonej ilości ekstraktów węgla brunatnych z kopalni „Turów”, w przeciwieństwie do węgla brunatnych z Zagłębia Konińskiego, gdzie pojawiały się prawie we wszystkich badanych próbkach.

Ekstrakty węgla brunatnych z tej kopalni nie zawierały ketonów alifatycznych lub zawierały je jedynie w bardzo niewielkich stężeniach, w przeciwieństwie do węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego, w których ketony alifatyczne stanowiły istotny składnik frakcji o średniej polarności. Co więcej, w tych próbkach, w których ketony zostały znalezione, ich dystrybucja różni się od pozostałych kopalń, gdyż zazwyczaj nie zawiera związków poniżej 2-pentakozanonu. Stężenie 6,10,14-trimetylo-2-pentadekanonu jest w prawie wszystkich próbkach porównywalne ze stężeniami ketonów, a czasami nawet je przekracza (z wyjątkiem T31), co stanowi kolejną cechę wyróżniającą węgle brunatne z tej kopalni. Wartości  $CPI_{ket}$  są nieco niższe (od 2,0 do 5,0) niż w węglach brunatnych z Zagłębia Konińskiego (tabela 6.17).

Wanilina, aponicyna i 3-metoksy-*p*-anizaldehyd pojawiły się w ekstraktach niektórych ksyolitów i węgla detroksylitowych z kopalni „Turów” (T2, T11, T16, T19, T26 i T31). Oprócz tych produktów związanych strukturą z ligninami drzew iglastych, których monomerem jest alkohol koniferylowy, w niektórych węglach brunatnych stwierdzono występowanie produktów przypuszczalnie pochodzących z ligniny drzew liściastych, których monomerem jest alkohol sinapyłowy. Należą

Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geochemicznych stopnia przeobrażenia i wpływów wtórnych węgla brunatnych pochodzących z kopalni „Turów”

Próbka	CPI <sup>1</sup>	C <sub>31</sub> S/ (S + R) <sup>2</sup>	C <sub>31</sub> ββ/ Σhop <sup>3</sup>	C <sub>30</sub> H/ C <sub>30</sub> αβ <sup>4</sup>	DNR-1 <sup>5</sup>	TNR-1 <sup>6</sup>	MPI-3 <sup>7</sup>	3-MB/ 2-MB <sup>8</sup>	(3- + 4- MB)/ DBF <sup>9</sup>	R/ (D + S) <sup>10</sup>	EtSH/ (EtSH + + EtOH) <sup>11</sup>	MeSH/ (MeSH + + EtOH) <sup>12</sup>	B/ ΣmB <sup>13</sup>	B/ ΣmF <sup>14</sup>	ΣC <sub>10</sub> / Fenol <sup>15</sup>	N/F <sup>16</sup>	ΣMN/ ΣDMN <sup>17</sup>
<b>Pokład pierwszy</b>																	
T1	3,9	4,8	4,9	76,4	1,07	0,69	0,74	0,83	0,47	12,10	2,0	9,3	0,31	0,71	0,300	0,05	0,31
T2	3,5	3,5	7,4	70,5	1,64	0,80	0,35	0,54	0,26	9,19	1,0	35,9	0,13	0,22	0,085	0,01	0,10
T3	2,3	5,9	5,6	83,8	2,89	0,83	0,22	0,37	0,42	14,50	0,5	25,9	0,15	0,13	0,140	0,01	0,08
T4	5,6	2,5	4,8	67,3	0,71	0,34	0,44	0,29	0,55	6,25	0,5	32,9	0,19	0,11	0,110	0,45	0,56
T5	3,1	2,1	4,5	83,0	0,65	0,36	0,70	0,35	0,55	2,10	0,5	45,3	0,24	0,09	0,010	0,44	0,61
T6	1,8	2,6	3,8	0,0	0,51	0,44	0,49	–	–	3,87	0,5	44,1	0,17	0,18	–	0,03	0,03
T7	2,7	5,6	6,5	89,1	0,50	0,71	0,57	–	–	4,87	0,8	20,3	0,17	0,09	0,090	–	–
T8	3,2	3,0	3,9	85,7	2,04	0,67	–	0,63	0,43	0,84	2,5	57,5	0,10	0,07	0,230	0,17	0,34
T9	1,7	9,7	6,8	56,4	–	0,70	0,62	–	–	4,30	0,5	18,9	0,18	0,14	0,736	0,02	–
<b>Pokład drugi, ława dolna</b>																	
T10	2,6	4,9	5,7	36,4	1,74	0,69	0,44	1,44	0,44	0,01	0,4	20,1	0,40	0,28	0,019	0,03	0,07
T11	3,5	3,5	7,0	84,6	1,33	0,52	0,46	3,60	0,84	0,06	0,6	19,0	0,34	0,04	–	0,02	0,56
T12	1,5	4,9	3,0	0,0	1,30	0,37	0,37	–	–	0,28	1,5	39,5	0,15	0,10	0,360	0,06	0,46
T13	1,7	5,8	2,8	39,9	1,12	0,38	0,34	1,17	0,65	0,74	3,6	63,8	0,20	0,14	0,120	0,02	0,25
T14	3,1	4,8	3,9	37,0	2,67	0,55	0,23	0,86	0,40	8,38	1,7	65,0	0,18	0,04	0,400	0,01	0,06
T15	2,2	3,7	3,3	91,5	1,44	0,33	0,22	–	–	5,28	2,1	60,3	0,32	0,07	0,020	0,20	0,87
T16	2,2	5,7	4,9	86,0	0,33	0,41	0,36	1,57	0,36	0,11	0,5	23,0	0,11	0,03	0,060	0,05	0,13
T17	3,6	1,5	3,4	93,0	0,35	0,35	0,53	2,00	1,00	1,49	0,5	25,0	0,20	0,05	–	0,01	0,03
T18	2,2	4,8	3,2	0,0	2,08	0,58	0,67	–	–	0,21	0,8	46,5	0,26	0,05	0,010	0,01	0,51
T19	3,6	3,0	3,0	49,0	0,83	0,35	0,65	1,38	0,94	1,47	1,0	67,1	0,34	0,05	0,070	0,11	0,33
T20	3,2	4,0	4,8	31,7	–	0,52	0,22	1,33	0,88	5,95	3,6	65,3	0,13	0,03	0,070	0,01	–

T21	1,5	3,2	2,7	42,6	0,41	0,33	0,50	4,33	0,63	1,47	1,6	75,0	0,23	0,06	0,020	0,03	0,13
T22	4,0	2,6	3,4	52,6	2,71	0,22	0,32	–	–	3,91	2,0	43,1	0,32	0,14	0,050	0,04	0,08
T23	1,7	4,4	4,2	0,0	1,25	0,31	0,65	2,20	0,88	6,89	2,3	81,8	0,79	0,12	0,120	0,02	0,52
T24	1,9	6,1	6,6	68,8	0,58	0,49	0,80	7,00	0,42	0,07	1,6	64,7	0,11	0,03	0,070	0,02	0,06
T25	2,9	4,5	4,8	66,0	1,72	0,28	0,44	7,25	0,43	0,58	3,3	75,6	0,59	0,15	0,060	0,05	0,18
<b>Pokład drugi, łąwa góna</b>																	
T26	1,7	3,1	4,7	90,8	2,73	0,43	0,49	5,50	0,33	0,06	3,6	71,2	0,15	0,03	–	0,56	0,77
T27	1,4	3,7	4,7	79,5	1,97	0,45	0,87	6,00	0,49	2,39	2,2	73,9	0,35	0,03	0,040	0,06	0,17
T28	3,0	2,6	3,1	78,6	1,71	0,56	0,73	7,33	0,38	0,02	3,1	70,2	0,15	0,07	0,180	0,01	0,20
T29	1,4	2,6	3,5	77,9	1,97	0,38	0,87	–	–	0,39	0,5	73,9	0,35	0,02	0,100	–	–
T30	2,8	2,7	2,6	83,3	1,73	0,49	0,91	11,05	0,38	0,09	0,6	63,6	0,16	0,03	0,020	0,16	0,43
T31	3,9	3,0	2,2	75,0	1,46	0,44	0,89	12,32	0,40	0,18	8,7	86,8	0,15	0,08	0,070	0,21	0,51

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup> CPI =  $0,5[\Sigma(C_{25}-C_{31})_{\text{nieparzyste}}] + [\Sigma(C_{23}-C_{31})_{\text{nieparzyste}}]/\Sigma(C_{24}-C_{32})_{\text{parzyste}}$ ; <sup>2</sup> C<sub>31</sub>S/(S + R) = 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S/(17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S + 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22R); <sup>3</sup> C<sub>31</sub>ββ/Σhop = 17β(H),21β(H)-hopan/(17β(H),21α(H)-hopan + 17α(H),21β(H)-hopan + 17β(H),21β(H)-hopan); <sup>4</sup> C<sub>30</sub>H/C<sub>30</sub>αβ = Δ17(21)C<sub>30</sub>hopen/17α(H),21β(H)-hopan; <sup>5</sup> DNR-1 = (2,6-dimetylnaftalen + 2,7-dimetylnaftalen)/1,5-dimetylnaftalen; <sup>6</sup> TNR-1 = (236-TMN + 137-TMN)/(136-TMN + 146-TMN + 135-TMN); TMN – trimetylnaftalen; <sup>7</sup> MPI-3 = (2-metylofenantren + 3-metylofenantren)/(1-metylofenantren + 9-metylofenantren); <sup>8</sup> 3-MB/2-MB = 3-metylobifenyl/2-metylobifenyl; <sup>9</sup> (3- + 4MB)/DBF = (3-metylobifenyl + 4-metylobifenyl)/dibenzofluoranten; <sup>10</sup> R/(D + S) = reten/(dehydroabietan + simonelit); <sup>11</sup> EtSH/(EtSH + EtOH) = etanotiol/(etanotiol + etanol); <sup>12</sup> MeSH/(MeSH + EtOH) = metanotiol/(metanotiol + etanol); <sup>13</sup> B/ΣmB = benzen/(toluen + styren + etylobenzen + ksyleny); <sup>14</sup> B/ΣmF = benzen/(fenol + o-krezol + m-krezol + p-krezol); <sup>15</sup> ΣC<sub>10</sub>/Fenol = (n-dekan i n-decen-1)/fenol; <sup>16</sup> N/F = naftalen/fenantren; <sup>17</sup> ΣMN/ΣDMN = (1-metylnaftalen + 2-metylnaftalen)/(suma dimetylnaftalenów).



do nich takie związki, jak 3',5'-dimetoksyacetofenon. Z węglami detrytowymi i ligniną traw są związane następujące substancje: acetofenon (T11, T5, T19, T23, T15), 4-metoksybenzaldehyd (T11), benzaldehyd (T11), ester etylowy kwasu 4-etoksybenzoesowego (T1, T4, T5), kwas kumarynowy (T16) i kwas benzoesowy (T4, T8), chociaż niektóre z nich mogą pochodzić także z rozszczepienia makrocząsteczki mniej usieciowanych lignin.

## Zagłębie Lubuskie

### Kopalnia „Sieniawa”

Aromatyczne produkty rozpadu polikadinanu występowały we wszystkich badanych próbkach węgla brunatnych, z wyjątkiem S2, przy czym dystrybucję zawierającą jedynie kadalen stwierdzono w próbce S1. Po dwa izomery kalamenu i 1(10),6,8-kadinatrienu wystąpiły w próbce S3. Pozostałe ekstrakty zawierały tylko jeden z izomerów tych związków.

Kuparen potwierdzono zaledwie w dwu z badanych ekstraktów węgla brunatnych kopalni „Sieniawa”, tj. S3 i S14.  $\alpha$ -Cedrenal i  $\alpha$ -cedrol występowały w próbkach S1 i S10, a 9-cedranon – w próbce S12. Ogólnie węgle brunatne Sieniawy są znacznie uboższe w produkty przeobrażenia  $\alpha$ -cedranu i  $\alpha$ -cedrolu niż węgle brunatne z kopalni „Turów” (najbogatsze w te pochodne z węgla wszystkich badanych kopalń). Pod tym względem są bardziej podobne do węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego.

Kamforę zidentyfikowano w ekstraktach węgla brunatnych próbek: S3, S8, S11 i S14, a 1,8-cineol (eukalyptol) – jedynie w próbce S11.

Metylobifenyle występowały we wszystkich ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa”, z wyjątkiem próbek S2, S5 i S9. Dystrybucja obejmowała 3-metylo- i 4-metylobifenyl. Stężenia 2-metylobifenylu były zbyt niskie, aby można było zidentyfikować go na podstawie widma, ale w przypadku czasu retencji odpowiadającemu 2-metylobifenylowi pojawiał się niski pik. Dimetylobifenyle były również charakterystyczne dla niektórych próbek (S3, S6, S8, S10, S11, S14).

Dystrybucja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa” składała się z naftalenu, fenantrenu, pirenu, fluorantenu, benzo(a)antracenu i chryzenu. Fenantren występował w najwyższych stężeniach w tej grupie związków.

Ekstrakty węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa” są ubogie w alkilonaftaleny; w wielu próbkach związki te nie występują, np. w ekstraktach S4, S5 i S9, albo są obecne w bardzo niskich stężeniach (S6, S7, S12), utrudniając interpretację wyników opartych na wskaźnikach alkilonaftalenów (tabela 6.24). Jednak nawet w tych próbkach pojawia się kadalen jako jedyny przedstawiciel alkilonaftalenów. W ekstraktach węgla brunatnych, w których alkilonaftaleny te zostały znalezione (S1, S3, S8, S10, S11, S14), ich dystrybucja obejmuje przedział od naftalenu do C<sub>5</sub>-naftalenów, a naf-

talen często jest związkiem o najwyższym stężeniu w tej grupie substancji. Na ogół alkilonaftalenem, który zajmuje drugie miejsce pod względem stężenia, jest kadalen.

Zidentyfikowano następujące funkcyjne i aromatyczne związki związane z diterpenoidami: feruginol, sugiol, kwas dehydroabietanowy, totarolon (tylko w próbie S2), totarol (tylko w S14), 8,11,13-abietatrien-7-on, octan 6,8,11,13-podokarpetraen-12-olu, ester metylowy kwasu dehydroabietanowego, 12-metoksy-19-nor-4,8,11,13-podokarpetraen-7-on, 12-metoksy-8,11,13-podokarpatrien-16-al, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-oktahydro-4b,8-dimetylo-2-izopropylofenantren, 18-nor-8,11,13-abietatrien-3-on (tylko w S1, w bardzo niskim stężeniu), 4-epihydroabietol (w S11), kwas 1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydro-6-hydroksyfenantrenokarboksylowy, dehydroabietan, 1,2,3,4-tetrahydroreten, simonelit oraz reten. Ekstrakty węgla ksytylitowych zasadniczo zawierają więcej związków tej grupy.

Dystrybucja pochodnych aromatycznych ursanu, lupanu i oleananu jest nieco odmienna od dystrybucji w węglach brunatnych z Zagłębia Konińskiego, choć jednocześnie znacznie bogatsza w związki od dystrybucji w ekstraktach węgla brunatnych Turowa. Stwierdzono występowanie takich związków, jak: friedelin (D:A-friedooleana-3-on), związek, który występował we wszystkich próbkach w najwyższych stężeniach, tarakseron (tylko S1 i S2), epifriedelinol, 28-nor-17-oleanen-3-on, D:C-friedooleanan-3-on, kwas 5-metylo-11-okso-25-nor-9,12-oleanadien-29-karbokylowy (S6), octan 29-okso-12,29-cycloolean-12-enylu, allobetulon (S9), allobetulen, 2-oksoallobetulan, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-oleanatetraen,  $\alpha$ -amyryna (12-ursen-3-ol) (jedynie w S12), 20-ursen-16-ol, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-ursatetraen, 3-ketours-12-en, 24-norlupan, 24,28-bisnorlupan, A-neolup-3-en (jedynie w próbie S9), 3-lupanol (S1 i S12), oraz obecne we wszystkich próbkach 24,25-dinor-1,3,5(10)-lupatrien, 2,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen i 1,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen. Zabrakło dość powszechnie pojawiającej się w ekstraktach węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego  $\beta$ -amyryny, tarakserolu, 20-ursen-3,16-diolu, 3-lupanonu, 20(29)-lupen-3-olu, 20(29)-lupen-3-onu i 13,27-cykloursanu.

W porównaniu z węglami brunatnymi z kopalni „Turów” ekstrakty węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa” są bogatsze w funkcyjne pochodne steroli, jak rozpowszechnione:  $\beta$ -sitosterol, 3-metoksy-4-stigmasten, 4-stigmasten-3-on i 3-stigmastanon (S1, S2, S3, S7, S11 i S12), mniej częste – 3-stigmastenol (S2, S3, S8, S14), 4,4-dimetylocholest-7-en-3-on (S2, S9, S12) oraz 7-cholesten-3-on (S9).

Podobnie jak w przypadku węgla brunatnych z kopalni „Turów” estry etylowe kwasów tłuszczowych pojawiły się tylko w niewielkiej liczbie próbek, tzn. w S5, S9 i S14. Nie stwierdzono występowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych w badanych próbkach.

Metylowe ketony alifatyczne były charakterystyczne dla wszystkich ekstraktów próbek węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa”, z wyjątkiem S1 i S10. Występowanie ketonów alifatycznych w tych ekstraktach przypomina występowanie tych związków w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Turów”. Stężenia ketonów są niskie, a zawartość 6,10,14-trimetylo-2-pentadekanonu często wysoka (próbki: S7, S8, S9, S11, S12). Jednak dystrybucja ketonów jest szersza niż w przypadku węgla brunatnych Turowa i obejmuje związki od 21 do 35 atomów węgla w cząsteczce.

Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geochemicznych stopnia przeobrażenia i wpływów wtórnych węgla brunatnych pochodzących z kopalni „Sieniawa”

Próbka	CPI <sup>1</sup>	C <sub>31</sub> S/(S + R) <sup>2</sup>	C <sub>31</sub> ββ/Σhop <sup>3</sup>	C <sub>30</sub> H/C <sub>30</sub> αβ <sup>4</sup>	DNR-1 <sup>5</sup>	TNR-1 <sup>6</sup>	MPI-3 <sup>7</sup>	3-MB/2-MB <sup>8</sup>	(3- + 4-MB)/DBF <sup>9</sup>	R/(D + S) <sup>10</sup>	EtSH/(EtSH + EtOH) <sup>11</sup>	MeSH/(MeSH + EtOH) <sup>12</sup>	B/ΣmB <sup>13</sup>	B/ΣmF <sup>14</sup>	ΣC <sub>10</sub> /Fenol <sup>15</sup>	N/F <sup>16</sup>	ΣMN/ΣDMN <sup>17</sup>
S1	1,9	12,0	6,6	0,3	1,03	0,91	0,67	2,40	0,34	0,96	9,9	87,2	0,34	0,08	0,02	0,04	0,23
S2	4,0	8,2	7,6	0,5	1,10	0,78	0,79	–	–	0,17	3,1	42,7	0,79	4,59	28,50	0,05	0,56
S3	4,1	3,3	7,5	0,0	1,67	0,75	0,77	1,71	0,43	0,39	16,2	95,0	0,29	0,93	0,53	0,20	0,81
S4	2,8	2,1	7,2	1,1	1,20	0,91	0,88	1,70	0,48	2,37	2,5	41,5	0,27	0,29	0,03	0,05	–
S5	2,9	2,0	6,2	0,3	–	1,21	0,78	–	–	0,75	1,0	37,1	0,24	0,12	0,02	0,01	–
S6	5,0	7,8	8,1	0,4	0,72	0,93	0,62	3,75	0,46	0,07	4,3	75,4	0,16	0,23	0,06	0,01	0,03
S7	4,4	3,6	5,8	0,2	–	–	0,78	–	–	0,19	4,1	21,0	0,06	0,25	0,07	0,06	0,14
S8	4,2	4,0	9,0	0,1	2,35	0,94	0,86	1,72	0,53	1,03	0,5	15,5	0,28	2,04	0,53	0,03	0,44
S9	7,3	1,5	9,6	0,2	0,67	0,80	0,43	–	–	0,12	6,5	79,7	0,19	0,20	0,03	0,02	–
S10	5,1	2,5	9,5	1,8	2,76	0,92	0,64	2,50	0,35	0,09	3,0	35,1	0,20	0,08	0,03	0,20	0,61
S11	7,7	2,0	9,3	1,4	2,17	0,92	0,62	1,88	0,54	0,27	6,3	82,5	0,21	0,16	0,17	0,07	0,59
S12	4,5	4,0	15,0	0,0	0,89	0,78	0,70	2,00	0,47	0,9	17,0	93,3	0,17	0,20	0,33	0,10	0,35
S13	5,5	2,5	10,0	1,8	0,95	0,89	0,69	1,93	0,40	0,09	3,0	35,1	0,24	0,07	0,03	0,20	0,43
S14	5,1	3,2	6,5	5,4	3,25	0,90	0,79	1,82	0,34	2,96	0,5	12,5	0,06	0,04	0,03	0,15	0,79

Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup> CPI = 0,5[Σ(C<sub>23</sub>-C<sub>33</sub>)<sub>nierozdziel.</sub>] + [Σ(C<sub>23</sub>-C<sub>31</sub>)<sub>nierozdziel.</sub>]/Σ(C<sub>34</sub>-C<sub>32</sub>)<sub>rozdziel.</sub>; <sup>2</sup> C<sub>31</sub>S/(S + R) = 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S/(17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S + 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22R); <sup>3</sup> C<sub>31</sub>ββ/Σhop = 17β(H),21β(H)-hopan/(17β(H),21α(H)-hopan + 17α(H),21β(H)-hopan + 17β(H),21β(H)-hopan); <sup>4</sup> C<sub>30</sub>H/C<sub>30</sub>αβ = Δ17(21)C<sub>30</sub>hopen/17α(H),21β(H)-hopan; <sup>5</sup> DNR-1 = (2,6-dimetyloaftalen + 2,7-dimetyloaftalen)/1,5-dimetyloaftalen; <sup>6</sup> TNR-1 = (236-TMN + 137-TMN)/(136-TMN + 146-TMN + 135-TMN); TMN – trimetyloaftalen; <sup>7</sup> MPI-3 = (2-metylofenantren + 3-metylofenantren)/(1-metylofenantren + 9-metylofenantren); <sup>8</sup> 3-MB/2-MB = 3-metylobifenyl/2-metylobifenyl; <sup>9</sup> (3- + 4MB)/DBF = (3-metylobifenyl + 4-metylobifenyl)/dibenzofluoranten; <sup>10</sup> R/(D + S) = reten/(dehydroabietan + simoneli); <sup>11</sup> EtSH/(EtSH + EtOH) = etanotiol/(etanotiol + etanol); <sup>12</sup> MeSH/(MeSH + EtOH) = metanotiol/(metanotiol + etanol); <sup>13</sup> B/ΣmB = benzen/(toluen + styren + etylobenzen + ksyleny); <sup>14</sup> B/ΣmF = benzen/(fenol + o-krezol + m-krezol + p-krezol); <sup>15</sup> ΣC<sub>10</sub>/Fenol = (n-dekan i n-decen-1)/fenol; <sup>16</sup> N/F = naftalen/fenantren; <sup>17</sup> ΣMN/ΣDMN = (1-metyloaftalen + 2-metyloaftalen)/(suma dimetyloaftalenów).

Wartości  $CPI_{ker}$  są niższe niż w przypadku węgla brunatnych z Zagłębia Konińskiego i wynoszą od 2,2 do 6,0, przy najczęstszych wartościach około 4,0 (tabela 6.18).

Wanilina i aponicyna (lignina drzew iglastych) występuje w ekstraktach próbek: S1, S11, S12, S14 oraz S7. Inne produkty rozkładu ligniny, prawdopodobnie związane z ligninami traw, to: acetofenon (S8 i S14), kwas benzoesowy (S11), ester etylowy kwasu 4-etoksybenzoesowego (S2), 4-hydroksybenzaldehyd (S14), 4-metyloacetofenon oraz alkohol benzylowy (S3 i S14).

## Zagłębie Bełchatowskie

### Kopalnia „Bełchatów”

Jedną z wyraźnych różnic pomiędzy węglami brunatnymi z kopalni „Bełchatów” a opisanymi uprzednio węglami brunatnymi jest uboga dystrybucja aromatycznych pochodnych kadinanu. Tworzy ją tylko jeden z izomerów kalamenu (choć nie znaleziono go w próbkach pochodzących ze spągu pokładu) oraz kadalen, który występował w próbkach: B1–B6, B8, B12, B13, B16, B18, B20 i B21. Całkowicie brak obu izomerów 1(10),6,8-kadinatrienu, powszechnie występujących w próbkach z innych kopalń. Natomiast ekstrakty tych węgla brunatnych zawierają kamforę (B8, B9, B12, B13, B15, B16 i B18) oraz fenchon (B15).

Kuparen należy do związków mniej rozpowszechnionych w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów”. Stwierdzono go jedynie w sześciu próbkach (B5, B8, B12, B13, B15, B19), a jego stężenia, poza próbką B15, były niskie.

Z wyjątkiem próbek B21, B2 i B1, metylobifenyle i dimetylobifenyle zostały znalezione we wszystkich badanych ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów”. Dystrybucja metylobifenyli składała się z 2-metylo-, 3-metylo- oraz 4-metylobifenylu. Dystrybucja dimetylobifenyli jest równie bogata, jak dystrybucja tych związków w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Turów”.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w ekstraktach w znacznie wyższych stężeniach niż w uprzednio badanych kopalniach. Potwierdzono obecność związków liczących od dwóch do pięciu pierścieni w cząsteczce, w tym: naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, chryzen, benzoantracen, piren, fluoren, dwa izomery benzopirenu, dwa izomery benzofluorantenu oraz perylen we wszystkich badanych ekstraktach, z wyjątkiem próbki B16 (rys. 6.28). W najwyższych stężeniach w tej grupie związków występują perylen i fenantren, przy czym stężenie fenantrenu rośnie w stosunku do stężenia perylenu wraz ze wzrostem głębokości próbki. We wszystkich badanych próbkach uwagę zwraca obecność metylopirenów.

Alkilonaftaleny występują w przedziale od naftalenu do  $C_5$ -alkilonaftalenów we wszystkich próbkach, z wyjątkiem B1, B16 i B21. Ostatnia z wymienionych próbek zawiera jedynie kadalen. Opisane wcześniej cechy wymycia wodą usuwającego lżejsze alkilonaftaleny stwierdzono w próbkach B5, B17 i B19, co odzwierciedlają niskie wartości stosunku naftalenu do fenantrenu (tabela 6.25).

**Wartości wybranych chromatograficznych wskaźników geo  
węgli brunatnych pochodzących**

Próbka	CPI <sup>1</sup>	C <sub>31</sub> S/ (S + R) <sup>2</sup>	C <sub>31</sub> ββ/ Σhop <sup>3</sup>	C <sub>30</sub> H/ C <sub>30</sub> αβ <sup>4</sup>	DNR-1 <sup>5</sup>	TNR-1 <sup>6</sup>	MPI-3 <sup>7</sup>	3-MB/2- MB <sup>8</sup>
B1	2,6	8,9	21,8	0,0	3,06	1,21	1,05	0,8
B2	2,8	7,7	18,8	92,3	3,04	0,89	0,91	–
B3	2,4	6,6	22,2	94,8	5,56	1,13	0,86	1,7
B4	2,2	6,7	8,5	85,7	2,26	0,94	1,04	2,5
B5	3,6	6,9	10,4	75,0	1,77	1,14	0,93	–
B6	3,0	5,8	19,5	95,0	1,35	1,15	0,88	0,8
B7	3,2	4,9	8,4	74,4	–	1,07	1,08	3,3
B8	4,0	5,0	13,7	85,7	2,38	0,99	1,11	1,5
B9	2,8	3,9	7,3	86,7	2,55	1,04	1,00	1,5
B10	3,6	4,5	11,5	83,3	3,28	0,96	0,67	3,1
B11	3,5	3,5	8,4	87,2	2,08	0,91	0,72	1,9
B12	2,3	3,9	19,2	94,9	2,84	0,95	0,79	1,6
B13	4,8	4,6	49,8	78,6	2,65	0,98	0,67	1,5
B14	2,3	4,8	10,5	80,0	2,36	0,90	0,84	2,0
B15	4,9	4,7	41,6	80,0	2,36	0,90	1,00	2,1
B16	3,4	3,7	5,8	84,1	2,39	1,14	0,84	2,1
B17	1,6	3,9	7,3	0,0	2,22	1,06	0,88	3,6
B18	1,9	3,6	12,3	87,3	2,75	0,99	0,94	4,2
B19	3,7	3,7	16,2	84,6	2,58	1,18	0,99	1,3
B20	5,5	3,3	12,8	94,5	1,43	0,67	0,70	5,6
B21	2,7	3,1	4,4	87,8	4,17	0,83	0,73	4,8

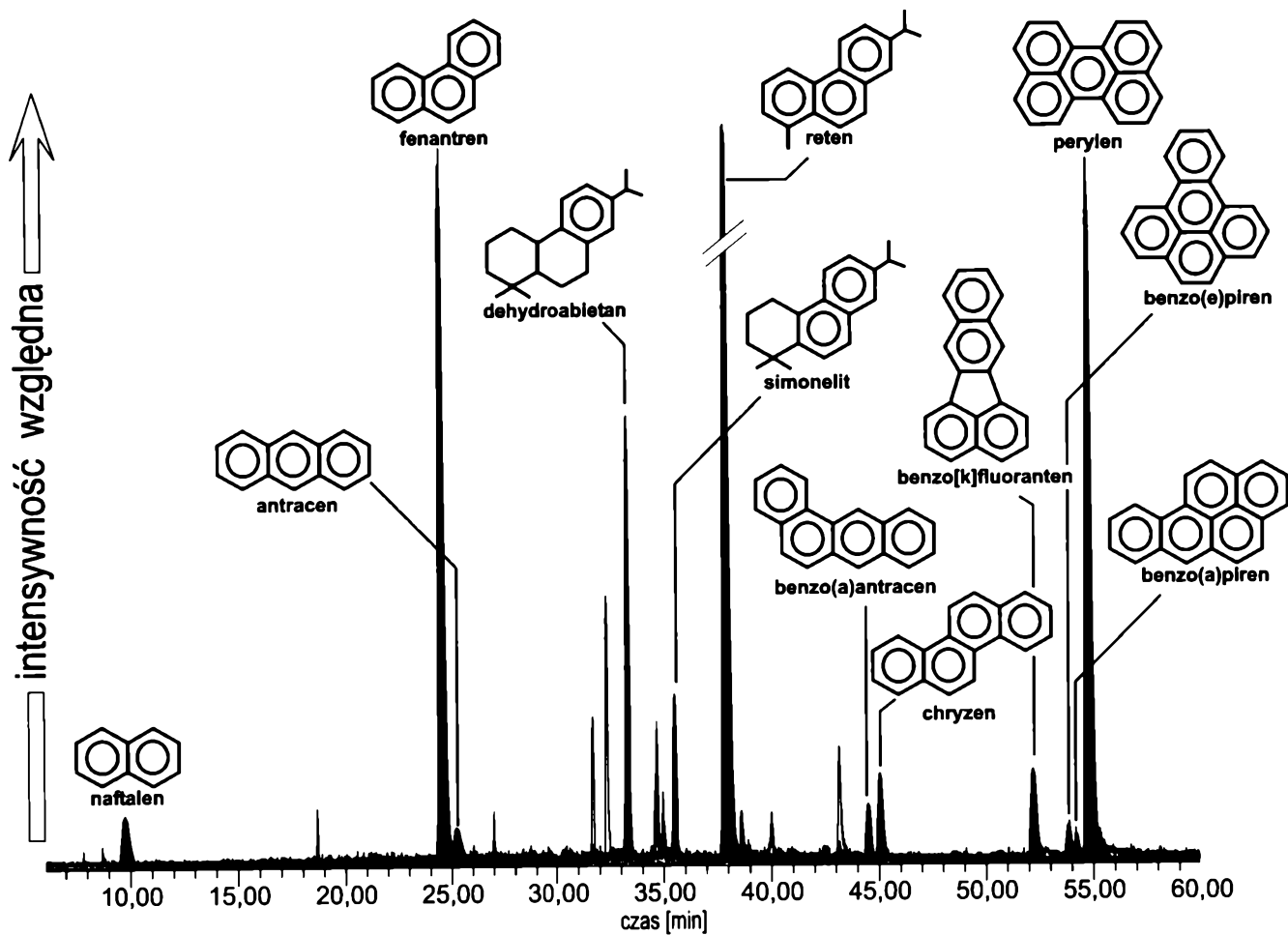
Opis wskaźników w tabelach 3.1, 3.2 i 6.13.

<sup>1</sup>CPI = 0,5[Σ(C<sub>25</sub>-C<sub>31</sub>) nieparzyste] + [Σ(C<sub>23</sub>-C<sub>31</sub>) nieparzyste]/Σ(C<sub>24</sub>-C<sub>32</sub>) parzyste; <sup>2</sup>C<sub>31</sub>S/(S + R) = 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S(17α(H),21β(H)-29-homohopan 22S + 17α(H),21β(H)-29-homohopan 22R; <sup>3</sup>C<sub>31</sub>ββ/Σhop = 17β(H),21β(H)-hopan/(17β(H),21α(H)-hopan + 17α(H),21β(H)-hopan + 17β(H),21β(H)-hopan); <sup>4</sup>C<sub>30</sub>H/C<sub>30</sub>αβ = Δ17(21)C<sub>30</sub>hopan/17α(H),21β(H)-hopan; <sup>5</sup>DNR-1 = (2,6-dimetylnaftalen + 2,7-dimetylnaftalen)/1,5-dimetylnaftalen; <sup>6</sup>TNR-1 = (236-TMN + 137-TMN)/(136-TMN + 146-TMN + 135-TMN); TMN – trimetylnaftalen; <sup>7</sup>MPI-3 = (2-metylofenantren + 3-metylofenantren)/(1-metylofenantren + 9-metylofenantren); <sup>8</sup>3-MB/2-MB

## chemicznych stopnia przeobrażenia i wpływów wtórnych z kopalni „Belchatów”

(3- + 4-MB)/DBF <sup>9</sup>	R/(D + S) <sup>10</sup>	EtSH/(EtSH + EtOH) <sup>11</sup>	MeSH/(MeSH + EtOH) <sup>12</sup>	B/ $\Sigma$ mB <sup>13</sup>	B/ $\Sigma$ mF <sup>14</sup>	$\Sigma$ C <sub>10</sub> /Fenol <sup>15</sup>	N/F <sup>16</sup>	$\Sigma$ MN/ $\Sigma$ DMN <sup>17</sup>
0,57	2,24	2,5	9,3	0,15	0,15	0,28	0,04	–
–	0,03	1,5	4,8	0,15	0,11	0,10	0,06	0,64
0,58	0,06	9,5	7,2	0,38	0,17	0,03	0,07	0,29
0,62	0,39	1,5	6,7	0,16	0,23	0,60	0,02	0,03
–	0,10	2,2	5,7	0,10	0,02	0,09	0,01	–
0,57	0,06	42,2	11,5	0,32	0,11	0,02	0,03	0,44
0,54	0,66	1,0	30,8	0,14	0,06	0,12	0,01	0,09
0,51	0,06	3,1	8,4	0,15	0,32	0,09	0,01	0,22
0,65	0,52	1,5	5,8	0,13	0,14	0,37	0,01	0,08
0,44	0,05	2,7	12,5	0,27	0,13	0,02	0,01	0,09
0,35	1,29	9,5	20,1	0,65	0,18	0,03	0,01	–
0,44	0,26	1,1	25,2	0,18	0,11	0,08	0,08	0,53
0,41	5,79	0,9	16,2	0,19	0,53	0,25	0,01	0,48
0,41	0,66	1,0	16,2	0,30	0,49	0,66	0,28	0,80
0,42	0,66	5,1	54,3	0,25	0,49	0,20	–	–
0,66	0,61	3,0	19,7	0,22	0,13	0,06	0,03	0,54
0,55	0,23	1,0	32,9	0,16	0,04	0,02	0,01	0,22
0,64	4,90	1,1	16,7	0,18	0,02	0,05	0,07	0,29
1,00	0,01	0,5	9,7	0,23	0,24	0,04	0,03	0,44
0,48	0,42	2,9	20,3	0,20	1,25	0,25	0,04	–
0,59	0,66	37,5	30,1	0,29	0,13	0,04	0,01	0,09

= 3-metylobifenyl/2-metylobifenyl; <sup>9</sup>(3- + 4MB)/DBF = (3-metylobifenyl + 4-metylobifenyl)/dibenzofluoranten; <sup>10</sup>R/(D + S) = reten/(dehydroabietan + simonelit); <sup>11</sup>EtSH/(EtSH + EtOH) = etanotiol/(etanotiol + etanol); <sup>12</sup>MeSH/(MeSH + EtOH) = metanotiol/(metanotiol + etanol); <sup>13</sup>B/ $\Sigma$ mB = benzen/(toluen + styren + etylobenzen + ksyleny); <sup>14</sup>B/ $\Sigma$ mF = benzen/(fenol + *o*-krezol + *m*-krezol); <sup>15</sup> $\Sigma$ C<sub>10</sub>/Fenol = (*n*-dekan i *n*-decen-1)/fenol; <sup>16</sup>N/F = naftalen/fenantren; <sup>17</sup> $\Sigma$ MN/ $\Sigma$ DMN = (1-metylonaftalen + 2-metylonaftalen)/(suma dimetylonaftalenów).



Rys. 6.28. Dystrybucja wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych na przykładzie ekstraktów węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” (próbka B18); sumaryczny chromatogram jonowy  $m/z = 128 + 178 + 202 + 228 + 252$

Dystrybucja alkilofenantrenów zależy od głębokości poboru próbki. Pobrane w porządku szóstym wydobywczym węgle brunatne zawierają dystrybucję węższą, obejmującą związki od fenantrenu do trimetylofenantrenów, podczas gdy próbki pobrane głębiej cechuje dystrybucja od fenantrenu do C<sub>4</sub>-alkilofenantrenów.

W ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” zidentyfikowano następujące funkcyjne i aromatyczne związki związane z diterpenoidami: feruginol, hinokion (tylko w B15), sugiol, totarolon (tylko w B15), abieta-8,11,13-trien-7-on, octan 6,8,11,13-podokarpetraen-12-olu, ester metylowy kwasu dehydroabietanowego, 12-metoksy-19-nor-4,8,11,13-podokarpetraen-7-on, 12-metoksy-8,11,13-podokarpatrien-16-al, 4b,5,6,7,8,8a,9,10-oktahydro-4b,8-dimetylo-2-izopropylfenantren, 18-nor-8,11,13-abietatrien-3-on, 4-epihydroabietol, 15-sandarakopimaren-6,8-diol (w B1 i B2), kwas 1,2,3,4,4a,9,10,10a-oktahydro-6-hydroksyfenantrenokarboksylowy, dehydroabietan, 1,2,3,4-tetrahydroreten, simonelit oraz reten. Dehydroabietan i 8,11,13-abietatrien-7-on występowały we wszystkich próbkach.

Dystrybucja pochodnych funkcyjnych olenanu, ursenu i lupanu w ekstraktach węgla brunatnych z Bełchatowa odbiega od opisanej dla węgla brunatnych poprzednio omówionych kopalń. Nie stwierdzono obecności takich związków, jak: tarakserol, tarakseron, 24,28-bisnorlupan, 20-ursen-3,16-diol czy  $\alpha$ -amyryna.  $\beta$ -Amyryna wystąpiła tylko w jednej próbce (B15). Zidentyfikowano następujące związki tej grupy:  $\beta$ -amyryna (12-oleanen-3-ol), friedelin (D:A-friedoolean-3-on), D:C-friedoolean-8-en-3-on, kwas 5-metylo-11-okso-25-nor-9,12-oleanadien-29-karboksylowy, octan 29-okso-12,29-cycloolean-12-enylu, 2-oksoallobetulan, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-oleanatetraen, 20-ursen-16-ol, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-ursatetraen, D:A-friedursan-3-on, 13,27-cykloursan, 3-ketours-12-en, 3-lupanon, 20(29)-lupen-3-on, 24-norlupa-3-on, A-neolup-3-en, 24-norlupan, 7-fernen-3-ol, arborenon oraz 2,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen i 1,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen.

Dystrybucja pochodnych steroli obejmuje:  $\beta$ -sitosterol, 4-stigmasten-3-on, 3,5-stigmastadien-7-on, 3-stigmastenol, 3-stigmastanol, 3-stigmastanon i 3-metoksy-4-stigmasten. Choć grupa ta jest zróżnicowana, to jedna próbka zazwyczaj zawiera od jednego do dwóch związków tej grupy.

Metylowe ketony alifatyczne występują w niektórych próbkach węgla brunatnych pobranych w profilu kopalni „Bełchatów”, tj.: B1, B2, B4, B7, B8, B9, B13, B15 (wysokie stężenie), B19 i B21. Dystrybucja jest raczej wąska, z dominującym 2-nonakozanonem lub 2-hentriakontanem.

Stężenia 6,10,14-trimetylo-2-pentadekanonu występującego w próbkach B1, B8 B9 i B15 są stosunkowo wysokie. Wartości CPI<sub>ket</sub> są podobne i mieszczą się w przedziale od 2,8 do 4,8 (tabela 6.19).

W ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” nie stwierdzono estrów metylowych i etylowych kwasów tłuszczowych.

Szeroki przedział produktów rozkładu ligniny wystąpił w próbce B15, w tym: wanilina, aponicyna, 2,4-dimetoksy-6-metylobenzaldehyd, ester metylowy kwasu benzoowego i ester etylowy kwasu wanilinowego; wanilinę stwierdzono również w próbkach: B4, B7, B8, B12, B13, B16 i B18, ester etylowy kwasu benzoowego – w próbkach B18 i B19, a 2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd i 2,4-dimetoksy-6-metylobenzaldehyd w próbce B4.



### 6.4.3. Frakcje związków o wysokiej polarności (frakcje NSO)

Głównymi związkami badanymi we frakcjach związków o wyższej polarności były nasycone kwasy tłuszczowe. Wstępnie związki te poddano reakcji metylacji w sposób opisany w rozdz. 5.2, następnie wykonano analizę GC-MS i prześledzono dystrybucję estrów metylowych kwasów tłuszczowych. W celu lepszego scharakteryzowania dystrybucji tych związków wprowadzono następujące trzy wskaźniki, których wartości dla poszczególnych kopalń zamieszczono w tabelach 6.14–6.19:

1) procentowe zawartości trzech grup kwasów tłuszczowych, w zakresach długości łańcucha węglowego  $C_5$ - $C_{10}$ ,  $C_{11}$ - $C_{21}$  oraz  $C_{22}$ - $C_{33}$ , obliczone w stosunku do całości zawartości kwasów tłuszczowych;

2) stosunek zawartości kwasów tłuszczowych o krótkich łańcuchach (w przedziale  $C_5$ - $C_{19}$ ) węglowych do kwasów tłuszczowych o długich łańcuchach węglowych ( $C_{20}$ - $C_{33}$ );

3) stosunek zawartości kwasów tłuszczowych o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce do zawartości kwasów tłuszczowych o nieparzystej liczbie atomów węgla (EOP – *Even-Over-Odd Carbon Number Predominance*).

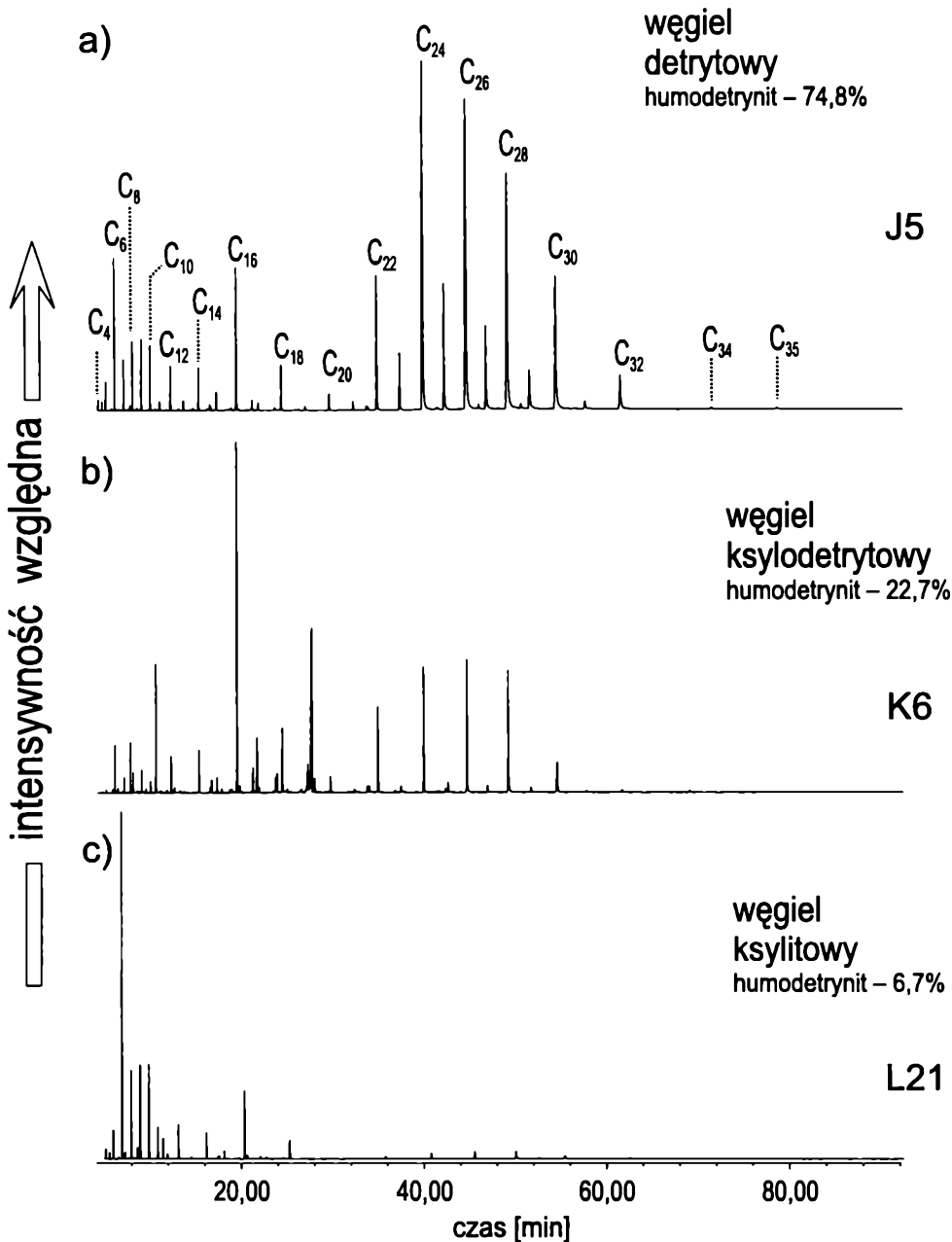
Oprócz nasyconych kwasów tłuszczowych monokarboksylowych, w wielu badanych węglach brunatnych zidentyfikowano kwasy nienasycone o jednym wiązaniu podwójnym oraz kwasy dikarboksylowe.

## Zagłębie Konińskie

### Odkrywki Kazimierz i Józwin

Dystrybucję nasyconych kwasów tłuszczowych w ekstraktach węgla brunatnych Kazimierza i Józwin cechują znaczne podobieństwa, dlatego też obie te odkrywki opisano łącznie.

We frakcjach polarnych stwierdzono obecność kwasów tłuszczowych w przedziale od 5 do 34 atomów węgla w cząsteczce. Dystrybucja tych związków jest bimodalna, z wyraźnym minimum dla  $C_{19}$  (kwas nonadekanowy) oraz  $C_{20}$  (kwas arachidowy). W większości próbek lżejsze kwasy karboksylowe stanowią znaczny procent dystrybucji, szczególnie w przypadku węgla ksylicowego. Dystrybucja kwasów tłuszczowych o dłuższych łańcuchach węglowych (powyżej  $C_{20}$ ) tworzy maksimum przy  $C_{24}$  (kwas tetrakozanowy), natomiast piki kwasów o krótszych łańcuchach stanowią szeroką grupę o prawie jednakowych wysokościach w przypadku serii kwasów o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce. Typ dystrybucji wykazuje wyraźny związek z litotypem (rys. 6.29). Węgle ksylicowe cechuje dystrybucja bogatsza w związki o łańcuchach węglowych krótszych (5–10 atomów węgla) lub o średniej długości (11–21), natomiast w ekstraktach węgla



Rys. 6.29. Związek pomiędzy litotypem węgla brunatnego a dystrybucją kwasów tłuszczowych w ekstraktach węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego:

$m/z = 74$ ; a – próbka J5, b – próbka K6, c – próbka L21; kwasy identyfikowano jako ich estry metylowe, cyfry przy pikach oznaczają liczbę atomów węgla w cząsteczce wyjściowego kwasu tłuszczowego; dane składu petrograficznego przeliczone na stan bezpopiołowy

detrytowych przeważają (nawet do 80% zawartości) kwasy o długich łańcuchach alifatycznych o 22–36 atomach węgla, które pochodzą z wosków kutykularnych.

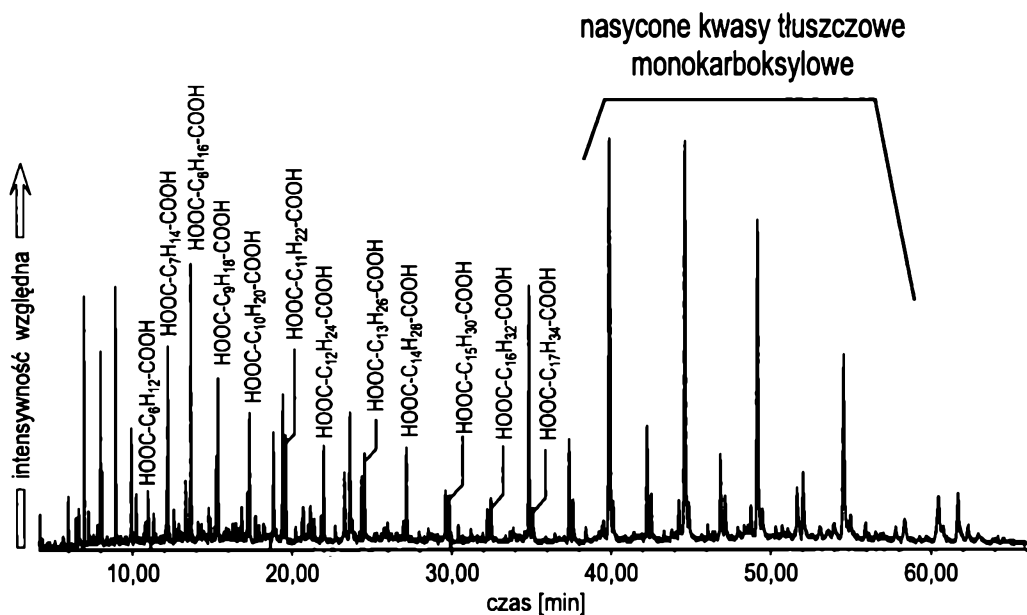
Badane węgle brunatne wykazują znaczną przewagę nasyconych kwasów tłuszczowych o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce nad kwasami o nieparzystej liczbie atomów węgla. Wynika to przede wszystkim z charakteru wyjściowego materiału biogenicznego, zdominowanego przez rośliny naczyniowe, których kwasy tłuszczowe cechuje właśnie taki typ dystrybucji. Dominacja parzystowęglowych nasyconych kwasów tłuszczowych rozpoczyna się od kwasu laurynowego ( $C_{12}$ ) i można ją obserwować aż do końca dystrybucji. Kwasy o mniejszej cząsteczce nie wykazują takiej przewagi. Wartości EOP były zróżnicowane i mieściły się w granicach 2–25, prezentując znaczną zależność od litotypu węgla brunatnego. Najwyższe wartości EOP stwierdzono w przypadku większości węgla detrytowych (w granicach 10–25), niższe wartości EOP miały ksylity (4–11).

Nie potwierdzono obecności kwasów  $\alpha,\omega$ -dikarboksylowych w ekstraktach węgla brunatnych z odkrywki Józwin, natomiast ekstrakty te są stosunkowo bogate w kwasy tłuszczowe nienasycone o jednym wiązaniu podwójnym, takie jak kwas oleinowy i palmoleinowy. Ekstrakty węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz jedynie sporadycznie zawierały kwasy alifatyczne  $\alpha,\omega$ -dikarboksyłowe, głównie o 9 i 10 atomach węgla w cząsteczce (próbki: K1, K2, K8, K10, K18 i K21). W pozostałych próbkach nie stwierdzono obecności tych związków.

## Kopalnia „Lubstów”

Dystrybucja nasyconych kwasów tłuszczowych węgla brunatnych kopalni „Lubstów” różni się od opisanej uprzednio dla innych odkrywek Zagłębia Konińskiego. We frakcjach polarnych stwierdzono obecność kwasów tłuszczowych w przedziale od 5 do 36 atomów węgla w cząsteczce. Bimodalność dystrybucji jest zaznaczona bardzo wyraźnie, z minimum stężenia dla  $C_{19}$  (kwas nonadekanowy) i  $C_{20}$  (kwas arachidowy). Maksima dystrybucji pojawiają się w przypadku kwasów o dłuższych łańcuchach węglowych (przy  $C_{24}$ – $C_{26}$ ). Część dystrybucji odpowiadająca kwasom o krótszych łańcuchach tworzy dwa niezbyt wyraźne maksima przy  $C_6$ – $C_8$  oraz przy  $C_{16}$  (kwas palmitynowy).

Detrytowe węgle pochodzące z wyeksploatowanej już części dolnego pokładu kopalni (L1–L4) cechują dość niskie wartości EOP (3–7). Pozostałe próbki pokładu dolnego prezentują znaczą przewagę kwasów tłuszczowych o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce (wartości EOP w przedziale 23–32), która maleje wraz ze zmniejszaniem się głębokości poboru próbki, by w okolicy stropu pokładu dolnego osiągnąć wartości w granicach 4–7. W pokładzie górnym, niezależnie od litotypu próbki, wartości EOP utrzymują się w przedziale 9–14. Dystrybucja w całym pokładzie dolnym jest w znacznym stopniu zdominowana przez związki o długich łańcuchach alifatycznych o 22–36 atomach węgla (30–68%), przy niskiej zawartości pozostałych dwóch grup związków. Dopiero w pokładzie



Rys. 6.30. Dystrybucja kwasów dikarboksylowych w ekstraktach węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego (próbka L2);  $m/z = 98$

górnym, zawierającym także węgle ksylicowe, dystrybucja nasyconych kwasów tłuszczowych zostaje wzbogacona w związki o krótszych łańcuchach (24–78%) i o średniej długości (18–63%).

$\alpha,\omega$ -Dikarboksylowe kwasy alifatyczne pojawiły się w szerokim przedziale związków jedynie w próbkach archiwalnych pochodzących z dolnej, wyeksploatowanej już części kopalni (rys. 6.30). Dystrybucja obejmowała związki od 9 do 27 atomów węgla w cząsteczce i miała charakter monomodalny, z jednym maksimum dla lekkich kwasów, o 9–10 atomach węgla w cząsteczce. Stężenia pozostałych kwasów  $\alpha,\omega$ -dikarboksylowych zmniejszały się jednostajnie wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego. W niektórych próbkach z pokładu dolnego (L11, L12 i L13) pojawiły się jedynie kwasy o 9–11 atomach węgla w cząsteczce (podobnie jak w węglach z odkrywek Kazimierz i Józwin). W pokładzie górnym tylko dwie próbki (L16 i L17) zawierały kwasy z tej grupy o 4 i 9 atomach węgla.

## Zagłębie Turoszowskie

### Kopalnia „Turów”

Dystrybucja nasyconych kwasów tłuszczowych w przypadku węgla brunatnych Turowa jest bimodalna w zakresie związków od  $C_5$  do  $C_{34}$ , z bardzo wyraźnym maksimum dla kwasu palmitynowego ( $C_{16}$ ) i minimum stężenia dla  $C_{19}$  (kwas

nonadekanowy) oraz  $C_{20}$  (kwas arachidowy). Drugie wyraźne maksimum pojawia się w przedziale kwasów o dłuższych łańcuchach węglowych w przypadku kwasu tetrakozanowego ( $C_{24}$ ). Lżejsze kwasy tłuszczowe występują w niższych stężeniach niż w przypadku węgla brunatnych z Zagłębia Konińskiego.

Jednocześnie, w porównaniu z węglami brunatnymi Zagłębia Konińskiego, przedział wartości EOP jest znacznie mniejszy w przypadku ekstraktów węgla brunatnych z kopalni „Turów” (4–10), a większość obliczonych wartości utrzymuje się w przedziale 5–6. Nie stwierdzono zauważalnej zależności wartości EOP od litotypu w pokładach pierwszym i drugim (ława dolna). W pokładzie drugim (ława górna) wartości wskaźników dla węgla detrytowych są nieznacznie podwyższone w porównaniu z węglami ksyliowymi.

Kwasy alifatyczne dikarboksyłowe występują w ekstraktach badanych węgla brunatnych Turowa sporadycznie. Jedynie w próbce T9 stwierdzono szerszy przedział tych związków (od  $C_9$  do  $C_{23}$ ), z niewielką przewagą kwasów o parzystej liczbie atomów węgla w przedziale od  $C_{16}$  do  $C_{22}$  związków. Pozostałe próbki z Turowa zawierały o wiele mniej kwasów  $\alpha,\omega$ -dikarboksyłowych:  $C_9$  (T4, T10, T20, T12 i T27) oraz  $C_9$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{16}$  (próbka T1). W innych ekstraktach tych związków nie znaleziono.

## Zagłębie Lubuskie

### Kopalnia „Sieniawa”

Nasycone kwasy tłuszczowe występują w ekstraktach węgla brunatnych Sieniawy w zakresie związków od 5 do 34 atomów węgla. Dystrybucja jest bimodalna ze słabo zaznaczonym minimum dla  $C_{19}$  (kwas nonadekanowy) oraz dwoma maksimumami: dla  $C_{28}$  oraz  $C_{16}$ . Wartości EOP, mieszczące się w przedziale 4–13, zbliżają węgle brunatne kopalni „Sieniawa” do węgla brunatnych z kopalni „Turów”, przy czym wartość wskaźnika dla większości próbek jest bliska 5–6. Nie stwierdzono zauważalnej zależności wartości EOP od litotypu w przypadku tej kopalni. Natomiast, podobnie jak w przypadku poprzednio opisanych próbek, istnieje związek pomiędzy litotypem węgla brunatnego a zawartością kwasów o krótszych (5–10 atomów węgla), pośrednich (11–21) i długich (22–33) łańcuchach węglowych. Detrytowe i detroksylitowe węgle brunatne cechuje dystrybucja zdominowana przez kwasy długołańcuchowe, natomiast ksyliny raczej mają wyższą zawartość kwasów o krótszych i pośredniej długości łańcuchach, choć zależność ta nie jest tak wyraźna, jak w przypadku pozostałych kopalń.

Oprócz kwasów tłuszczowych, we wszystkich ekstraktach z kopalni „Sieniawa” (z wyjątkiem próbki S1) zaobserwowano występowanie kwasu 4,8,12-trimetylotridekanowego, będącego liniowym izoprenoidem, być może pochodzącym z odszczepienia bocznego łańcucha chlorofilu. Innym prawdopodobnym produk-

tem chlorofilu występującym we wszystkich ekstraktach tej kopalni jest 4,8,12,16-tetrametyloheptadekan-4-olid.

Zidentyfikowano także serię alifatycznych kwasów  $\alpha,\omega$ -dikarboksylowych od  $C_9$  do  $C_{28}$ , co stanowi najszerszą grupę tych związków wśród badanych kopalń (rys. 6.30). Również stężenia tych związków są stosunkowo wysokie w przypadku węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa”. W zakresie od  $C_{16}$  do  $C_{28}$  stwierdzono przewagę kwasów  $\alpha,\omega$ -dikarboksylowych o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

Kolejną grupę związków zidentyfikowaną w niektórych frakcjach polarnych węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa” (np. w próbce S8) stanowią nienasycone kwasy tłuszczowe, takie jak kwas palmoleinowy (9-heksadecenowy) czy kwas oleinowy (9-oktadecenowy).

## Zagłębie Bełchatowskie

### Kopalnia „Bełchatów”

Nasycone kwasy tłuszczowe występują w ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” w zakresie związków  $C_5$ - $C_{35}$ , przy znacznej dominacji związków o dłuższych łańcuchach węglowych w przypadku węgla detrytowych i detroksylitowych (nawet do 55–80% zawartości). Natomiast dystrybucja w ekstraktach węgla ksylitowych jest zdominowana przez związki o krótszych łańcuchach alifatycznych o 5–10 atomach węgla w cząsteczce lub kwasy o pośredniej długości łańcucha (11–21). Maksima dystrybucji występują dla  $C_{28}$ - $C_{30}$  w przypadku długołańcuchowych kwasów oraz przy  $C_{16}$  w zakresie związków krótkołańcuchowych, natomiast minima pojawiły się przy  $C_{10}$  i  $C_{19}$ . Dystrybucja nasyconych kwasów tłuszczowych jest bimodalna, ze słabo zaznaczonym minimum dla  $C_{19}$ . Wartości EOP węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” są stosunkowo niskie w porównaniu z ich odpowiednikami innych węgla (4–9) i przypominają wartości tego wskaźnika obliczone dla węgla brunatnych Turowa. Nie stwierdzono zauważalnej zależności wartości EOP od litotypu węgla brunatnego.

Kwasy  $\alpha,\omega$ -dikarboksylowe, stwierdzone w badanych ekstraktach węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów”, mają szerszy zakres dystrybucji w porównaniu z dystrybucją węgla brunatnych z kopalni „Sieniawa”, bo od  $C_7$  do  $C_{30}$ . Dystrybucja tych związków jest zdominowana przez kwasy o długich łańcuchach węglowych, powyżej 18 atomów węgla w cząsteczce, i wykazuje przewagę związków o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce. W próbkach B2, B17 i B19 związki te nie występują.

## 6.5. Charakterystyka składu chemicznego frakcji makromolekularnej badanych węgli brunatnych

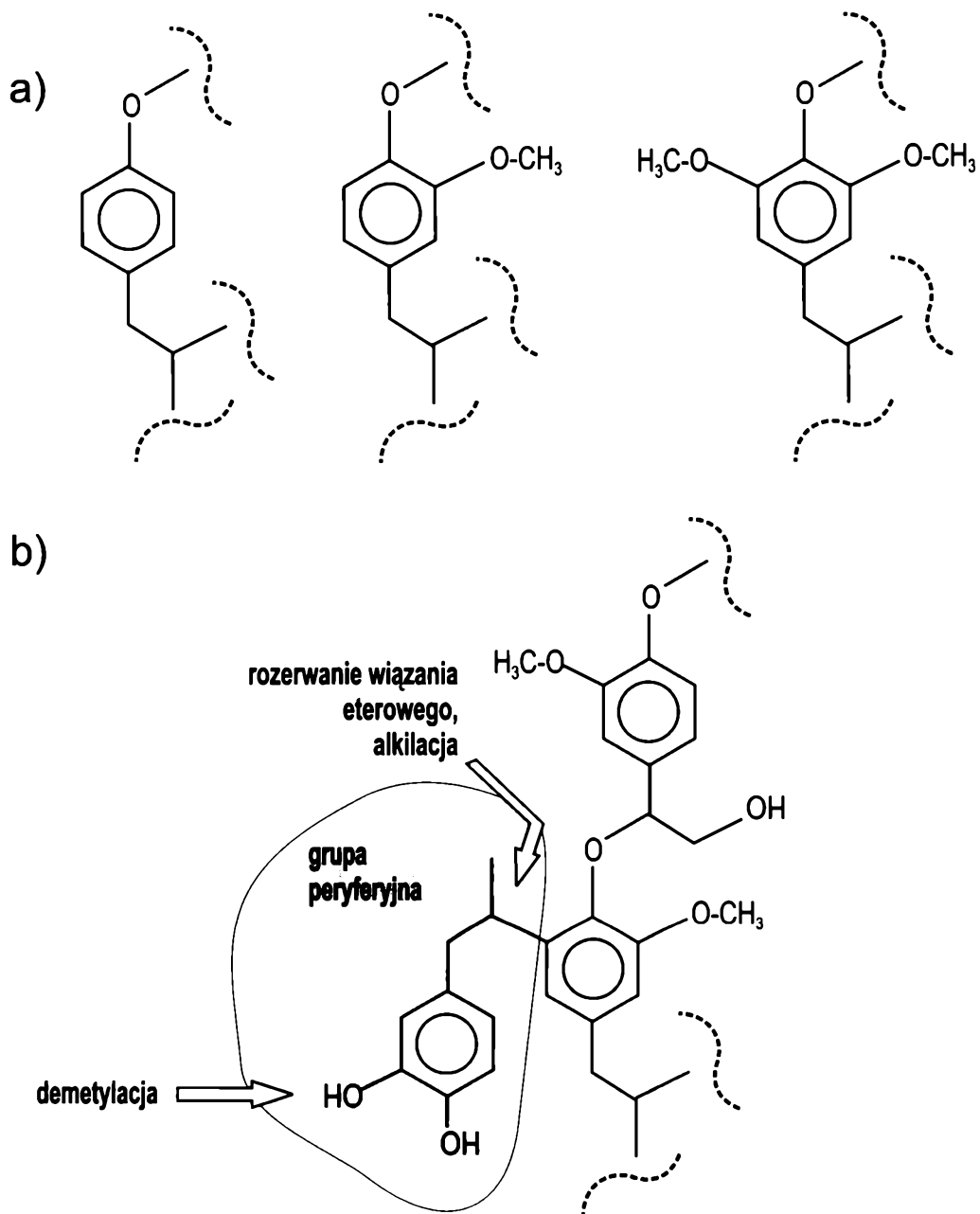
Fracje makromolekularne zostały wyodrębnione z materii organicznej badanych węgli brunatnych po ekstrakcyjnym usunięciu frakcji bitumicznej, zawierającej związki o niższych masach cząsteczkowych. Skład chemiczny frakcji makromolekularnej został przebadany metodą pirolizy błyskawicznej sprzężonej z chromatografią gazową i spektrometrią mas (Py/GC-MS). Znaczny udział w tworzeniu się tej frakcji węgli brunatnych mają ligniny oraz celuloza, co wpływa na charakter analizowanych produktów pirolizy. W badanych węglach brunatnych ze wszystkich kopalń i odkrywek stwierdzono istnienie współzależności pomiędzy litotypem węgla brunatnego a dystrybucją pochodnych fenolu, będących produktem rozkładu lignin, co zostało opisane w rozdz. 7.1. W celu lepszego scharakteryzowania frakcji makromolekularnej obliczono sumaryczne procentowe zawartości trzech rodzajów produktów termicznego rozpadu ligniny, zaszeregowane do tych grup na podstawie ich typu struktury cząsteczkowej (rys. 6.31). Wartości te dla węgli brunatnych z poszczególnych kopalń przedstawiają tabele 6.14–6.19.

### 6.5.1. Zagłębie Konińskie

#### Złoże Pątnów

#### Odkrywki Kazimierz i Józwin

Efekty pirolizy frakcji makromolekularnej węgli brunatnych odkrywek Józwin i Kazimierz zostały opisane wspólnie, ze względu na ich podobną charakterystykę. Następujące pochodne fenolu zidentyfikowano w produktach rozkładu termicznego: fenol, *o*-, *p*- i *m*-krezol, *p*-winylofenol, *p*-etylofenol, 2,4- i 3,5-ksylenol, 2-metoksy-6-metylofenol, gwajakol oraz jego pochodne alifatyczne (*p*-metylogwajakol, *p*-etylogwajakol, *p*-winylogwajakol), 4-metylobenzenodiol i 3-metylobenzenodiol, 2-metoksy-6-metylofenol, 4-(etoksymetylo)-2-metoksyfenol, eugenol, dwa izomery izoeugenolu i cerulignol. Produkty pochodzące z lignin drzew liściastych o szkielecie cząsteczkowym alkoholu sinapylowego, takie jak: 3-metoksy-1,2-benzenodiol, kwas 3,5-dihydroksybenzoesowy, dwa izomery 2,6-dimetoksy-4-(2-propenylo)-fenolu (metoksyeugenol), acetosyringon, aldehyd 3,5-dimetoksy-4-hydroksycynamonowy i 2,6-dimetoksy-4-etylobenzaldehyd, są obecne w wysokich stężeniach jedynie w próbce J11, a w znacznie niższych stężeniach w próbce J3 (rys. 6.32). W pozostałych próbkach z tych dwóch



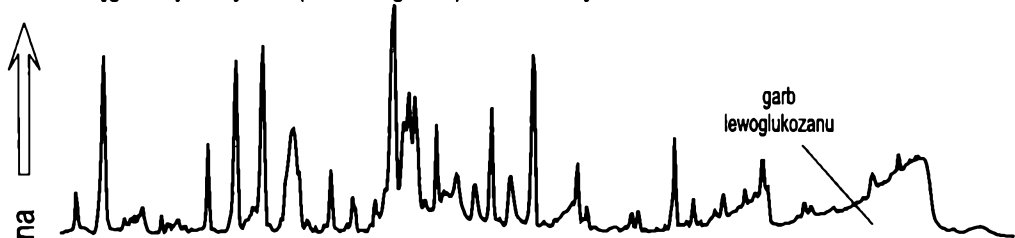
**Rys. 6.3 a.** Przypuszczalne struktury lignin o różnym źródle biologicznym występujące w badanych węglach brunatnych  
**b.** Procesy przekształcenia lignin (za: Hatcher, Clifford 1997)



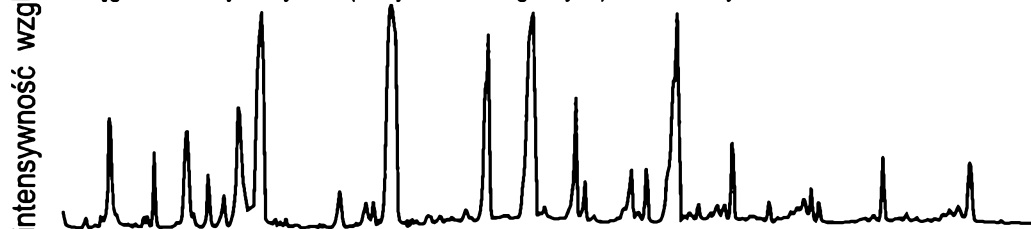
węgiel detrytowy L6 (trawy), humotekstynit – 13,6%



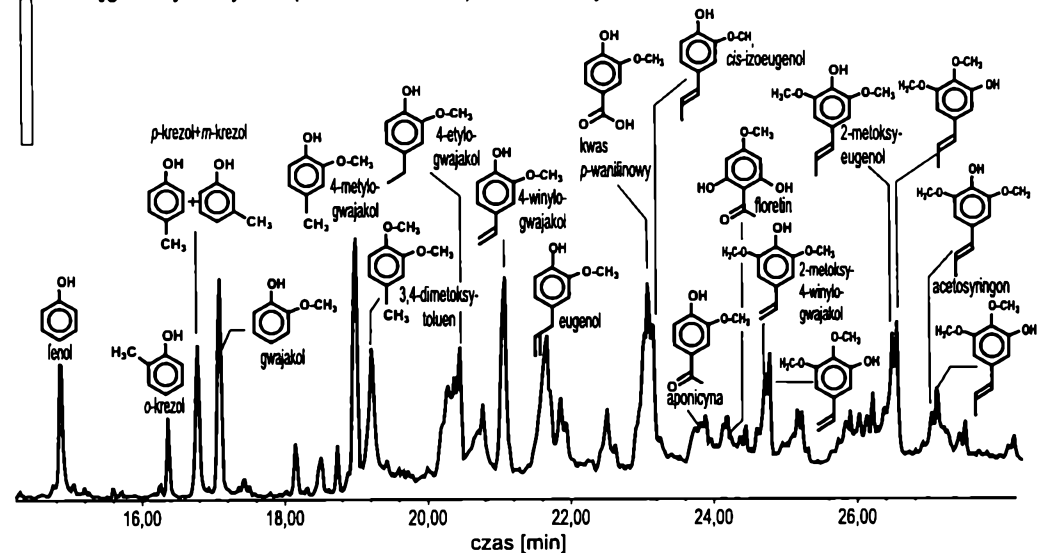
węgiel ksylitowy L21 (drzewo iglaste), humotekstynit – 84,8%



węgiel detroksylitowy K10 (detryt z drzew iglastych), humotekstynit – 34,1%



węgiel ksylitowy J11 (drzewo liściaste), humotekstynit – 60,6%



Rys. 6.32. Dystrybucja związków fenolowych pochodzących z pirolizy lignin obecnych we frakcji makromolekularnej węgla brunatnych; całkowite chromatogramy jonowe

odkrywek związku tej grupy występują sporadycznie, nie stanowiąc znaczących składników makromolekuły.

Niektóre pirolizaty (np. K5, K7) zawierały także produkty rozpadu ligniny o wyższych masach cząsteczkowych, np.: 3-metoksy-4-(fenylometoksy)-benzaldehyd, 4-metoksy-3-(fenylometoksy)-benzaldehyd, kwas 2-benzylloksyfenylooctowy i 1,2-dibenzylloksyetan ( $m/z = 242$ ), zawierające po dwa monomery ligninowe w cząsteczkach.

We wszystkich próbkach z tych odkrywek stwierdzono obecność benzenu wraz z jego pochodnymi alifatycznymi, takimi jak: toluen, etylobenzen, styren, ksyleny, 1-etylo-4-metylobenzen i trimetylobenzeny, oraz pochodnymi funkcyjnymi, np. benzaldehyd.

W grupie lekkich substancji występują trzy rodzaje związków: lekkie węglowodory alifatyczne, jak: propan, 1,1-dimetylocyklopropan, 2-metylo-1-propen, 1,3-pentadien, 1-metylo-1,3-cyklopentadien, związki tlenowe, takie jak: aceton, etanol, acetaldehyd, metanotiol, etanotiol, dimetylosulfid, oraz disiarczek węgla. Częstym składnikiem wśród związków azotu był hydrazyd kwasu octowego. Stwierdzono również obecność połączeń siarki o wyższych masach cząsteczkowych, np. 2,4-dimetylotiofenu. W porównaniu z węglami brunatnymi innych badanych kopalń frakcja makromolekularna węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz zawiera szeroki przedział związków siarki występujących w stosunkowo wysokich stężeniach. Do oszacowania zawartości tej grupy związków zaproponowano dwa nowe wskaźniki:

1) stosunek etanotiolu do sumy etanolu i etanotiolu –  $\text{EtSH}/(\text{EtOH} + \text{EtSH})$ , oznaczanych na chromatogramie jonowym  $m/z = 46$ ;

2) stosunek metanotiolu do sumy etanolu i metanotiolu –  $\text{MeSH}/(\text{EtOH} + \text{MeSH})$ , oznaczanych na chromatogramie jonowym  $m/z = 46$ .

Węgle brunatne z odkrywki Józwin zawierają znacznie mniej związków tej grupy niż węgle brunatne z odkrywki Kazimierz, chociaż nadal ich stężenia są stosunkowo wysokie.

Produkty pirolizy zawierające pierścień furanu pochodzą najprawdopodobniej z cukrów, w tym z rozkładu celulozy. Należą do nich takie związki, jak: furan, 2,5-dimetylofuran, furfural, 2-izopropylofuran, 2,3-dihydrofuran, a z substancji o wyższych masach cząsteczkowych lewoglukoza (1,6-anhydro-D-glukopiranoza) i 1,6-anhydro-D-galaktofuranoza (J9).

W pirolizatach występują również niektóre lekkie terpenoidy, jak: kamfen,  $\alpha$ -pinen i *o*-cymen.

Węglowodory alifatyczne w szerszym przedziale pojawiają się jedynie w pirolizatach węgla brunatnych detrytowych, gdzie ich dystrybucja może obejmować od  $C_5$  do  $C_{30}$  węgla w łańcuchu, przy czym dominują *n*-alkany. Stężenia *n*-alkanów są znacznie niższe, a ich dystrybucja przypomina dystrybucję *n*-alkanów. Można wyróżnić dwa główne typy dystrybucji tych związków:

1) dystrybucja zdominowana przez lekkie *n*-alkany od *n*-heksanu do *n*-oktanu (np. K20, K21 i K16); stężenia cięższych związków maleją wraz ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego;

2) dystrybucja zdominowana przez związki o kilkunastu atomach węgla (zwykle maksimum dla  $n$ -tridekanu lub  $n$ -tetradekanu); ten typ dystrybucji jest znacznie częściej spotykany od poprzedniego.

W niektórych próbkach występują  $n$ -alkany o dystrybucji pośredniej w porównaniu z dwiema opisanymi z dwoma maksimumami: dla  $n$ -heptanu i  $n$ -tridekanu. Znaczna część ksylitów nie zawiera w swych pirolizatach związków alifatycznych.

W dystrybucjach  $n$ -alkenów i  $n$ -alkanów nie stwierdzono istnienia przewagi związków o parzystej bądź nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, z uwagi na to, że pochodzą one z krakingu makromolekuły. Wpływ termiczny, powodując pękanie wiązań chemicznych makromolekuły, zaciera cechy charakterystyczne pierwotnej materii organicznej.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w stosunkowo niskich stężeniach w pirolizatach. Jedynie naftalen i metylonaftaleny oraz fenantren i metylofenantreny stwierdzono we wszystkich próbkach z odkrywek Kazimierz i Józwin. Ich stężenia w pirolizatach zwiększają się w profilu pokładu, odzwierciedlając wzrost aromatyzacji makromolekuły pomimo małej miąższości pokładu. Niewielkie ilości kadinatrienu i kalamenenu potwierdzono w próbkach pobranych najgłębiej (K9). Dimetylonaftaleny pojawiły się w niektórych pirolizatach węgla z odkrywki Józwin (np. J9).

## Kopalnia „Lubstów”

Produkty rozkładu termicznego lignin są zdominowane przez wysokie stężenia fenolu i  $p$ -krezolu we wszystkich pirolizatach detrytowych węgla brunatnych z kopalni „Lubstów”, niezależnie od pokładu. Pochodne gwajakolu występują w znacznie niższych stężeniach, a praktycznie brak pochodnych alkoholu sinapylowego. Produkty węgla ksylitowych z pokładu górnego są dystrybucją przypominają te zaobserwowane dla ksylitów z odkrywek Józwin i Kazimierz. W żadnej z badanych próbek nie stwierdzono obecności produktów ligniny o dwóch monomerach w cząsteczce.

Stosunkowo wysokimi stężeniami, w porównaniu z innymi odkrywkami rejonu Konina, charakteryzują się benzen i jego alifatyczne pochodne, szczególnie w przypadku węgla brunatnych z pokładu dolnego. Zawartość tych związków maleje w profilu pokładu, idąc ku górze, co odzwierciedla malejący stopień przeobrażenia materii organicznej.

W grupie lekkich substancji występują lekkie nienasycone związki alifatyczne, w tym: 2-penten, 2-metylobuten, 1,3-pentadien, 2-metylo-1,3-butadien, 1,5-heksadien, 4-metylocyklopenten, 1-heksen, 1,3-cykloheksadien, wśród związków tlenu: kwas mrówkowy, kwas octowy, aceton, aldehyd octowy, octan metylu oraz 2-butanon. Zawartości związków siarki, zobrazowane wartościami stosunku etanotolu do etanolu, oraz stosunek metanotolu do etanolu są znacznie niższe dla dolnego pokładu Lubstowa niż w przypadku węgla brunatnych Kazimierza i Józwin, natomiast zbliżają się do wartości obliczonych dla tych kopalni w przypadku pokładu górnego.

Węglowodory alifatyczne tworzą istotną grupę związków w pirolizatach węgla detrytowych kopalni „Lubstów”. Stwierdzono obecności *n*-alkanów w przedziale od *n*-pentanu do *n*-heksakozanu, przy czym najwyższe stężenia wykazują związki stosunkowo lekkie, jak *n*-heptan i *n*-oktan (typ dystrybucji pierwszej, opisanej dla węgla brunatnych z odkrywek Kazimierz i Józwin). Stężenia pozostałych *n*-alkanów maleją jednostajnie w szeregu homologicznym wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej. *n*-Alkanom występującym w najwyższych stężeniach towarzyszą *n*-alkeny-1 i ketony alifatyczne o podobnym przedziale występowania i dystrybucji. W węglach brunatnych pokładu górnego, szczególnie w ksylytach, zawartość związków alifatycznych w pirolizatach znacząco spada w porównaniu z zawartością tych związków w węglach pokładu dolnego, podobnie jak w przypadku węgla brunatnych z odkrywek Kazimierz i Józwin.

Pirolizaty węgla brunatnych dolnego pokładu nie zawierały produktów rozpadu celulozy, takich jak 1,6-anhydro-D-glukopiranoza (inaczej: lewoglukoza) czy 1,6-anhydro-D-galaktofuranoza, opisanych w węglach brunatnych z odkrywek Kazimierz i Józwin. Związki tego typu pojawiają się jedynie w próbkach pobranych w wyższych partiach pokładu górnego. Natomiast wszystkie próbki zawierały lekkie produkty rozpadu cukrów, jak: furan, 2,5-dimetylofuran, furfural, 2-izopropylfuran i 2,3-dihydrofuran.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne w pirolizatach węgla brunatnych Lubstowa wykazują dystrybucję znacznie bogatszą w związki niż w pirolizatach węgla brunatnych pozostałych kopalń Konina. Stwierdzono obecność naftalenu i alkilonaftalenów o 1–5 atomach węgla w łańcuchu alifatycznym, fenantrenu i antracenu i ich pochodnych alkilowych C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> oraz pirenu. Nie stwierdzono obecności wyższych wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

## 6.5.2. Zagłębie Turoszowskie

### Kopalnia „Turów”

W pirolizatach frakcji molekularnej węgla brunatnych z kopalni „Turów” dystrybucja produktów rozkładu ligniny, stanowiących różnorodne pochodne fenolu, przypomina dystrybucję tych związków w pozostałych kopalniach, choć jej interpretacja jest trudniejsza ze względu na powszechniejsze występowanie produktów alkoholu sinapylowego o wyższym stopniu podstawienia grupami bocznymi, będącego monomerem lignin drzew liściastych. Do tych ostatnich związków należą: 2-metoksy-6-metylofenol, 3,5-ksylenol, 2,3-dimetoksytoluen i 3-metylobenzenodiol.

W pirolizatach próbek z pierwszego i drugiego pokładu (ława dolna) kopalni „Turów” zawartość lekkich związków siarki, takich jak: etanotiol, disiarczek węgla i metanotiol, jest znacznie niższa niż w przypadku węgla brunatnych z odkrywek

Kazimierz i Józwin. Odzwierciedleniem tego są bardzo niskie wartości stosunku etanotolu do etanolu (tabela 6.25). W próbkach z ławy górnej pokładu drugiego związki te występują w nieco wyższych stężeniach, jednak wzrost stężenia dotyczy głównie dimetylosulfidu.

Bardzo częstym produktem pirolizy, głównie w ksylicach (również w niektórych węglach detrytowych, jak T8), jest kuparen, pochodna  $\alpha$ -cedrenu, genetycznie związany z rodzinami cyprysowatych i cyprysnikowatych.

Dystrybucja *n*-alkanów i *n*-alkenów w pirolizatach węgla brunatnych z kopalni „Turów” przypomina dwa główne typy dystrybucji opisane dla węgla brunatnych z odkrywek Kazimierz i Józwin, przy czym pierwszy typ, zdominowany przez lekkie związki, często zawiera jedynie *n*-heptan i *n*-heksan (np. T5, T18, T23). Najczęściej występuje typ drugi, z maksimum dla *n*-dodekanu lub *n*-tridekanu (rys. 6.33).

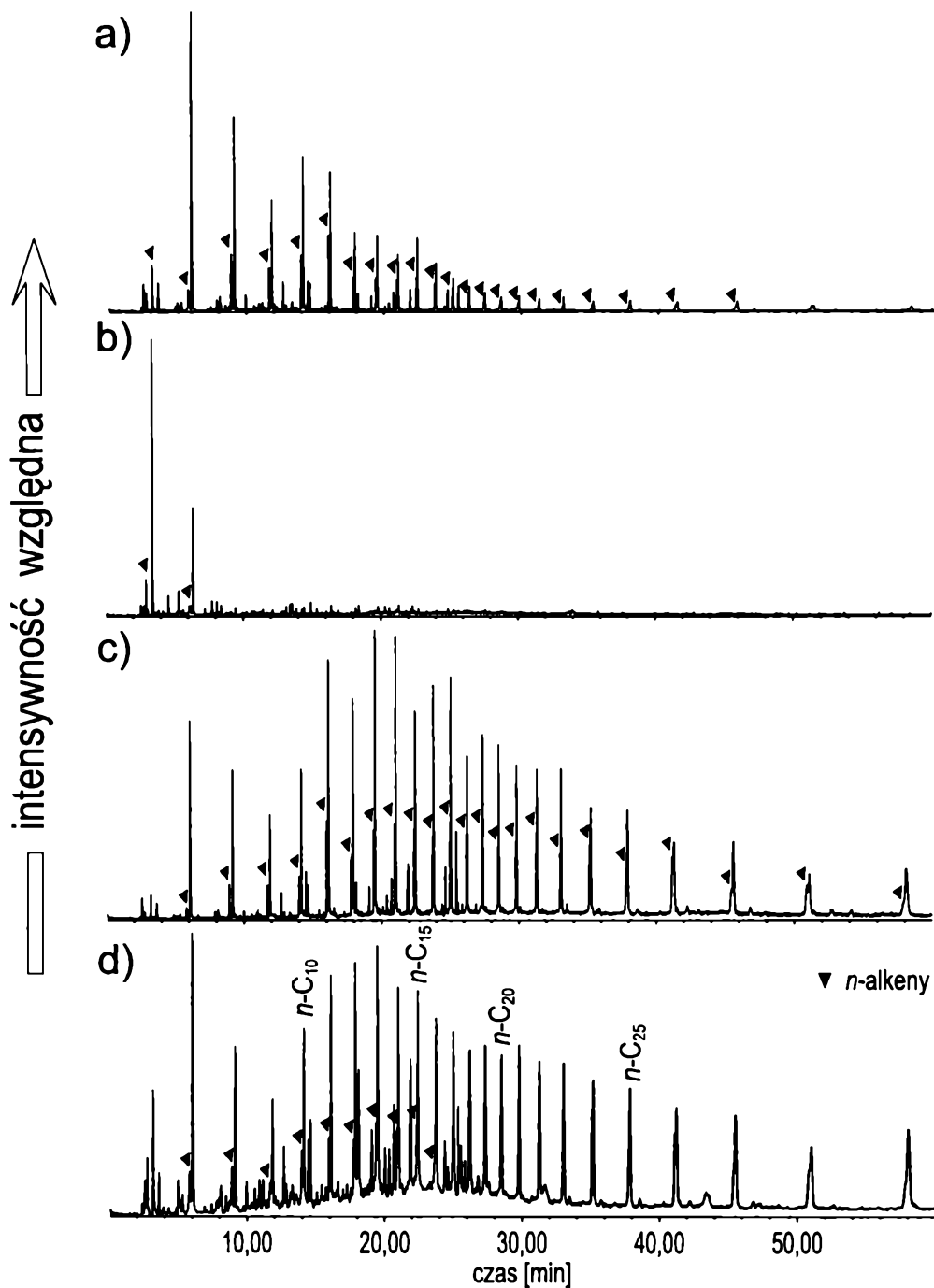
Produkty rozkładu cukrów, jak: 1,6-anhydro-D-glukopiranoza i 1,6-anhydro-D-galaktofuranoza, opisane w pirolizatach węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego występują sporadycznie w pirolizatach węgla brunatnych z kopalni „Turów”. Stwierdzono je jedynie w próbkach z pokładu drugiego (ława górna) – pobranych najpłycej, co zapewne odzwierciedla wyższy stopień przeobrażenia węgla brunatnych z kopalni „Turów” i zanik cząsteczek celulozy w strukturze makromolekuły w toku procesów ewolucji materii organicznej w pokładzie.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne wykazują znaczną zmienność dystrybucji w profilu złoża Turów. Obserwowano obecność naftalenu i alkilonaftalenów od jednego do pięciu atomów węgla w podstawnikach alifatycznych, fenantrenu i antracenu i ich pochodnych metylowych, dimetylowych i etylowych. Naftalen i jego pochodne występowały w najwyższych stężeniach. WWA o więcej niż trzech pierścieniach skondensowanych w cząsteczce nie zostały znalezione w pirolizatach.

### 6.5.3. Zagłębie Lubuskie

#### Kopalnia „Sieniawa”

Pirolizaty węgla brunatnych detrytowych (np.: S2, S9 i S13) i detroksylitowych (np.: S4, S7 i S12) z tej odkrywki cechuje znaczna zawartość związków alifatycznych (*n*-alkanów i *n*-alkenów-1) wydzielonych z makromolekuły, co sprawia, że dominują one stężeniami nad produktami termicznego rozkładu lignin. Dwa typy dystrybucji tych związków prezentuje rys. 6.33: pierwszy o stężeniu *n*-alkanów malejącym wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej (chromatogram a i b) oraz drugi cechujący się maksimum dla *n*-tridekanu i czasami niewielką przewagą *n*-alkanów o parzystej liczbie atomów w cząsteczce w zakresie *n*-C<sub>8</sub>-*n*-C<sub>12</sub> (chromatogram c i d).



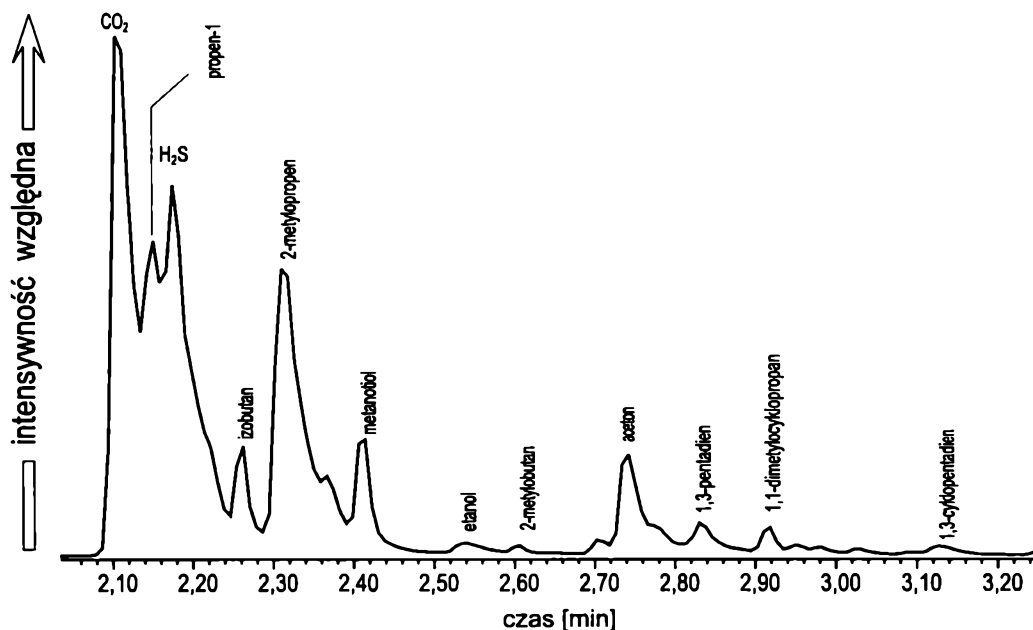
Rys. 6.33. Typy dystrybucji acyklicznych związków alifatycznych (*n*-alkanów i *n*-alkenów) w pirolizatach frakcji makromolekularnej węgla brunatnych Zagłębia Turoszowskiego i Lubuskiego:

a – próbka S8, b – próbka T18, c – próbka S2, d – próbka S6;  $m/z = 71$

Produkty rozkładu cukrów, np. 1,6-anhydro-D-glukopiranoza i 1,6-anhydro-D-galaktofuranosa, występują w jednej próbce (S5), w przeciwieństwie do węgla brunatnych odkrywek Kazimierz i Józwin, co zbliża te węgle pod względem charakteru geochemicznego do węgla brunatnych z kopalni „Turów”.

Pochodne fenolu wykazują trendy podobne do opisanych dla pozostałych kopalń, gdzie pirolizaty ksylitów są zdominowane przez pochodne gwajakolu, a pirolizaty węgla detrytowych – przez fenol i *p*-krezol. Pewną odmiennosć przejawia próbka S12 o podwyższonej zawartości substancji mineralnych.

Zawartość lekkich związków siarki, jak: etanotiol, disiarczek węgla i metanotiol, w pirolizatach węgla brunatnych kopalni „Sieniawa” jest zróżnicowana (rys. 6.34). Większość wartości obliczonych wskaźników jest raczej niska (z wyjątkiem próbki S12) i podobna do wskaźników węgla brunatnych z kopalni „Turów”.



Rys. 6.34. Dystrybucja lekkich związków w pirolizatach frakcji makromolekularnej węgla brunatnych (odkrywka Sieniawa, próbka S1); całkowity chromatogram jonowy

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne cechuje dystrybucja znacznie bogatsza w związki niż w przypadku węgla brunatnych z kopalni „Turów” i z Zagłębia Konińskiego, z wyjątkiem kopalni „Lubstów”. Stwierdzono obecność naftalenu i alkilonaftalenów, mających od jednego do pięciu atomów węgla w podstawnikach alifatycznych, fenantrenu oraz antracenu i ich pochodnych alkilowych, mających od jednego do trzech węgli w podstawnikach alifatycznych. W grupie wyższych WWA wystąpiły: fluoren, piren, chryzen i benzo(a)antracen. Tak bogata dystrybucja tych związków pojawiła się w ekstraktach próbek węgla S2, S7 i S8 pobranych w części spągowej pokładu VI. W pozostałych próbkach dystrybucja WWA jest uboższa i bardziej podobna do typu opisanego w przy-

padku węgla brunatnych odkrywek Józwin i Kazimierz. W żadnej próbce nie stwierdzono obecności WWA o pięciu pierścieniach skondensowanych w cząsteczce.

## 6.5.4. Zagłębie Bełchatowskie

### Kopalnia „Bełchatów”

W pirolizatach węgla brunatnych z tej kopalni pochodne fenolu wykazują trendy podobne do opisanych dla pozostałych kopalń, gdzie pirolizaty ksylitów są zdominowane przez pochodne gwajakolu, a pirolizaty węgla detrytowych – przez fenol i *p*-krezol. Od tego trendu znacznie różni się próbka węgla detrytowego B18, której pirolizat jest zdominowany przez pochodne gwajakolu. Spośród pochodnych alkoholu sinapyłowego zidentyfikowano 2-metoksy-6-metylofenol (powszechnie), antiarol (B21 i B15) i 3-metylobenzenodiol (B9). W wielu pirolizatach, szczególnie węgla brunatnych z poziomu VI (np.: B14, B15, B19, B20, B21), dominują produkty lekkie, głównie związki alifatyczne i tlenowe, jak: aceton, etanol, 1-propanol. Na tle węgla brunatnych z pozostałych kopalń zawartość lekkich związków siarki, takich jak: etanotiol, disiarczek węgla i metanotiol, w pirolizatach węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów” jest raczej niska, co obrazują policzone stosunki stężenia etanotiolu do etanolu oraz metanotiolu do etanolu (tabela 6.25).

Występowanie serii acyklicznych węglowodorów alifatycznych ograniczone jest do węgla detrytowych i detroksylitowych, z wyjątkiem wspomnianej już próbki B18. Dwa główne typy dystrybucji tych związków są podobne do opisanych dla innych kopalń.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne stanowią związki o niskich stężeniach. Zidentyfikowano naftalen, fenantren, antracen, piren i fluoren. W żadnej próbce nie stwierdzono obecności WWA o pięciu pierścieniach skondensowanych w cząsteczce. Pochodne alifatyczne naftalenu obejmowały związki mające od jednego do czterech atomów węgla w podstawnikach alifatycznych, a pochodne fenantrenu i antracenu ograniczone były do pochodnych metylowych.



## Dyskusja wyników i wnioski

### 7.1. Źródła biologiczne materii organicznej węgla brunatnych

Ze względu na stosunkowo niski stopień przeobrażenia węgla brunatnych źródło biogeniczne materii organicznej ma istotny wpływ na jej charakterystykę, w tym również na skład chemiczny, zarówno frakcji o niskich masach cząsteczkowych, jak i frakcji makromolekularnej. Znaczna część wykonanych analiz wykazuje dobrą korelację między litotypem (oraz składem macerałowym) a uzyskanymi wynikami. Wpływ składu macerałowego węgla brunatnych nie dotyczy jedynie wartości odnoszących się do wskaźników źródła biologicznego oraz warunków depozycji, ale także tych wskaźników, które są stosowane w geochemii do oceny stopnia przeobrażenia materii organicznej.

Na przykład stwierdzono, że w przypadku badanych próbek wartości  $T_{\max}$  (temperatura maksymalna Rock Eval) węgla ksylicytowych są niższe przeciętnie o około 50°C w porównaniu z wartościami  $T_{\max}$  węgla detrytytowych (rys. 6.1 i 6.5). Szczególnie dobrze widoczne jest to w przypadku węgla brunatnych ze złoża Lubstów (tabela 6.9). Podobnie różnicują się wartości wskaźnika wodorowego (HI) w zależności od litotypu węgla brunatnego (rys. 6.2) oraz wskaźnika produktywności (PI). Ten ostatni parametr wykazuje korelację z zawartością tekstynitu dla węgla brunatnych ze złóż Lubstów i Bełchatów (współczynnik korelacji dla obu kopalń 0,59). Również wartości wskaźnika  $S_1$  – zawartości wolnych węglowodorów, w przypadku Lubstowa i Bełchatowa (rys. 6.3 i 6.7), wykazują dość wysokie wartości współczynnika korelacji z sumą tekstynitu i tekstoulminitu, odpowiednio 0,62 i 0,70. W pozostałych badanych kopalniach współczynniki korelacji są znacznie niższe.

W większości próbek dominuje humusowy kerogen typu III o wartościach  $S_2/S_3$  poniżej 10. Próbki wzbogacone w składniki lipidowe (liptynit) cechują się podwyższonymi wartościami parametrów geochemicznych szczątkowego potencjału genetycznego  $S_2$  i wskaźnika wodorowego HI. Uwagę zwracają trzy węgle detrytowe półbitumiczne i detroksylitowe Turowa (T9, T12 i T17) (rys. 6.8), których punkty projekcyjne znalazły się na obszarze kerogenu typu II ze względu na wysokie wartości całkowitej zawartości węglowodorów ( $S_2$ ). Próbki te cechują się także wysokimi wartościami HI oraz, w przypadku próbki T9, wysoką zawartością bitu-

minu (27,7%, tabela 5.1). Być może ich przesunięcie na obszar kerogenu II na rys. 6.8 jest związane z zawartością bituminu, a nie obecnością kerogenu II.

Należy podkreślić, że analiza pirolityczna Rock Eval należy do tzw. *screening methods*, czyli metod ogólnego oszacowania właściwości geochemicznych materii organicznej. Ponadto opracowano ją dla materii organicznej rozproszonej w skałach i znajdującej się w tzw. oknie roponośnym, czyli zasadniczo o stopniu przeobrażenia termicznego odpowiadającym wartościom refleksyjności wityritu powyżej 0,5%, a nie dla materii organicznej o znacznie niższym stopniu przeobrażenia i wysokim stopniu koncentracji (Espitalie i in. 1977, 1985; Peters 1986; Kotarba, Szafran 1985; Kotarba, Wilczek 1990). Jest to powodem silniej zaznaczającego się wpływu typu pierwotnego materiału biogenicznego na wyniki metody niż w przypadku materii organicznej będącej na etapie katagenezy.

Z przytoczonych względów identyfikacja biologicznego pochodzenia materii organicznej ma istotny wpływ na interpretację wyników geochemicznych. W zamieszczonej poniższej analizie posłużono się zawartościami poszczególnych macerałów po przeliczeniu ich na stan bezpopiołowy.

### **7.1.1. Wskaźniki geochemiczne a skład macerałowy w ocenie biologicznego pochodzenia materii organicznej**

Oceniając pochodzenie biologiczne badanych węgli brunatnych, oparto się na biomarkerach występujących w ekstrahowalnej frakcji materii organicznej oraz na składzie chemicznym pochodnych lignin występujących we frakcji makromolekularnej, gdzie tworzą one materiał huminowy (por. omówienie w rozdz. 7.1.2.).

Jako pierwszy zastosowano bardzo ogólny wskaźnik będący stosunkiem sumarycznej zawartości dwóch grup *n*-alkanów o krótkich (*n*-C<sub>12</sub>-*n*-C<sub>22</sub>) i długich łańcuchach alifatycznych (*n*-C<sub>23</sub>-*n*-C<sub>32</sub>) (kod wskaźnika:  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{32})$ , tabela 3.1). Identyfikacja źródła opiera się na stwierdzeniu, że długołańcuchowe kwasy tłuszczowe będące źródłem *n*-alkanów o długich łańcuchach węglowych pochodzą z materii organicznej wyższych roślin naczyniowych, głównie wosków kutykularnych (B r a y, E v a n s 1961). Cechą charakterystyczną takich dystrybucji *n*-alkanów jest przewaga związków o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, wyrażona za pomocą wskaźnika CPI (Carbon Preference Index; tabela 3.2). W przypadku badanych próbek wartości CPI znacznie przekraczają 1,0, wskazując na terygeniczne źródło materii organicznej (B r a y, E v a n s 1961). Wartości CPI są również uzależnione od stopnia przeobrażenia, co zostanie omówione w rozdz. 7.3.

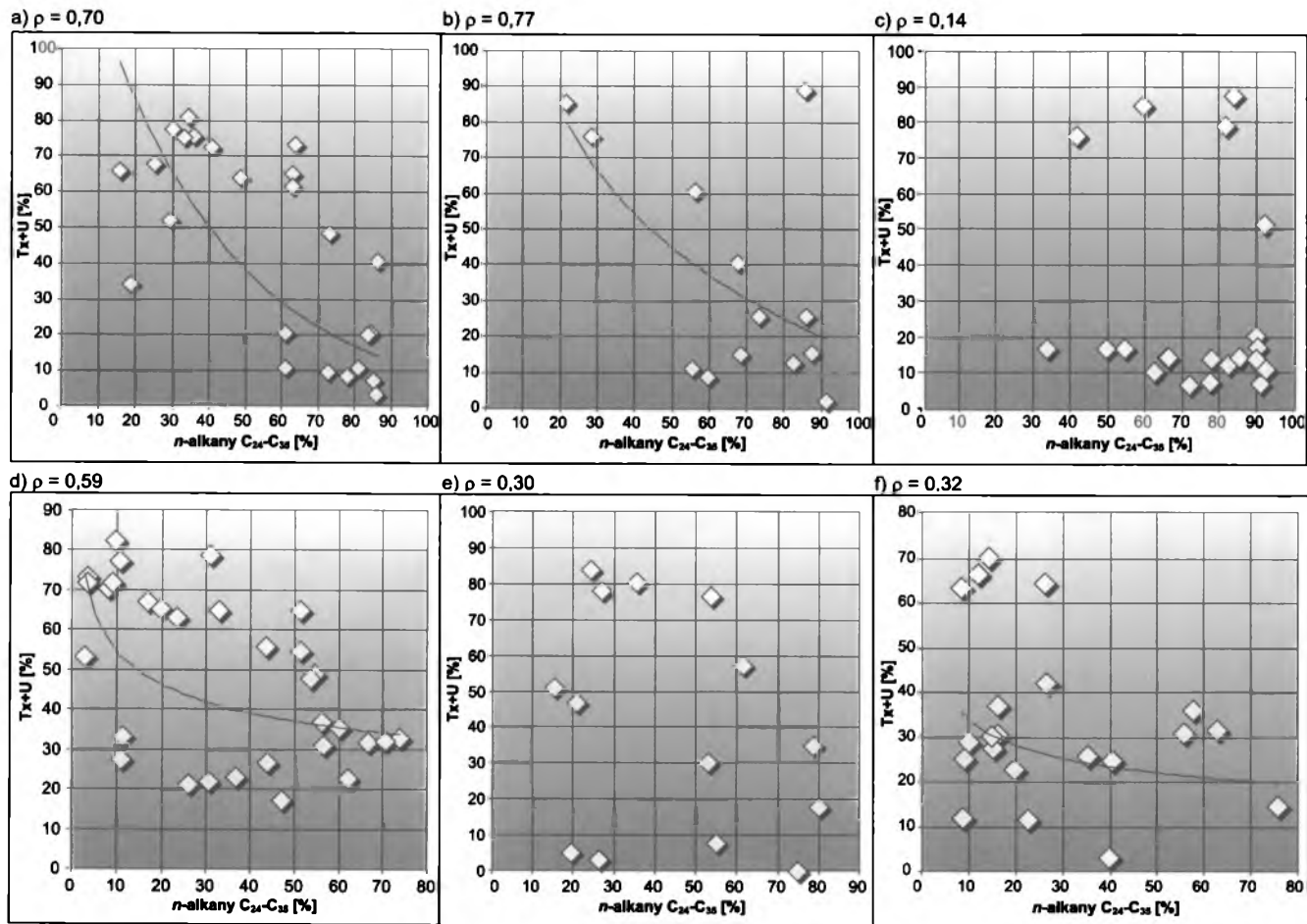
Stwierdzono, że wartości  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{32})$  wykazują znaczne zróżnicowanie (tabele 6.14–6.19). Przynajmniej dwa istotne czynniki można wskazać jako przyczyny znacznego rozrzutu wartości tego wskaźnika. Pierwszym z nich jest typ pierwotnej materii organicznej – zasadniczo węgle detrytowe i ksyłodetrytowe wykazują wyższe wartości  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{32})$ , z uwagi na wysoki udział ma-

terii biogenicznej pochodzącej z liści, w porównaniu z węglami ksyli towymi, których źródłem jest tkanka drzewna nie zawierająca kwasów tłuszczowych o tak długich łańcuchach. Drugim ważnym czynnikiem, omówionym w rozdz. 7.4, jest wymywanie wodą usuwające lżejsze *n*-alkany z frakcji bitumicznej.

Kolejny zastosowany wskaźnik stanowią procentowe udziały w całości *n*-alkanów trzech, wybranych arbitralnie, grup tych związków w przedziałach: *n*-C<sub>12</sub>-*n*-C<sub>18</sub>, *n*-C<sub>19</sub>-*n*-C<sub>23</sub> oraz *n*-C<sub>24</sub>-*n*-C<sub>35</sub> (rys. 6.12 i 6.15, tabela 6.13). Wartości wskaźnika przedstawione w tabelach 6.14–6.19 wykazują podobne współzależności, jak wskaźnik  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{32})$ , chociaż w tym przypadku trendy związane ze źródłem biologicznym zaznaczają się o wiele wyraźniej. Wartości współczynników korelacji pomiędzy sumą zawartości macerałów humotekstynitowych a procentowym udziałem grupy *n*-alkanów o najdłuższych łańcuchach alifatycznych *n*-C<sub>24</sub>-*n*-C<sub>35</sub>, są ujemne i wynoszą w przypadku węgla z odkrywki Józwin –0,77, z odkrywki Kazimierz –0,70, z kopalni „Turów” –0,59, natomiast dla węgla brunatnych z pozostałych kopalń współczynniki te przyjmują wartości poniżej –0,50. W przypadku węgla brunatnych z czterech kopalń stwierdzono także istnienie odwrotnej korelacji pomiędzy zawartością tej grupy *n*-alkanów a procentowym udziałem diterpenoidów we frakcjach alifatycznych. Dla węgla brunatnych pochodzących z odkrywki Józwin współczynnik korelacji wynosi –0,74, z odkrywki Kazimierz –0,72, z odkrywki Turów –0,60, a z odkrywki Sieniawa –0,59. Ujemne wartości współczynników korelacji dowodzą, że najdłuższe *n*-alkany (tj. w przedziale *n*-C<sub>23</sub>-*n*-C<sub>32</sub>), jeśli chodzi o źródło biologiczne, nie są związane ani z diterpenoidami (pochodzącymi przede wszystkim z drewna drzew iglastych), ani z macerałami o zachowanej strukturze komórkowej, tekstynitem lub tekstoulminitem. Źródła biologiczne tej grupy *n*-alkanów należy upatrywać raczej w materii organicznej pochodzącej z roślin jednoliściennych (trawy) lub/i liści drzew liściastych oraz ewentualnie z igieł biorących udział w tworzeniu węgla detrytowych. Wszystkie wymienione typy materiału pierwotnego pochodzącego z wyższych roślin naczyniowych zawierają znaczne ilości wosków kutykularnych i jednocześnie łatwo podlegają dezintegracji, tworząc materiał detrytyczny. Wykresy współzależności pomiędzy zawartością macerałów humotekstynitowych a długołańcuchowymi *n*-alkanami przedstawia rys. 7.1.

Grupa *n*-alkanów o pośredniej długości łańcucha alifatycznego (tj. *n*-C<sub>19</sub>-*n*-C<sub>24</sub>) wykazuje pewną korelację z sumą tekstynitu i tekstoulminitu węgla brunatnych z Zagłębia Konińskiego (wartości współczynników korelacji od 0,62 dla węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz do 0,54 dla węgla z odkrywki Józwin i kopalni „Lubstów”) oraz brak znaczącej korelacji z pozostałymi macerałami.

Wpływ biologicznego źródła materii organicznej zaznaczył się także w przypadku wartości wskaźnika Carbon Preference Index (Bray, Evans 1963). Są one uzależnione w dużym stopniu od udziału wosków kutykularnych w pierwotnej materii organicznej (Volkman 1984; Peters i in. 2005). Z tego względu węgle ksyli towe wykazują o wiele niższe wartości wskaźnika (przeciętnie leżące w przedziale 1,5–3,5) niż węgle detrytowe, detroksyli towe lub ksyli detrytowe (na ogół 5,5–7,5). Jedynie tam, gdzie materiał wosków kutykularnych uczestniczył



Rys. 7.1. Wykresy zależności pomiędzy zawartością macerałów humotekstynitowych a długołańcuchowymi *n*-alkanami dla węgla brunatnych z poszczególnych odkrywek i kopalń:

a – „Kazimierz”, b – „Józwin”, c – „Lubstów”, d – „Turów”, e – „Sieniawa”, f – „Bełchatów”

w tworzeniu osadowej materii organicznej, można uznać wartości CPI za wiarygodne jako wskaźnik stopnia przeobrażenia termicznego (tabele 3.2, 6.14–6.19).

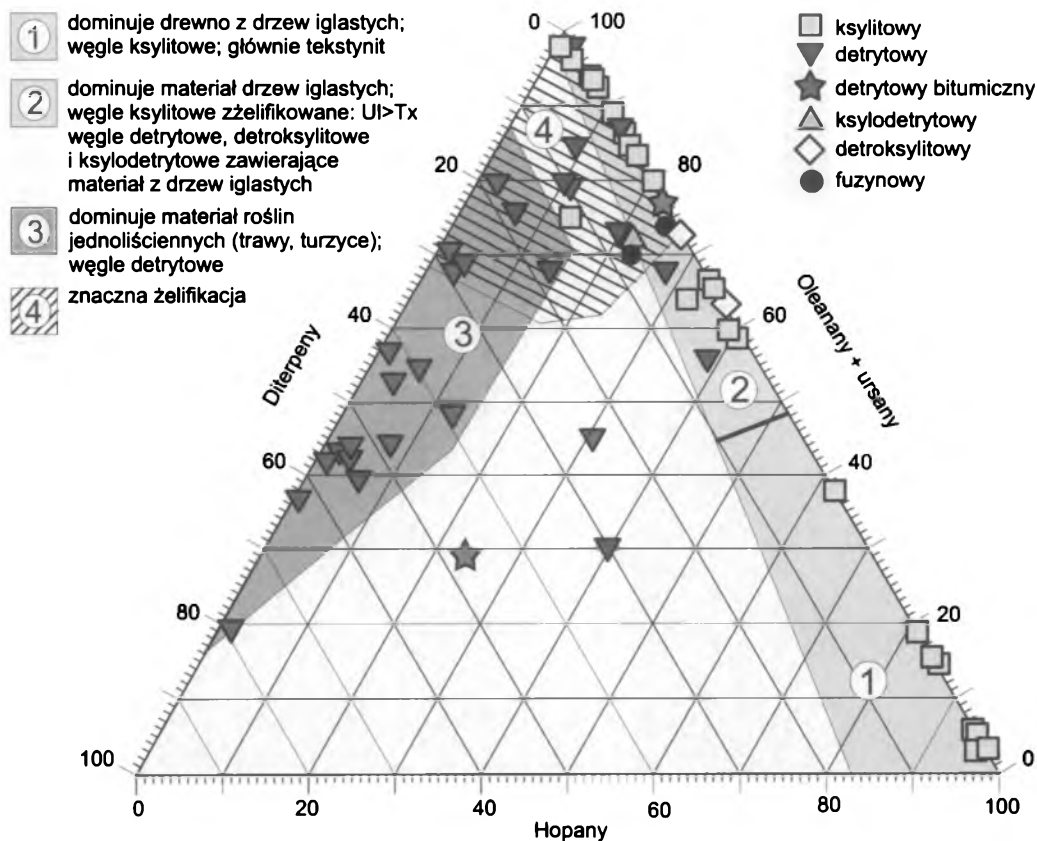
Posługując się polami powierzchni pików, na całkowitym chromatogramie jonowym oznaczono zawartość względną procentową w ekstrahowalnej frakcji materii organicznej trzech grup następujących związków (rys. 7.2a i b):

1) sumy hopenów, hopenów i moretanów (pochodzenie bakteryjne) (Ouri-son i in. 1979);

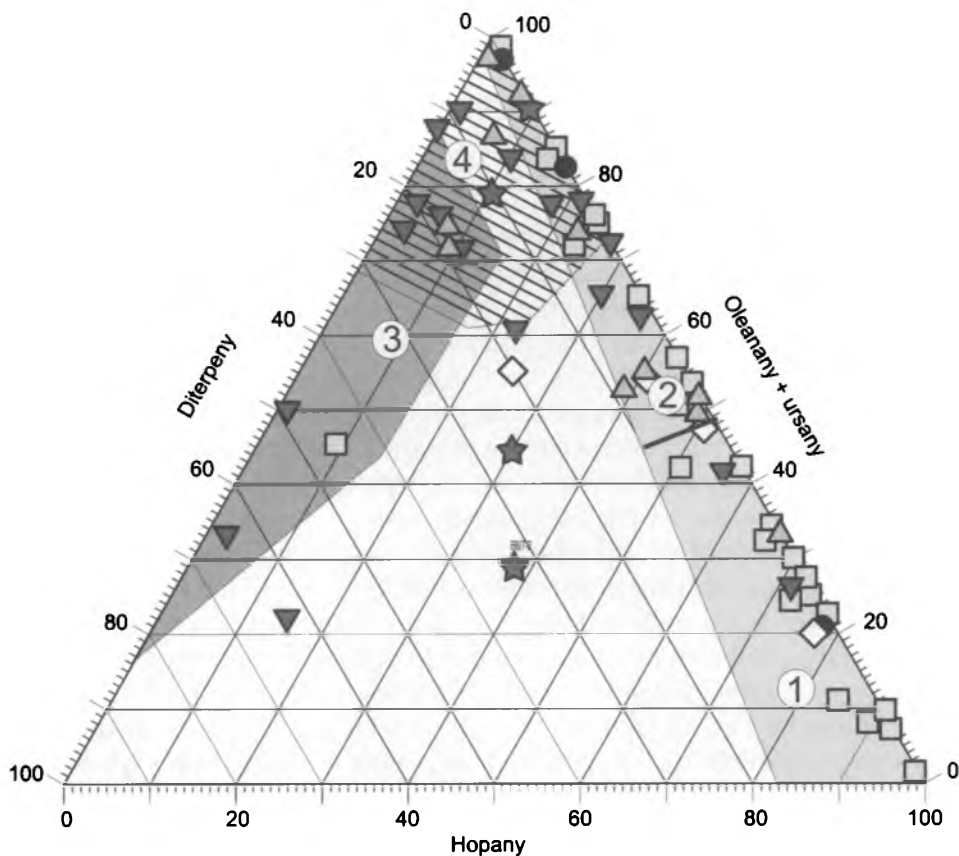
2) sumy diterpenoidów (żywica drzew iglastych) (Noble i in. 1985, 1986; Philp 1985);

3) sumy związków o strukturze oleananu i ursanu, tj. nienasyconych oleanonów oraz tlenowych pochodnych friedelinu i amyryny (rośliny okrytozalążkowe) (Ekweozar, Udo 1988).

Rysunek 7.2 obrazuje porównanie względnych procentowych zawartości tych substancji w przypadku węgla brunatnych z Zagłębia Konińskiego (a) oraz z Zagłębi: Turoszowskiego, Lubuskiego i Bełchatowskiego (b). Zaproponowany tu diagram trójkątny może służyć do określenia dominujących źródeł biologicznych w materii organicznej węgla brunatnych.



Rys. 7.2a. Względna procentowa zawartość sumy hopenów, hopenów i moretanów (H), sumy diterpenoidów (D) i sumy związków oleananu i ursanu (O) w ekstraktach badanych węgla brunatnego Zagłębia Konińskiego



**Rys. 7.2b.** Względna procentowa zawartość sumy hopenów, hopenów i moretanów (H), sumy diterpenów (D) i sumy związków o strukturze oleananu i ursanu (O) w ekstraktach badanych węgla brunatnych z Zagłębi: Turowskiego, Lubuskiego i Bełchatowskiego

Obecność pochodnych friedelinu i amyryny (struktura oleananu i ursanu) jest związana z materiałem roślin okrytozalążkowych (Ekweozar, Udo 1988; ten Haven, Rullkotter 1989; Moldovan i in. 1994). Zaobserwowano, że związki te nie występują w ekstraktach węgla ksylicowych (lub pojawiają się jedynie w ilości poniżej 3%), natomiast są powszechne w węglach detrytowych, detroksylicowych i – w mniejszym stopniu – także ksylicodetrytowych. Współzależność pomiędzy litotypem a zawartością związków o strukturze oleananów najlepiej zaznacza się w przypadku węgla brunatnych ze złoża Lubstów, gdzie detrytowe węgle dolnego i górnego pokładu zawierają 29–79% tych związków, a w ksylicowych węglach pokładu górnego nie występują one w ogóle (rys. 6.14). Współczynnik korelacji pomiędzy sumą zawartości macerałów grupy humodetrynytu i humokolinitu a zawartością oleananów w przypadku węgla kopalni „Lubstów” wynosi 0,79. W przypadku węgla brunatnych z pozostałych analizowanych kopalni korelacja oleananów ze składem macerałowym nie jest już tak dobra, choć nadal można obserwować wspomniany wcześniej związek z litotypem węgla brunatnego.

Wysokie stężenia diterpenoidów są związane z litotypem ksylytowym, co wskazuje na dominujący udział materii organicznej drzew iglastych w ksylytach (rys. 6.10). Liczne przykłady występowania tych związków w węglach brunatnych opisano w literaturze geochemicznej (m.in.: Chaffee 1985; Hazai i in. 1988; Lu, Kaplan 1992; Otto, Simoneit 2001; Otto, Wilde 2001; Fabiańska 2004b). W przypadku badanych węgla brunatnych zaobserwowano, że szczególnie wysokie stężenia tych związków (60–95%) są charakterystyczne dla ksylytów strukturalnych o dobrze zachowanej strukturze tkankowej, czyli o wysokiej zawartości tekstynitu. W przypadku niektórych kopalń zawartość diterpenoidów w ekstraktach wykazuje dość dobrą korelację z sumą zawartości tekstynitu i tekstoulminitu; dla węgla z kopalń „Turów” i „Lubstów” współczynnik korelacji wynosi 0,82, natomiast w przypadku węgla z odkrywki Józwin – jedynie 0,62. Nie stwierdzono korelacji zawartości diterpenoidów z zawartością rezynitu w składzie macerałowym, co dowodzi, że związki te raczej występują w rozproszeniu w całej masie węgla brunatnego aniżeli w postaci skupisk żywic.

Diterpenoidy należą do substancji wrażliwych na utlenianie (Tavendale i in. 1997), stąd ich stężenia są stosunkowo niskie w ksylytach kruchych i zwierzających (15–30%), co potwierdzają wartości podanych wcześniej współczynników korelacji. Dobrym przykładem takiego wpływu jest feruginol, genetycznie związany z diterpenoidami (aneks I). Związek ten należy do najbardziej rozpowszechnionych i występujących w najwyższych stężeniach związków w ekstraktach węgla brunatnych. Nie pojawiał się jednak w ekstraktach ksylytów zwierzających i kruchych. Można przypuszczać, że warunki utleniające nie sprzyjają jego zachowaniu w osadach. Na korelację diterpenoidów z litotypem węgla może mieć także wpływ fakt, że w organizmach żywych występują bardzo różne związki będące ich prekursorami. Na przykład kwas abietanowy czy abietan (zapewne także dehydroabietan) oraz rzadziej pojawiający się fylokladen mogą stać się źródłem retenu w końcowym etapie swej ewolucji (rys. 3.9). Nie można również wykluczyć istnienia innych prekursorów prowadzących do powstania retenu oraz takich pośrednich produktów aromatyzacji, jak: simonelit, 1,2,3,4-tetrahydroreten czy dehydroabietan. Podobnie kwas pimarowy, jak również kwas sandarakopimarowy przekształcają się w osadach w 1,7-dimetylofenantren. Z tego względu reten, simonelit i dehydroabietan nie wykazują istotnych korelacji z litotypem węgla brunatnego.

Znaleziono także próbki węgla ksylytowych, które bądź nie zawierały diterpenoidów, bądź zawierały ich bardzo mało, np.: K5 (10,5%), B12 (8,7%), T4 (4,9%), T2 (8,8%) czy T28 (11,6%). Cechą charakterystyczną tej grupy próbek jest wysoka zawartość ulminitu w składzie macerałowym, z wysokim udziałem eulminitu. Prawdopodobnie niskie zawartości diterpenoidów są związane z procesem żelifikacji materii organicznej. Nieżelifikowany węgiel ksylytowy J11, który nie zawiera diterpenów, przypuszczalnie pochodzi z drewna drzew liściastych, na co wskazuje skład chemiczny jego ligniny (rozdz. 7.2.1). Węgłe detrytowe i detroksylytowe o bardzo wysokich zawartościach diterpenów, takie jak: K10 (89,4%),

B18 (73,6%) i B8 (55,9%), czy nieco niższych, jak w przypadku T24 (22%), zawierają detrytyczny materiał z drzew iglastych, zapewne stanowiący ich igły. Potwierdza to typ dystrybucji diterpenów, w tym liczne występowanie norditerpenów, pochodzących z degradacji związków diterpenoidowych o wyższych masach cząsteczkowych. Występowanie igieł drzew iglastych (zidentyfikowanych jako pochodzące z drzew rodzin *Cupressaceae* – cyprysowatych lub *Taxodiaceae* – cypryśnikowatych) stwierdzono w węglach detrytowych ze złoża Sieniawa (np. w próbkach S3 i S5).

Pochodne bakteriohopanterolu (hopany, moretany, hopeny) występują we wszystkich badanych próbkach i są związane z wpływem bakterii na materiał biogeniczny (Ourisson i in. 1979). W większości węgli brunatnych ich zawartość jest zawsze wysoka (powyżej 50%) (rys. 7.2). Nie stwierdzono istnienia wyraźnej korelacji stężenia hopanoidów ze składem macerałowym, chociaż ekstrakty węgli brunatnych detrytowych na ogół cechuje podwyższone stężenie tych związków (powyżej 70%) w stosunku do węgli ksylitowych, co może świadczyć o większej podatności pierwotnej materii organicznej tych węgli brunatnych na rozkład bakteryjny. Fakt ten można wiązać z dominującym biologicznym źródłem węgli detrytowych, którym są rośliny jednoliścienne (trawy i/lub turzyce). Dyskusję na ten temat zaprezentowano w rozdz. 7.1.2. W przeciwieństwie do węgli ksylitowych, nie znaleziono próbek węgli detrytowych o niskiej zawartości hopanów w ekstraktach – jedynie pojedyncze próbki węgli brunatnych z tego litotypu zawierały poniżej 20% hopanów. W przypadku tej grupy węgli brunatnych stężenia hopanoidów są tak wysokie, że ich piki były bardzo dobrze widoczne na całkowitym chromatogramie jonowym (TIC). Węgłe ksylitowe o wysokiej zawartości ulminitu, szczególnie zaś eulminitu, zwykle zawierają znaczne ilości hopanoidów; podobnie jest w przypadku węgli detrytowych, bogatszych w densynit niż w atrynit, co jest związane z udziałem bakterii – będących źródłem hopanoidów – w procesie żelifikacji.

Uwagę zwraca nieliczna grupa węgli detrytowych półbitumicznych oraz o podwyższonym tle bitumicznym, której punkty projekcyjne znajdują się w pobliżu osi pionowej diagramu trójkątnego (rys. 7.2). W ekstraktach tych występują znaczne stężenia zarówno diterpenoidów, jak i związków o strukturze oleananu i ursanu. Badania składu lignin (rozdz. 7.2.1) ujawniają, że pierwotny materiał biogeniczny tych węgli brunatnych stanowił mieszaninę detrytu pochodzącego z drzew iglastych i roślin jednoliściennych (próbki: K7, K12, T12, J5 i J10) lub drzew iglastych, roślin jednoliściennych i drzew liściastych (próbki B11 i B13).

Węgłe brunatne z poszczególnych kopalń wykazują zróżnicowanie pod względem dominującej pierwotnej materii węglotwórczej w obrębie rodzin drzew iglastych. W celu identyfikacji porównano typ dystrybucji diterpenoidów tri- i tetracyklicznych typowych dla rodziny zatrzalinowatych (*Podocarpaceae*), igławowców (*Araucariaceae*) oraz sosnowatych (*Pinaceae*) i skonfrontowano go z występowaniem w ekstraktach  $\alpha$ -cedrenu i kuparenu (rys. 6.16), pochodzących z rodzin cyprysowatych i cypryśnikowatych (Lu, Kaplan 1992; Otto, Simoneit 2001; Otto i in. 2002; Otto i in. 2003).



Oto cechy charakterystyczne w dystrybucji diterpenów i ich pochodnych, które wzięto pod uwagę, przypisując poszczególne próbki węgla ksylicytowych, ksylo-detrytowych i detroksylicytowych następującym rodzinom drzew iglastych: *Pinaceae* (sosnowate), *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* (cyprysowate i cypryśnikowate, traktowane jako jedna rodzina, zgodnie z ostatnią modyfikacją taksonomii), *Araucariaceae* (igławowce) oraz *Podocarpaceae* (zatrzałiniowate) (wg Otto, Simone i t 2001, 2002; Fabiańska 2004b i własnych danych niepublikowanych):

- *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* –  $\alpha$ -cedren, kuparen i tujopsen występują jedynie w tkankach drzew z tych dwóch rodzin, towarzyszą im wysokie zawartości feruginolu, sugiolu i hinokinonu (fenolowe pochodne abietanu), natomiast brak kwasowych pochodnych abietanu (np. kwasu dehydroabietanowego); izomery fylokladanu i kauranu, tworzące się najprawdopodobniej w procesie cyklizacji diterpenoidów tricyklicznych, występują jedynie w niewielkich stężeniach;
- *Podocarpaceae* – brak kuparenu i  $\alpha$ -cedrenu; występują natomiast wysokie stężenia fylokladanu, przy niskich zawartościach innych diterpenów; obecne są fenolowe pochodne abietanu (feruginol, sugiol i hinokonon), brak zaś jego pochodnych kwasowych;
- *Araucariaceae* – oprócz izomerów fylokladanu, pojawiają się znaczące ilości izomerów kauranu, pozostałe związki wykazują dystrybucję podobną do rodziny *Podocarpaceae*;
- *Pinaceae* – brak kuparenu i  $\alpha$ -cedrenu oraz izomerów fylokladanu i kauranu, występują zaś stosunkowo wysokie zawartości abietanu, pimaranu, norpimaranu, izopimaranu i fichtelitu, zamiast fenolowych pochodnych abietanu pojawiają się jego kwasowe pochodne, takie jak kwas dehydroabietanowy i jego ester metylowy, oraz liczne pośrednie produkty aromatyzacji abietanu, np. dehydroabietan i norabietatetraeny.

Stwierdzono, że rodzinie *Pinaceae* można przypisać następujące próbki węgla ksylicytowych: K2, K13, K15, K20, K24, J1, L15, L19, L21, L22, T6, S2 i B7, detroksylicytowych i ksylo-detrytowych: K6, K12, K14, L17, B15 i B14.

Do rodziny *Podocarpaceae* zaliczono poniższe próbki węgla ksylicytowych: K18, K19, J3, J6, J9, B17, T10, T15, T20, T28, T27, T29, T30 i T31, węgla detroksylicytowych i ksylo-detrytowych: B16, B1, T9, T11, spośród węgla fuzynowych zaś – próbkę K16.

Natomiast rodzinom *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* przypisano następujące ksylicyty: próbki K8, B12, S3, T3, T2, T4, T5, T14, T16 i T19, węgle detroksylicytowe i ksylo-detrytowe: K4, T1, a z węgla fuzynowych – próbkę B19.

Ksylicyt B5 zawiera znaczne ilości kauranów, kaurenów oraz *ent*-beyeran, biomarkery identyfikujące rodzinę *Araucariaceae* (rys. 6.18). Ta rodzina wydaje się najrzadsza spośród identyfikowanych rodzin drzew iglastych. Również próbki S10, S13 i T18 zawierają zarówno kaurany, jak i fylokladany, jednak – ponieważ  $16\alpha$ (H)-fylokladan może występować w materiale z tkanek *Araucariaceae* (choć kaurany nie występują w materiale z drzew *Podocarpaceae*) – próbki te mogą zostać przypisane rodzinie *Araucariaceae* (Noble i in. 1985, 1986).

Ksylit T7 zawiera mieszany materiał pochodzący z drzew *Pinaceae* i *Podocarpaceae*. Węgiel detroksylitowy S1 mieści w sobie materiał pochodzący zarówno z drzew rodzin *Podocarpaceae*, jak i *Cupressaceae* i *Taxodiaceae*. Zapewne materiał detrytyczny związany jest z jedną z tych rodzin, a materiał ksylitowy – z drugą.

Semifuzynit w węglach fuzynowych nie jest całkowicie inertny, jak wykazały opisane niżej wyniki analizy Py/GC-MS, dlatego też w materiale tych węgli brunatnych można znaleźć biomarkery wskazujące odpowiednie rodziny drzew iglastych, choć występują one zazwyczaj w niższych stężeniach niż w ksylitach. Stwierdzono, że węgiel fuzynowy (próbka J2) stanowi mieszaninę materiału pochodzącego z tkanek rodzin *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* oraz z roślin jednoliściennych, na co wskazuje przytoczona poniżej analiza lignin. Podobnie węgle fuzynowe w próbkach T22 i T23 zawierają materiał pochodzący z drzew iglastych rodzin *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* oraz *Podocarpaceae*.

Pochodzenie biologiczne następujących węgli brunatnych jest niejasne: próbki K9 i T21 (być może z uwagi na znaczną żelifikację tych węgli brunatnych, co sprzyjało migracji materiału organicznego z sąsiedztwa) oraz próbek K17 i L20, gdyż wykazują one właściwości pośrednie pomiędzy rodzinami *Pinaceae* i *Podocarpaceae*, zawierając znaczne ilości fylokladanów, stosunkowo wysokie stężenia pimaranu, fichtelitu i izopimaranu oraz zarówno fenolowe, jak i kwasowe pochodne abietanu.

Ze względu na to, że znaczna część ekstraktów węgli detrytowych zawiera pewne ilości diterpenoidów wskazujące na obecność materiału organicznego drzew iglastych, można – z pewną ostrożnością – zidentyfikować rodziny drzew iglastych biorących udział w tworzeniu ich materii organicznej (Otto, Simoneit 2001; Otto, Wilde 2001). Do tego typu należą węgle brunatne z dolnego pokładu złoża Lubstów, w których stwierdzono występowanie dwóch izomerów fylokladanu oraz niektórych fenolowych pochodnych abietanu we wszystkich próbkach, z wyjątkiem L12, która zawierając znaczne ilości pimaranu i izopimaranu, dehydrabietanu, 8,11,13-abietatrien-7-on oraz nie posiadając fenolowych pochodnych abietanu, wskazuje raczej na *Pinaceae* jako na źródło jej tekstynitu (podobna dystrybucja w próbce L17, pokład górny). W pozostałych detrytowych węglach brunatnych z kopalni „Lubstów” obecność tekstynitu i rezynitu można wiązać z rodziną *Podocarpaceae*. Podobny charakter mają węgle brunatne próbek: S5, S6, S7, S12, S14, T24, T17, B18, B13, J57, J8 i J12. Brak  $\alpha$ -cedrenu, 13-tujopsenu i kuparenu wyklucza w tym wypadku rodziny *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* jako zasadnicze źródło tej materii organicznej. Nie jest do końca jasne pochodzenie diterpenoidów w węglach detrytowych. Ich źródłem mogą być zarówno tekstynit lub rezynit, czyli materiał raczej powstający *in situ*, jak i pyłki drzew przyniesione przez wiatr (sporynit). To ostatnie źródło może być odpowiedzialne za obecność diterpenoidów w próbkach: L3, L11, L13 i L14, w których zawartość tekstynitu jest bardzo niska.

Również węgle detrytowe kopalń innych niż „Lubstów” wykazują obecność związków identyfikujących poszczególne rodziny drzew iglastych. Węgle brunatne

próbek: J4, J7, B8, B9, T8, T12, T13, T25 oraz J13 stanowią mieszaniny materii organicznej pochodzącej z roślin jednoliściennych (trawy i/lub turzyce) oraz materiału z drzew iglastych rodzin *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* oraz *Podocarpaceae*. Z uwagi na stosunkowo wysoką zawartość kauranów w próbce J13 można przypuszczać, że w środowisku depozycji mogły występować także rośliny z rodziny *Araucariaceae*. Podobnie detrytowy węgiel brunatny w próbce J10 zawiera znaczne ilości tych związków oraz *ent*-beyeran, identyfikujące rodzinę *Araucariaceae*. W ksyloedetrytowym węglu próbki T26 stwierdzono obecność materiału pochodzącego z najszerszego spektrum rodzin: *Podocarpaceae*, *Araucariaceae*, *Cupressaceae*/*Taxodiaceae*. Natomiast węgiel brunatny próbki B2 zawiera mieszany materiał, którego źródłem były drzewa dwóch rodzin – *Pinaceae* i *Podocarpaceae*. Dwa detrytowe węgle z kopalni „Sieniawa” (próbki S9 i S11) również zawierają dwa izomery kauranu, co pozwala przynajmniej część ich materiału pierwotnego przypisać rodzinie *Araucariaceae*.

Oceniając rozkład występowania poszczególnych rodzin drzew iglastych jako materiału węglotwórczego w danych złożach, warto zwrócić uwagę, że w przypadku węgla brunatnych ze złóż Turów i Bełchatów rodziny drzew *Podocarpaceae*, *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* wydają się odgrywać największą rolę, przy czym w ławie górnej pokładu drugiego złoża Turów znaleziono jedynie materiał *Podocarpaceae*. Natomiast w węglach brunatnych z Zagłębia Konińskiego materiał z drzew z rodzin *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* jest rzadszy, a większe znaczenie węglotwórcze mają rodziny *Pinaceae* oraz *Podocarpaceae*. Materiał drzew z rodziny *Araucariaceae* nie ma istotnego znaczenia w procesie powstawania badanych węgla brunatnych, choć występował w środowisku depozycji, głównie w przypadku złoża Sieniawa, skoro w badanych ekstraktach znaleziono biomarkery identyfikujące tę rodzinę drzew iglastych (rys. 6.18).

Dystrybucja dwóch triterpenoidowych pochodnych –  $\alpha$ -amyryny (urs-12-en-3-olu) i  $\beta$ -amyryny (olean-12-en-3-olu) – jest bardzo zróżnicowana, zarówno rozpatrując ją w poszczególnych złożach, jak i pod kątem litotypu badanych węgla brunatnych. Związki te oraz ich diagenetyczne produkty przeobrażenia, takie jak: friedelin, kwas 5-metylo-11-okso-25-nor-9,12-oleanadien-29-karboksylowy, octan 29-okso-12,29-cycloolean-12-enylu, 2-oksoallobetulan, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-oleanatetraen, 20-ursen-16-ol, 20-ursen-3,16-diol, 24,25-dinor-1,3,5(10),12-ursatetraen, 13,27-cykloursan, 3-ketours-12-en, 24-norlupan, 3-lupanon, 20(29)-lupen-3-on, 20(29)-lupen-3-ol, 24,28-bisnorlupan, A-neolup-3-en, tarakseron i tarakserol, a także produkty ich aromatyzacji: 2,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen i 1,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen, są wskaźnikami obecności materiału wyższych roślin naczyniowych w pierwotnym materiale organicznym (rys. 6.19a i b, 6.24, 6.26). Liczne pochodne lupeolu i  $\beta$ -amyryny wskazują na znaczny udział materii organicznej roślin okrytozalążkowych (Ekweozor, Udo 1988; ten Haven, Rullkötter 1989; Moldovan i in. 1994; Murray i in. 1997; Nytoft i in. 2002). Większość węgla ksylicytowych, których materiał pochodzi z drzew iglastych, nie zawiera tych substancji lub zawiera je jedynie w ilościach 2–3%; z kolei węgle detrytowe i detroksylitowe są bogate w związki tej grupy.

Do interesujących wskaźników źródła biologicznego należy dość rzadko pojawiający się w ekstraktach triterpen tarakserol. Związek ten znaleziono jedynie w niektórych węglach detrytowych (próbki: J4, J8, L2, L4, L8, L9, L12, K14) i w jednym węglu fuzynowym (próbka T22). R.D. Pancost i in. (2002) stwierdzili jego występowanie w torfach zawierających znaczne ilości korzeni *Calluna vulgaris* (wrzos pospolity), dlatego też jego obecność może wskazywać na obecność rodzaju *Calluna* w środowisku depozycji. Jednak, wbrew twierdzeniu wymienionych autorów, związek ten nie ogranicza w przyrodzie swego występowania jedynie do tej rośliny, gdyż znaleziono go wraz z tarakseronem również: we wszystkich tkankach *Taraxacum officinalis* (mniszek pospolity), liściach *Alnus glutinosa* (olsza czarna), *Phragmites communis* (trzcinnie pospolitej), krzewach z rodzaju *Myrica* (np. *Myrica gale*, woskownica europejska) oraz liściach, a szczególnie kutykulach niektórych roślin tropikalnych, jak: *Rhizophora mangle*, *Avicennia germinans* i *Laguncularia racemosa* (List, Horhammer 1969–1979; Gibbs 1974; Cordatos 1992; de Leeuw i in. 1995; Koch i in. 2005). Związek ten dobrze zachowuje się w osadach dzięki znacznej odporności na biodegradację (Koch i in. 2005). Spośród wymienionych roślin rodzaje *Alnus* oraz *Phragmites* są stałymi składnikami torfowisk w klimacie umiarkowanym, stąd właśnie w tych roślinach należałoby upatrywać źródła tarakserolu wykrytego w badanych węglach brunatnych, chociaż również pyłek *Myrica* powszechnie występuje w polskich węglach brunatnych (Jachowicz, Dybowa-Jachowicz 1994). W przypadku węgla ze złoża Lubstów obecność tarakserolu i tarakseronu dodatkowo potwierdza znaczny udział facji trzcinowej w powstawaniu tych węgla brunatnych, wykazany na podstawie budowy chemicznej ligniny.

Na podstawie badań dystrybucji *n*-alkanów w torfach R.D. Pancost i in. (2002) zaproponowali, aby wysokie stężenia *n*-alkanów *n*-C<sub>21</sub>, *n*-C<sub>23</sub> i *n*-C<sub>25</sub> przy jednocześnie niskich stężeniach *n*-C<sub>29</sub>, *n*-C<sub>31</sub> i *n*-C<sub>33</sub> uznać za cechę charakterystyczną dla chemii torfów o przewadze mchów z rodzaju *Sphagnum* (torfowce) jako roślin torfotwórczych. Obliczono stosunek *n*-C<sub>23</sub>/*n*-C<sub>31</sub> zaproponowany przez tych autorów jako wskaźnik biomarkerowy oparty na tym spostrzeżeniu, gdzie wartości znacznie powyżej 0,35 wskazują na wysoki udział torfowców. W badanych węglach detrytowych zauważono następujące prawidłowości. Wszystkie węgle brunatne ze złoża Lubstów, niezależnie od pokładu, i wszystkie detrytowe węgle z odkrywki Józwin cechują niskie wartości tego wskaźnika (przedział 0,08–0,27, tabele 6.15, 6.16), co wyklucza istotny udział torfowców w tworzeniu ich materii organicznej. Spośród węgla brunatnych z odkrywek Kazimierz i Józwin większość charakteryzuje się raczej niskimi wartościami, z wyjątkiem próbek K10 (2,23), K11 (0,42), oraz bliską granicznej wartości próbki K13 (0,38) (tabele 6.14, 6.15). Jednak pirolityczne badania próbki K10 wykazały znaczne ilości materiału detrytycznego z drzew iglastych. W złożu Sieniawa znaleziono trzy węgle detrytowe o dość wysokiej wartości stosunku *n*-C<sub>23</sub>/*n*-C<sub>31</sub> – próbki: S3 (0,81), S12 (0,51) oraz S8 (0,48) (tabela 6.18). W stosunkowo niewielkiej populacji próbek węgla brunatnych pobranych w kopalni „Sieniawa” stanowi to znaczny procent. W węglach brunatnych ze złoża Turów, podobnie jak w węglach brunatnych ze złoża

Sieniawa, znaczna część próbek o litotypie detrytowym wykazuje wysokie wartości tego wskaźnika, co sugeruje udział materii organicznej torfowców w tych węglach brunatnych (tabela 6.17). Są to próbki: T8, T1, T13, T12 oraz T24. Natomiast niepewny jest udział torfowców w pierwotnej materii organicznej detrytowej obecnej w węglach detroksylitowych i ksyloedetrytowych, gdyż zawartość detrytycznego materiału z wyższych roślin naczyniowych (liście, igły) może podwyższać wartość stosunku  $n\text{-C}_{23}/n\text{-C}_{31}$ . W populacji badanych próbek wyróżniają się detrytowe węgle ze złoża Bełchatów, wszystkie charakteryzujące się bardzo wysokimi wartościami tego wskaźnika (1,4–10,0, tabela 6.19), co sugeruje, że mchy *Sphagnum* stanowią istotne biogeniczne źródło materii organicznej.

Na wskaźnik ten nie wpływa znacząco wymywanie wodą, ze względu na wysokie masy cząsteczkowe  $n$ -alkanów zastosowanych w równaniu. Ponieważ wskaźnik nie wykazuje znaczącej korelacji z grupami koniferylowymi (drzewa iglaste) i kumarylowymi (rośliny jednoliścienne) w pirolizatach węgla brunatnych z żadnego złoża, można uznać, że w wiarygodny sposób wskazuje na obecność mchów *Sphagnum* w pierwotnej materii organicznej detrytowych węgla brunatnych.

Pomimo stosunkowo niskiego stopnia przeobrażenia termicznego materii organicznej badanych węgla brunatnych, wartości stosunku pristanu do fitanu (Pr/Ph), pristanu do  $n$ -heptadekanu (Pr/ $n\text{-C}_{17}$ ) i fitanu do  $n$ -oktadekanu (Ph/ $n\text{-C}_{18}$ ) charakteryzuje znaczne zróżnicowanie (tabele 6.14–6.19). W literaturze geochemicznej pojawiają się poważne zastrzeżenia co do stosowania tych wskaźników w odniesieniu do materii organicznej o niskiej dojrzałości termicznej (poza tzw. oknem roponośnym), w przypadku której znaczna część fitolu jest nadal związana w makromolekule (Goosens i in. 1988; Peters i in. 2005), a także w odniesieniu do materii organicznej w znacznej części powstałej z materiału roślin naczyniowych (ten Haven i in. 1987). Jednak nawet na tym etapie ewolucji stosunek Pr/Ph jest zmienny, przy czym dla węgla brunatnych odkrywek Kazimierz, Józwin i pierwszego pokładu złoża Turów wartości wskaźnika są na ogół większe od 1,1, w przypadku kopalni „Sieniawa” oscylują wokół wartości 1,0, a dla kopalni „Bełchatów” – poniżej 1,0. Węgle brunatne z kopalni „Lubstów” oraz z drugiego pokładu złoża Turów cechuje znaczna zmienność tego wskaźnika, co sprawia, że nie można ustalić istotnej prawidłowości.

Dwa kolejne wskaźniki związane z izoprenoidami liniowymi: stosunek pristanu do  $n$ -heptadekanu (Pr/ $n\text{-C}_{17}$ ) i fitanu do  $n$ -oktadekanu (Ph/ $n\text{-C}_{18}$ ), są szczególnie podatne na wpływ wymywania wodą (Leythausen, Schwartzkopf 1985; Palmer 1993). W próbkach węgla brunatnych w znacznym stopniu poddanych temu procesowi Pr/ $n\text{-C}_{17}$  przyjmuje wartości w granicach 0,8–0,9 (tabele 6.14–6.19), co omówiono w rozdz. 7.4.

## 7.1.2. Skład frakcji makromolekularnej, skład macerałowy i pochodzenie biologiczne materii organicznej

Badanie składu frakcji makromolekularnej węgla brunatnych przeprowadzone metodą pirolizy błyskawicznej sprzężonej z chromatografią gazową – spektrometrią mas pozwoliło na zidentyfikowanie biologicznego pochodzenia ich materii organicznej. Ligniny, będące prekursorem materii huminowej, w badanych miękkich węglach brunatnych zachowały charakterystyczne cechy składu chemicznego, pozwalające na identyfikację i oszacowanie ilościowe występowania trzech grup pierwotnej materii organicznej: drzew iglastych, drzew dwuliściennych (liściastych) oraz roślin jednoliściennych (głównie traw) (rys. 6.31, 6.32) (Saiz-Jimenez, de Leeuw 1985).

W ramach przygotowania do interpretacji wyników Py/GC-MS wykonano analizy materiałów o znanym pochodzeniu biologicznym, zarówno współczesnych, jak i wyodrębnionych z torfów. W badanej grupie analiz pilotowych znalazł się materiał: trzciny pospolitej (*Phragmites communis*), oczeretu (*Schoenplectus sp.*), turzycy (*Carex sp.*) – fragmenty łodyg, dębu (*Quercus sp.*) – drewno kopalne, olchy (*Alnus sp.*) – liście i drewno, cypryśnika (*Taxodium sp.*) – igły kopalne, sosny (*Pinus sp.*) – szyszka kopalna i igły, wrzосу zwyczajnego (*Calluna vulgaris*) – tkanka zdrewniała, wierzby (*Salix sp.*) – liście, drabika drzewkowatego (*Climacium dendroides*), torfowca (*Sphagnum sp.*), orlicy pospolitej (*Pteridium aquilinum*) i skrzypu (*Equisetum sp.*). Oprócz tego wykonano analizy materii organicznej torfu trzcinowego, torfu drzewnego (olchowego) i torfu mszystego. Materiał przygotowywano do badań podobnie jak materiał badanych węgla brunatnych.

Charakteryzując skład pirolizatów, obliczono następujące wskaźniki, używając zintegrowanych pól pików oznaczonych na całkowitym chromatogramie jonowym (tabele 6.20–6.25):

- zawartości trzech grup pochodnych fenolowych (alkoholu sinapylowego, koniferylowego i kumarylowego) stanowiących produkty termicznego rozkładu ligniny;
- stosunek benzenu do toluenu (B/T) oraz benzenu do sumy alifatycznych pochodnych benzenu (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, tzn. ksyleny, styren, etylobenzen) (B/ΣmB);
- stosunek benzenu do fenolu (B/F) oraz benzenu do sumy metylowych pochodnych fenolu (B/ΣmF); zrezygnowano z włączenia do równań wskaźników alkilofenoli o dłuższych podstawnikach, z uwagi na ich bardzo niskie stężenia w porównaniu z krezolami i fenolem.

Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy składem chemicznym pirolizatów, litotypem węgla brunatnego a jego składem macerałowym i stopniem przeobrażenia.

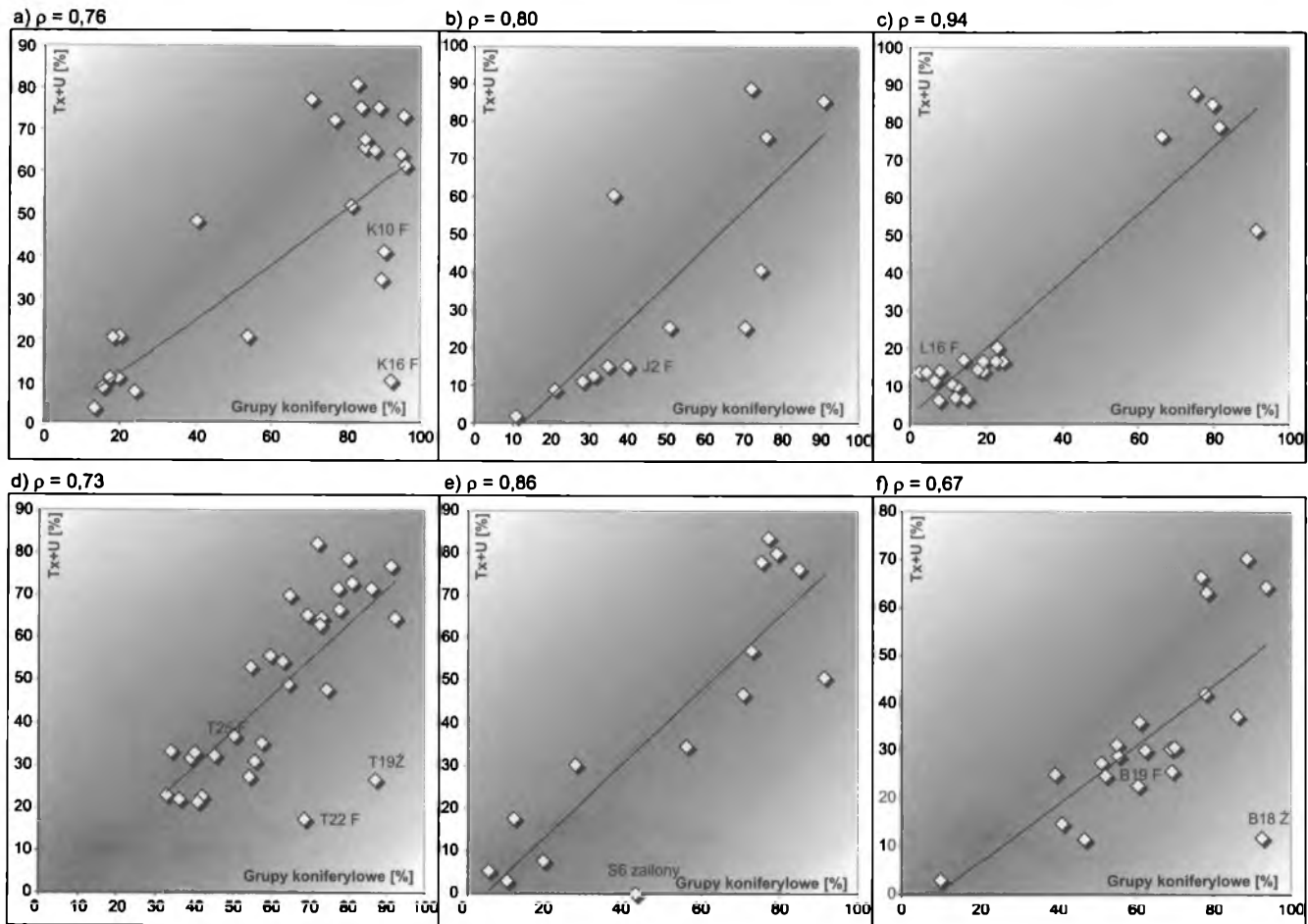
W przypadku większości węgla detrytowych skład pirolizatów jest zdominowany przez produkty alkoholu kumarylowego, tj.: fenol, *p*-krezol, *p*-etylofenol i *p*-winylofenol. W pirolizatach węgla ksylitowych i ksylodetrytowych pochodzących z materii organicznej drzew iglastych przeważają produkty alkoholu koniferylo-

wego, w tym: gwajakol, *p*-metylogwajakol, *p*-etylogwajakol, *p*-winylogwajakol, izoeugenol, cerulignol i eugenol. Produkty alkoholu simapylowego, takie jak: 3-metoksy-1,2-benzenodiol, kwas 3,5-dihydroksybenzoesowy, dwa izomery 2,6-dimetoksy-4-(2-propenylo)-fenolu (metoksyeugenol), acetosyringon, aldehyd 3,5-dimetoksy-4-hydroksycynamonowy i 2,6-dimetoksy-4-etylobenzaldehyd, występują bardzo rzadko w badanych próbkach (rys. 6.32).

Współczynniki korelacji pomiędzy zawartością macerałów grupy humotekstynitu a sumaryczną zawartością produktów koniferylowych wynoszą odpowiednio dla węgla brunatnych z poszczególnych kopalń i odkrywek: 0,67 (Bełchatów), 0,73 (Turów), 0,76 (Kazimierz), 0,80 (Józwin), 0,86 (Sieniawa) oraz 0,94 (Lubstów), a wykresy tych współzależności przedstawia rys. 7.3. Tak wysokie współczynniki korelacji wskazują, że macerały tej grupy pochodzą przede wszystkim z materii organicznej drzew iglastych. Podobnie wysokie wartości wykazują współczynniki korelacji pomiędzy zawartością macerałów grupy humodetrynitu a zawartością fenolu i jego pochodnych podstawionych w położeniu *para*, wynoszące odpowiednio: 0,63 dla węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów”, 0,70 (Turów), 0,75 (Lubstów), 0,80 (Sieniawa), 0,84 (Kazimierz) oraz 0,85 (Józwin) (rys. 7.4). Dowodzi to, że dominującym materiałem pierwotnym macerałów tej grupy jest materiał roślin jednoliściennych (traw), w ligninie których przeważają struktury alkoholu kumarylowego (Hatcher i in. 1992; Orem i in. 1997; Hatcher, Clifford 1997; Fabiańska 2002a i b).

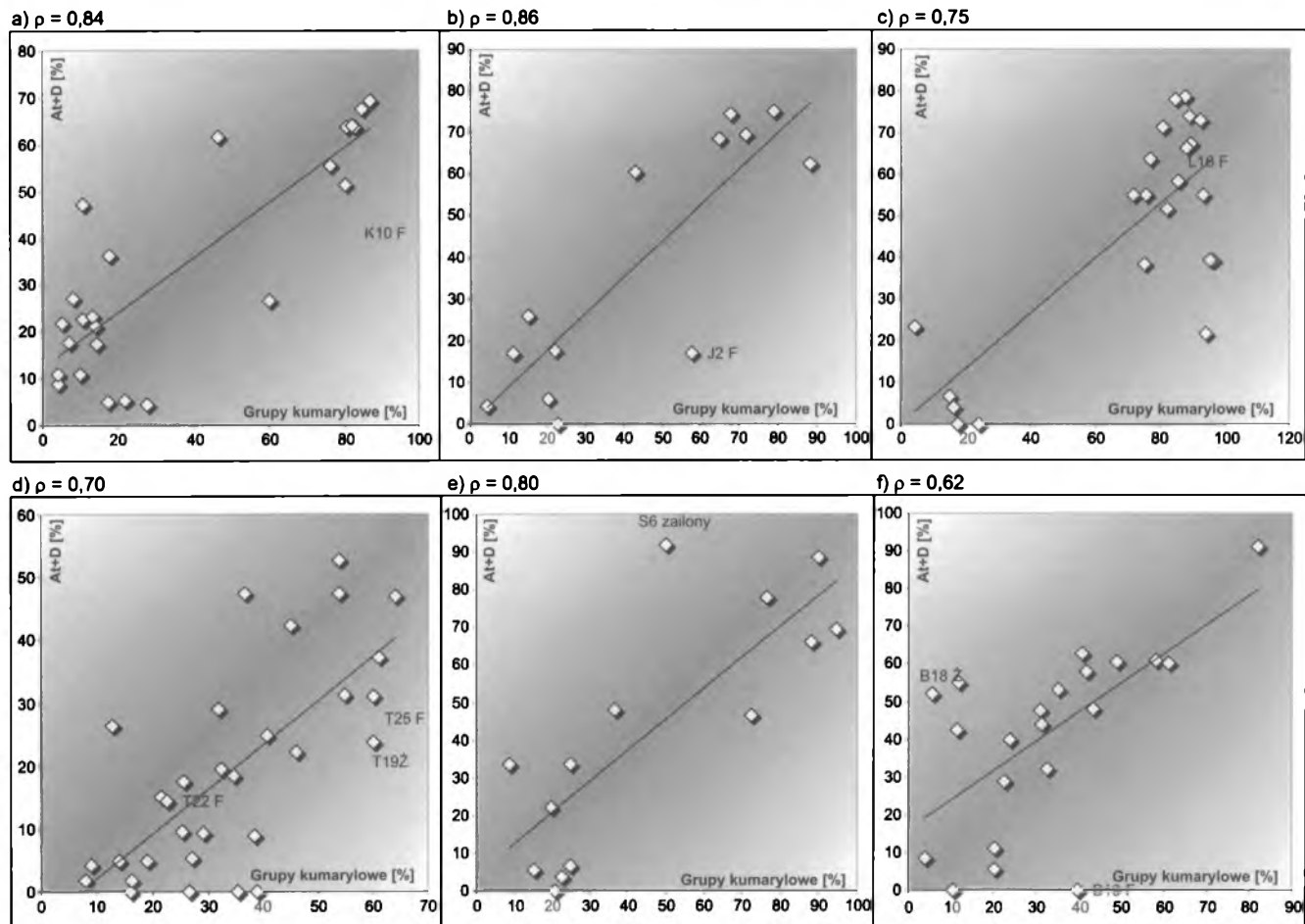
Odstępstwa od korelacji linowej wykazują węgle fuzynowe oraz węgle brunatne o podwyższonej zawartości semifuzynitu i fuzynitu. Wiele z nich pod wpływem temperatury podczas pirolizy błyskawicznej wydziela produkty świadczące o tym, że nie są one całkowicie inertne. Produkty te podwyższają stężenia odpowiednich grup badanych związków fenolowych. Fakt ten można wykorzystać podczas identyfikacji źródeł biologicznych tych dwóch macerałów w węglach brunatnych zawierających ich znaczne ilości. Porównując wykresy na rys. 7.3 i 7.5, gdzie w składzie macerałowym uwzględniono zawartość semifuzynitu i fuzynitu, można zauważyć przesunięcie w kierunku korelacji liniowej niektórych próbek, tych które zawierały znaczne ilości wymienionych macerałów.

Stwierdzono, że fuzynit i semifuzynit mogą pochodzić zarówno z materii organicznej drzew iglastych, np. są obecne w węglach brunatnych próbek: K16, L18, L22, T22, T28, S12, B18 i B9, gdzie są nośnikami grup koniferylowych, jak również z materii organicznej roślin jednoliściennych (J2, L5 i L16, B19 i B7), gdzie zawierają fragmenty kumarylowe. Uwzględnienie tych dwóch macerałów w korelacjach znacznie poprawia współczynniki korelacji dla węgla brunatnych z tych kopalń, w próbkach których dominuje jedno ze źródeł fuzynitu i semifuzynitu. Na przykład wartość współczynnika korelacji dla sumy macerałów humotekstynitu oraz semifuzynitu i fuzynitu w stosunku do zawartości grup koniferylowych dla węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz rośnie do 0,86, a w przypadku węgla brunatnych z odkrywki Józwin – do 0,90, gdyż w węglach brunatnych z tych kopalń dominującym źródłem fuzynitu i semifuzynitu jest drewno pochodzące z drzew iglastych (rys. 7.5). W przypadku Bełchatowa wartość współczyn-



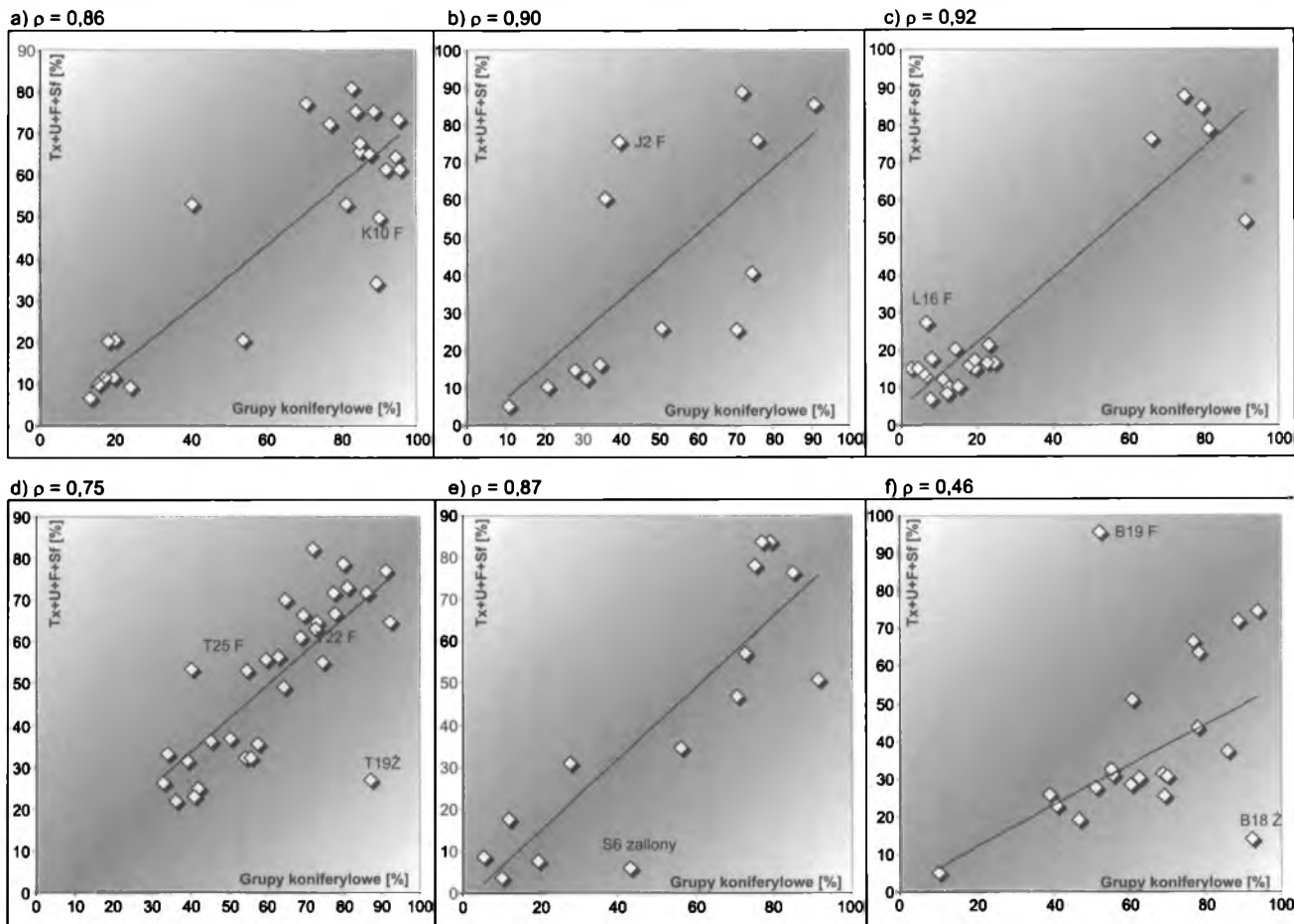
**Rys. 7.3.** Wykresy zależności pomiędzy zawartością macerałów grupy humotekstynitu a względną procentową zawartością pochodnych koniferylowych dla węgla brunatnych z poszczególnych odkrywek i kopalń:  
a – Kazimierz, b – Józwin, c – Lubstów, d – Turów, e – Sieniawa, f – Bełchatów





**Rys. 7.4.** Wykresy zależności pomiędzy zawartością macerałów grupy humodetrytynu a zawartością fenolu i jego pochodnych podstawionych w położeniu *para* (pochodne alkoholu kumarylowego):

a – Kazimierz, b – Józwin, c – Lubstów, d – Turów, e – Sieniawa, f – Bełchatów



**Rys. 7.5.** Wykresy zależności pomiędzy zawartością sumy macerałów humotekstynitu oraz semifuzynu i fuzynu (F) w stosunku do zawartości grup koniferylowych w pirolizatach węgla brunatnych:  
**a** – Kazimierz, **b** – Józwin, **c** – Lubstów, **d** – Turów, **e** – Sieniawa, **f** – Bełchatów

nika korelacji pomiędzy zawartościami grup kumarylowych a sumaryczną zawartością grupy humodetrynitów oraz fuzynit i semifuzynit rośnie do 0,73 (w porównaniu z wartością 0,63 dla samego humodetrynitów), gdyż fuzynit i semifuzynit pochodzą z tkanek traw. I odwrotnie – współczynnik korelacji pomiędzy zawartościami grup koniferylowych a sumaryczną zawartością grupy humotekstytnitów oraz fuzynit i semifuzynit maleje do 0,46, wskazując, że fuzynit i semifuzynit w próbkach B19 i B7 nie pochodzą z drzew iglastych. Natomiast w przypadku węgla brunatnych z kopalni „Lubstów” nie następuje wzrost wartości współczynnika korelacji (0,77), gdyż w pokładzie dolnym jako źródło semifuzynit i fuzynit (próbka L2) dominują rośliny zielne jednoliścienne (trawy), a w pokładzie górnym – materiał drzew iglastych, co powoduje równoważenie się efektów (próbki L18 i L22, prawdopodobnie drzewa z rodziny *Pinaceae*, na co wskazują opisane wcześniej biomarkery znalezione w ekstraktach). Z tego samego powodu w przypadku populacji węgla brunatnych z kopalni „Turów” odnotowano jedynie niewielki wzrost współczynnika korelacji pomiędzy zawartością macerałów humotekstytnitów a zawartością grup koniferylowych.

W populacji badanych węgla brunatnych istnieje również niezbyt liczna grupa próbek o wysokich zawartościach produktów koniferylowych w pirolizatach, cechująca się jednocześnie składem macerałowym zdominowanym przez grupę humodetrynitów. Należą do nich takie próbki, jak: K10, J7, T19, S12, B18, oraz – w mniejszym stopniu – K4 i T29. Można przypuszczać, że atrynit i densynit w tych węglach brunatnych zawierają detrytyczny materiał pochodzący z drzew iglastych, przy czym mogą to być zarówno igły, jak i rozłożona tkanka drzewna. Przeprowadzone badania na materiale współczesnym zdrewniałych łodyg orlicy pospolitej (*Pteridium aquilinum*), które wykazały znaczne ilości pochodnych gwa-jakolu, dowodzą, że także paprocie mogą być źródłem tych związków w pirolizatach. Niskie wartości wskaźnika Carbon Preference Index (CPI) (tabele 6.20–6.25), typowe dla większości ksyliatów, skłaniają do przypuszczenia, że rozłożona tkanka drzewna z drzew iglastych była źródłem macerałów grupy humodetrynitów w przypadku węgla brunatnych K10, B18 i T29. Na tym tle wyróżnia się również detrytowa, silnie żzelifikowana próbka J8, w której nośnikiem grup koniferylowych mogą być zarówno żelinit (46,5%), jak i macerały humodetrynitowe.

W większości próbek zawartości związków o strukturze alkoholu sinapyłowego są niskie, a w wielu pirolizatach nie występują wcale (rys. 6.32). Mimo to stwierdzono, że w przypadku węgla brunatnych z kopalń „Bełchatów”, „Sieniawa” i „Turów” suma zawartości związków kumarylowych i sinapyłowych wykazuje dobrą korelację w stosunku do macerałów grupy humodetrynitów, wyższą niż dla samych związków kumarylowych. Można przypuszczać, że materiał detrytyczny tych węgla brunatnych został wzbogacony w detryt pochodzący z drzew liściastych, najprawdopodobniej z ich liści.

W przypadku węgla brunatnych z niektórych kopalń zaobserwowano odwrotnie proporcjonalną korelację pomiędzy względną procentową zawartością pochodnych amyrin (struktury cząsteczkowe oleananu i ursanu) a zawartością grup koniferylowych w ich frakcji makromolekularnej. Ponieważ amyriny i tarakserol wy-

stępują w materiale roślin okrytozalążkowych, a są nieobecne w materiale drzew iglastych, tego rodzaju współzależność jest uzasadniona biochemicznie (Ekweozor, Udo 1988; ten Haven, Rullkotter 1989; Moldovan i in. 1994; Murray i in. 1997). Odpowiednie współczynniki korelacji w przypadku węgla z poszczególnych kopalń i odkrywek wynoszą:  $-0,70$  (Lubstów),  $-0,65$  (Józwin),  $-0,57$  (Sieniawa). Dla pozostałych kopalń współzależność ta jest o wiele słabsza, przede wszystkim ze względu na udział materiału detrytycznego pochodzącego z drzew okrytozalążkowych.

Podobnie można biochemicznie uzasadnić istnienie pewnej, raczej słabej, korelacji pomiędzy względną procentową zawartością diterpenoidów a zawartością grup koniferylowych we frakcji makromolekularnej, skoro diterpenoidy głównie występują w tkankach roślin iglastych. Wspomniana podatność diterpenoidów na wietrzenie obniża wartości tych współczynników korelacji. Odpowiednie wartości współczynnika korelacji wynoszą dla węgla brunatnych z odkrywki Józwin  $0,68$ , natomiast dla kopalń „Lubstów” i „Turów”  $0,65$ , „Sieniawa”  $0,63$ , a „Bełchatów”  $0,60$ .

Wykazano, że w pirolizatach badanych węgla brunatnych jedynie w przypadku węgla brunatnych z odkrywek Józwin i Kazimierz istnieje współzależność pomiędzy składem macerałowym (tzn. zawartością tekstynitu) a stosunkami benzenu do toluenu (B/T) oraz benzenu do alkilobenzenów (B/ $\Sigma$ mB), wynosząca odpowiednio:  $0,84$  i  $0,81$  dla węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz oraz  $0,55$  i  $0,73$  w przypadku węgla brunatnych z odkrywki Józwin. W węglach brunatnych z żadnej z kopalń nie stwierdzono współzależności pomiędzy składem macerałowym a stosunkiem benzenu do fenolu (B/F) oraz benzenu do metylofenoli (B/ $\Sigma$ mF) (tabele 6.20–6.25). Ten fakt potwierdza, że wskaźnik, o którym mowa, obrazujący postęp defunkcjonalizacji makromolekuły w ewolucji materii organicznej, nie jest uzależniony od źródła biologicznego oraz środowiska depozycji materii organicznej, co zastosowano w ocenie zmian w stopniu przeobrażenia materii organicznej węgla brunatnych z poszczególnych kopalń (rozdz. 7.2).

Powszechnie występującym składnikiem pirolizatów węgla brunatnych jest lewoglukoza, powstający w procesach spalania celulozy i dość często znajdujący tam, gdzie dochodziło do pożarów biomasy. Jednak w przypadku pirolizatów związek ten pochodzi z termicznego rozkładu podczas procesu pirolizy celulozy nadal obecnej w materii organicznej węgla brunatnych i jego obecność nie może być uznana za dowód wpływu pożarów na materię organiczną.

### **7.1.3. Dystrybucja kwasów tłuszczowych węgla brunatnych a skład macerałowy i źródło biologiczne materii organicznej**

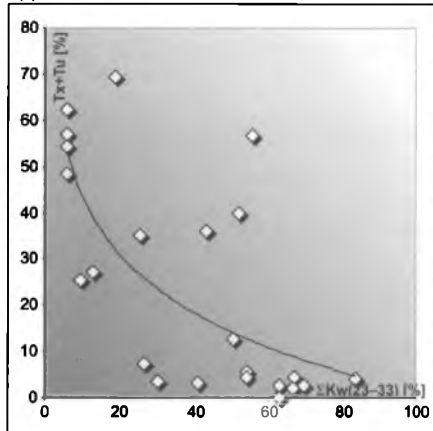
Szeroka dystrybucja kwasów tłuszczowych (liczących od 5 do 35 atomów węgla w łańcuchu) występujących w ekstraktach węgla brunatnych, a identyfikowanych jako ich estry metylowe obejmuje związki pochodzące z różnych źródeł

biologicznych (rys. 6.29) (Bray, Evans 1961; Cooper 1962; Conan, Cassou 1980; Ishiwatari i in. 1992; Rezanka 1992; Fabiańska 2004a). Bez wątpienia kwasy o najdłuższych cząsteczkach, wykazujące przewagę stężenia kwasów o parzystej liczbie atomów węgla, są typowe dla wosków wyższych roślin naczyniowych (wartości EOP w przedziale 4–25, tabele 6.14–6.19) (Conan, Cassou 1980; Volkman 1988). Co więcej, względne procentowe zawartości grupy kwasów o 22–33 atomach węgla (oznaczone jako  $\Sigma_{kw}(23-33)$  w tabelach 6.14–6.19) wykazują ujemne współczynniki korelacji z tekstynitem, z sumą tekstynitu i tekstoulminitu lub sumą tekstynitu, ulminitu oraz fuzynitu. Wartości współczynników korelacji wynoszą od –0,84 w przypadku Sieniawy do –0,40 dla Turowa (rys. 7.6). Ponieważ ta grupa macerałów humotelinitowych w badanych węglach brunatnych, jak wykazano na podstawie analiz pirolitycznych, pochodzi zasadniczo z drewna drzew iglastych (z wyjątkiem próbki J11), można przyjąć, że grupa kwasów o najdłuższych łańcuchach alifatycznych nie jest związana z tkanką drzewną, lecz ze wspomnianymi wcześniej woskami pokrywającymi liście i/lub igły. Potwierdza to również fakt, że typ dystrybucji kwasów tłuszczowych zależy od litotypu węgla brunatnego. Węgłe ksylitowe cechuje dystrybucja bogatsza w związki o krótszych łańcuchach węglowych (5–10 atomów węgla) lub o średniej długości (11–21), natomiast w ekstraktach węgla detrytowych przeważają (nawet do 80% zawartości) kwasy o długich łańcuchach alifatycznych o 22–36 atomach węgla (rys. 6.29). Taką interpretację potwierdzają wysokie wartości EOP w przypadku węgla detrytowych (tabele 6.14–6.19), spowodowane znacznym udziałem w ich pierwotnej materii organicznej materiału pochodzącego z liści traw, a zatem pokrywających ich powierzchnię kutykularnych wosków, których głównym składnikiem są kwasy tłuszczowe, estry kwasów tłuszczowych oraz wyższe alkohole alifatyczne. Materiał źródłowy ksylitów – drewno – jest znacznie uboższy w te związki, zatem wzrasta udział bakterii jako źródła kwasów tłuszczowych, będących głównymi producentami kwasów tłuszczowych o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce.

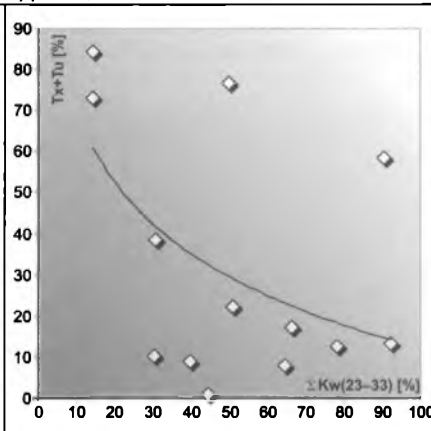
O wiele trudniejsza jest identyfikacja źródeł biologicznych pozostałych grup kwasów tłuszczowych. Grupa lekkich kwasów ( $C_5$ – $C_{11}$ ) w węglach brunatnych z niektórych kopalń wykazuje dodatnią korelację z tekstynitem (wartości współczynników korelacji dla węgla – z kopalni „Sieniawa” 0,76, „Kazimierz” 0,71) oraz z sumą tekstynitu i tekstoulminitu (węgle z kopalń: „Sieniawa” 0,76; „Kazimierz” 0,60; „Bełchatów” 0,53; „Józwin” 0,51), co skłania do przypuszczeń, że kwasy te w ogromnej mierze pochodzą z drewna (rys. 7.7).

Acykliczne kwasy  $\alpha,\omega$ -dikarboksyłowe o krótkich łańcuchach węglowych (od 0 do 3 atomów węgla) stanowią ważne pośrednie produkty metabolizmu komórkowego. Natomiast kwasy z tej grupy o 4–9 atomach węgla w łańcuchu nie są normalnym składnikiem żywych organizmów, powstają bowiem w wyniku oksydacji monokarboksyłowych kwasów tłuszczowych, np. kwasy adipinowy (inaczej heksadionowy,  $C_4H_8-(COOH)_2$ ), suberynowy (oktadionowy,  $C_6H_{12}-(COOH)_2$ ) i azelainowy (nonadionowy,  $C_7H_{14}-(COOH)_2$ ) obserwuje się w zjełczałych i utlenionych tłuszczach, gdzie odpowiadają za przykry, specyficzny zapach (Lehninger 1975).

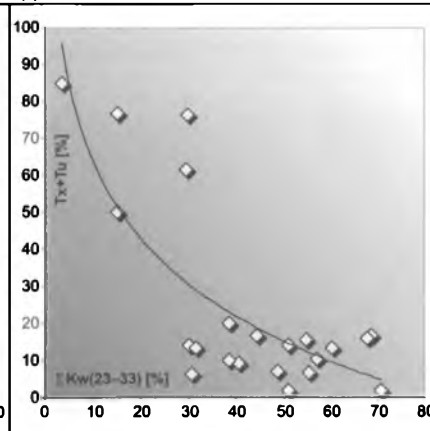
a)  $\rho = -0,69$



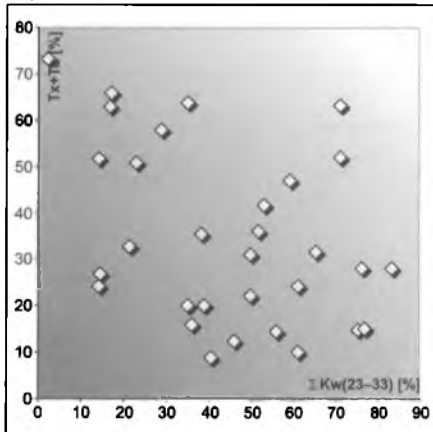
b)  $\rho = -0,38$



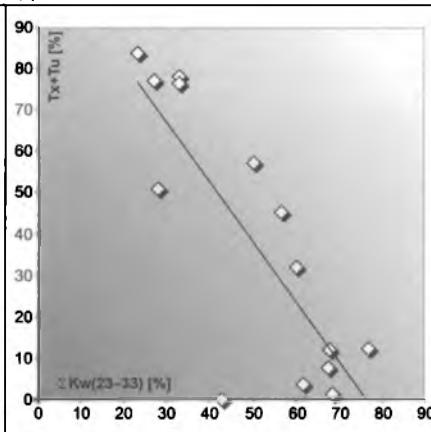
c)  $\rho = -0,70$



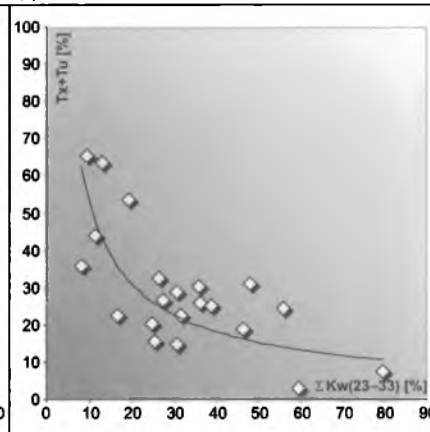
d)  $\rho = -0,40$



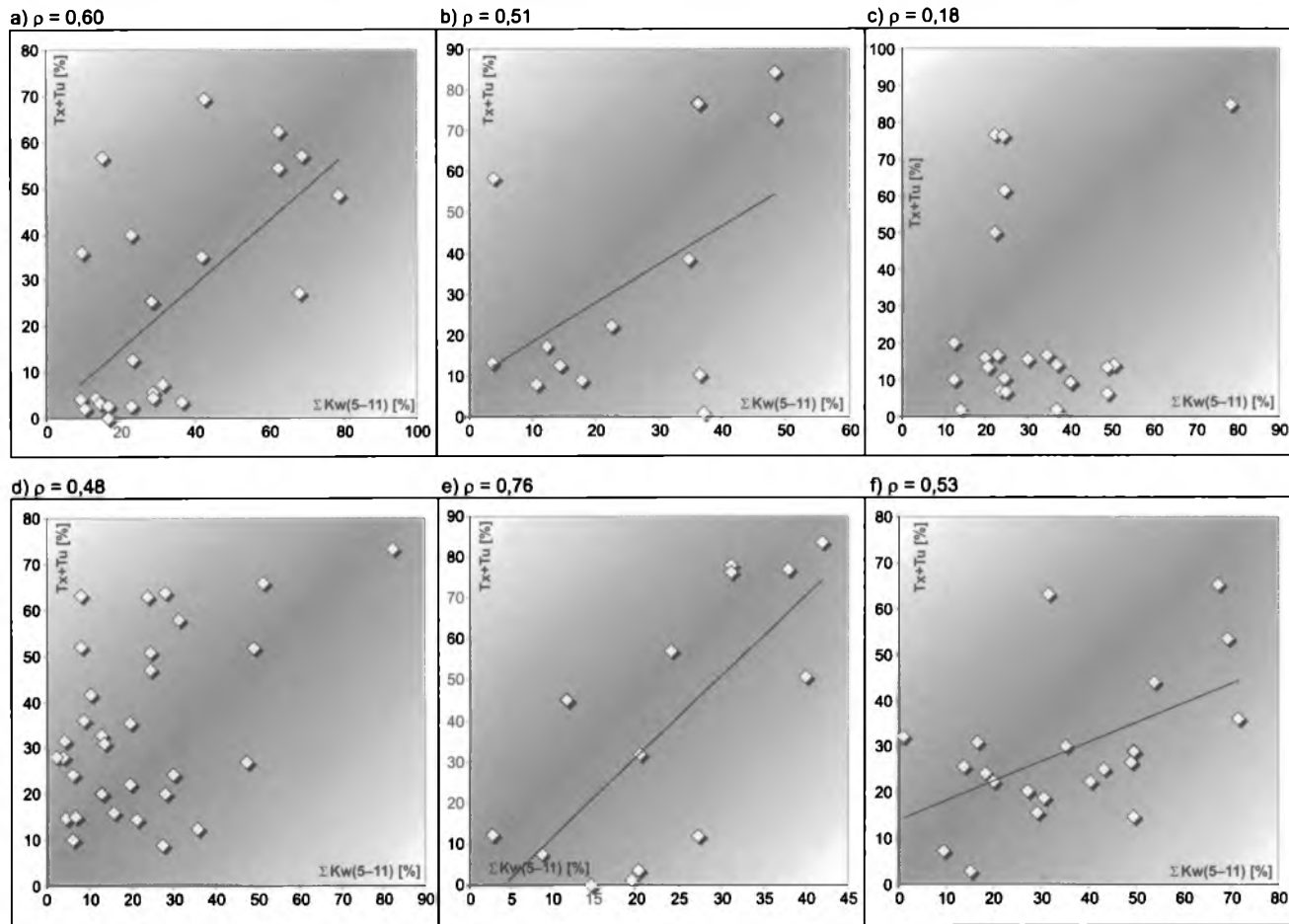
e)  $\rho = -0,82$



f)  $\rho = -0,68$



Rys. 7.6. Wykresy zależności pomiędzy względną procentową zawartością grupy kwasów tłuszczowych o 22–33 atomach węgla [ $\Sigma\text{Kw}(23-33)$ ] a sumą tekstynitu i tekstoulnitu: odkrywki i kopalnie: a – Kazimierz, b – Józwin, c – Lubstów, d – Turów, e – Sieniawa, f – Bełchatów



**Rys. 7.7.** Wykresy zależności pomiędzy względną procentową zawartością grupy kwasów tłuszczowych o 5–11 atomach węgla [ $\Sigma Kw(5-11)$ ] a sumą zawartości tekstynitu i tekstoulinitu: odkrywki i kopalnie: **a** – Kazimierz, **b** – Józwin, **c** – Lubstów, **d** – Turów, **e** – Sieniawa, **f** – Bełchatów

Kwasy dikarboksyłowe o dłuższych łańcuchach węglowych (o 10–21 atomach węgla) występują w niskich stężeniach w różnych tłuszczach pochodzenia roślinnego, np. w wosku japońskim uzyskiwanym z sumaka (*Rhus sp.*) czy korzeniach *Thapsia garganica* (*Umbelliferae*). Kwas sebacynowy ( $C_8H_{16}-(COOH)_2$ ) jest składnikiem oleju rycynowego. Oprócz tego niektóre mikroorganizmy z rodzaju *Candida* mogą być odpowiedzialne za tworzenie dikarboksyłowych kwasów z *n*-alkanów. Z kolei kwasy dikarboksyłowe o więcej niż 20 atomach węgla są znajdowane w suberynie (Röder 1995).

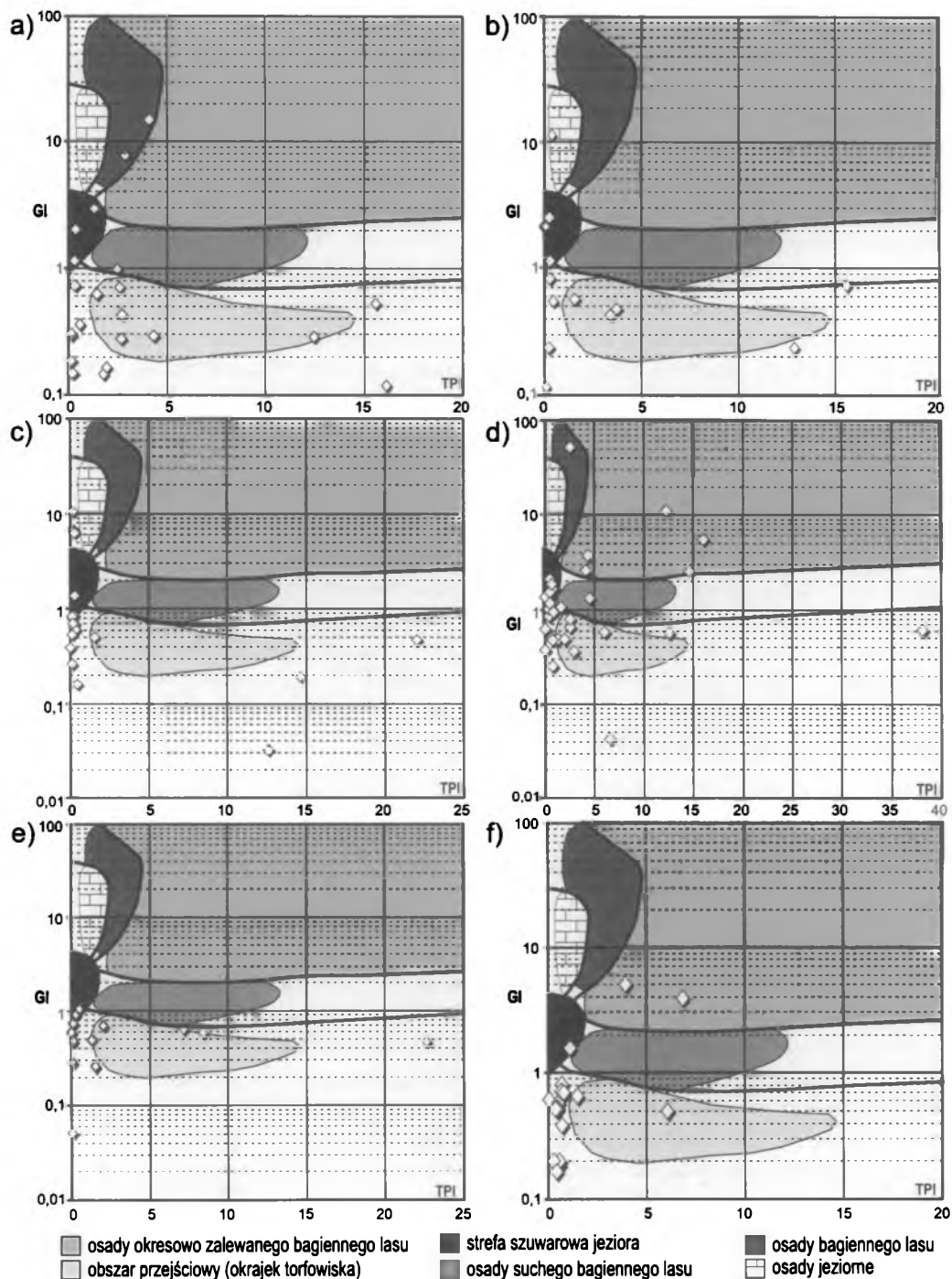
W ekstraktach badanych węgli brunatnych dystrybucja kwasów  $\alpha,\omega$ -dikarboksyłowych wykazywała znaczną zmienność. Nie stwierdzono występowania najlżejszej grupy tych związków o 2–4 atomach węgla; należy jednak pamiętać o możliwości ich utraty podczas metylacji i odparowywania rozpuszczalników z próbki. Dystrybucja zwykle zaczyna się od kwasu suberynowego ( $C_6H_{12}-(COOH)_2$ ) (rys. 6.30). Maksimum stężeń pojawiało się dla kwasu azelainowego ( $C_7H_{14}-(COOH)_2$ ) i sebacynowego ( $C_8H_{16}-(COOH)_2$ ). Niektóre z próbek zawierały jedynie te dwa kwasy. Można przypuścić, że pochodzą one z indukowanego fotochemicznie utleniania nienasyconych wyjściowych tłuszczowych kwasów monokarboksyłowych: oleinowego i elaidynowego, wskazując na utleniające środowisko depozycji (Marchand, Rontani 2001). Natomiast szeroka dystrybucja kwasów  $\alpha,\omega$ -dikarboksyłowych  $C_6$ - $C_{23}$  wydaje się raczej związana z ich naturalnym występowaniem w tłuszczach i suberynach; szczególnie dotyczy to drugiego, niższego maksimum w dystrybucji w przypadku związków o 20–22 atomach węgla w cząsteczce. Podobną dystrybucję tych związków stwierdzono w produktach termochemolizy humin torfów (Grasset i in. 2002).

## 7.2. Środowisko depozycji materii organicznej badanych węgli brunatnych

Przeprowadzone badania mikropetrograficzne posłużyły do oszacowania środowiska depozycji węgli brunatnych na podstawie wartości TPI i GI. Korzystano z diagramu sedimentologicznego zaproponowanego przez C.F.K. Diessela (1986) i zmodyfikowanego przez H. Velda i in. (1996). Ze względu na to, że diagram ten stanowi jedynie ogólną wskazówkę na temat środowiska depozycji, dane uzyskane na jego podstawie korelowano z wynikami chromatograficznymi dotyczącymi źródeł biologicznych materii organicznej (rys. 7.8).

Stwierdzono, że znaczna część materii organicznej węgli brunatnych z odkrywek Kazimierz i Józwin została odłożona w obszarze przejściowym (okrajek torfowiska) od strefy szuwarowej jeziora do „suchego” lasu bagiennego. Istnieje znaczne podobieństwo środowisk depozycyjnych węgli brunatnych tych dwóch odkrywek. Niektóre z badanych węgli brunatnych można zaliczyć do strefy szuwarowej (K8, K11, J12, J5 i J1), a tylko nieliczne punkty projekcyjne znajdują się na obszarze lasu bagiennego (próbki K24 i K9). Zasadniczo odmienny charakter





**Rys. 7.8.** Diagram sedimentologiczny wzorcowy (za: Diessel, 1986; Pradier i in. 1996)  
 odkrywki: a – Kazimierz, b – Józwin, kopalnie: c – „Lubstów”, d – „Turów”, e – „Sieniawa”,  
 f – „Bełchatów”

mają próbki pochodzące z kopalni „Lubstów” (dolny pokład), gdzie większość punktów projekcyjnych próbek grupuje się na pograniczu obszaru przypisanego strefie szuwarowej, a 5 próbek – na skraju strefy szuwarowej i osadów jeziornych (L1, L6, L17, L7, L8, L9). Skład chemiczny, głównie zaś wyniki Py/GC-MS (rys. 6.32, 7.4) oraz niskie stężenia diterpenoidów w ekstraktach (rys. 7.2a), wskazują na rośliny jednoliścienne (trawy i/lub turzyce) jako źródło biologiczne tych węgli brunatnych. Można uznać, iż ich materia organiczna była odkładana w strefie szuwarowej i/lub trzcinowej na tyle oddalonej od terenów leśnych, że źródłem diterpenoidów były głównie pyłki nawiane wiatrem (zawartość sporynitu 12,1–20,6%). Być może na tym obszarze występowały miejsca bardziej suche, porośnięte sosną (potwierdzają to zachowane okazy szyszek znajdujących na terenie odkrywki). Taki obraz środowiska sedymentacyjnego węgla ze złoża Lubstów potwierdzają dane literaturowe (Sadowska, Kuszeł 1986). Górny pokład złoża Lubstów reprezentuje typ środowiska podobny do opisanego w przypadku węgla brunatnych z odkrywek Kazimierz i Józwin.

Większość punktów projekcyjnych węgla brunatnych z Sieniawy znajduje się na obszarze przejściowym oraz w strefie szuwarowej (lub trzcinowej).

Węgłe brunatne ze złoża Turów są o wiele bardziej zróżnicowane pod względem środowisk depozycyjnych, choć dominują osady terestrialne. Znaczna część materii organicznej została osadzona na terenach okresowo zalewanego lasu bagiennego, „suchego” lasu bagiennego oraz obszaru przejściowego (okrajek torfowiska). Niektóre z węgla można zaliczyć do strefy szuwarowej jeziora (np.: T2, T5, T17, T19 i T24), a jedynie nieliczne – do strefy lasu bagiennego (T14, T21 i T23). Różnorodność ta jest uzasadniona, jak wskazuje model sedymentacyjny autorstwa J.R. Kasińskiego (1983, 1986 i 2000) – cyklicznością sedymentacji, występowaniem stożków napływowych oraz meandrujących rzek na obszarze sedymentacji.

Istnieje znaczne podobieństwo pomiędzy węglami brunatnymi złóż Turów i Bełchatów, potwierdzone również uprzednio opisanymi badaniami geochemicznymi. Jest to efekt podobieństwa pomiędzy środowiskami depozycji, a także typu złoża tworzącego się w zapadlisku tektonicznym. System rzek meandrujących po zabagnionym terenie prowadzi do znacznego zróżnicowania petrograficznego i geochemicznego osadzanej materii organicznej (Schneider 1992; Wagner 1996).

### **7.3. Stopień przeobrażenia materii organicznej węgla brunatnych**

Przeciętne wartości refleksyjności huminitu  $R_r$  [%] zmierzone dla badanych próbek miękkich węgla brunatnych mieszczą się w przedziale 0,17–0,22% i wskazują na niski stopień przeobrażenia badanych węgla brunatnych (tabela 5.1). W odkrywkach Józwin i Kazimierz nie stwierdzono znaczących zmian w profilu pokładu, przede wszystkim ze względu na jego niską miąższość (maksymalnie 8 m). Natomiast można zauważyć zmiany refleksyjności w profilu kopalni „Lub-

stów”, gdzie wartości maleją w górę pokładu. Taki sam trend, choć słabiej zaznaczony, jest charakterystyczny dla profili kopalń „Turów” i „Bełchatów”.

Wskaźniki stopnia przeobrażenia uzyskane z analizy Rock Eval nieseparowanej materii organicznej próbek, takie jak  $T_{\max}$  (temperatura maksymalna Rock Eval) i OI (wskaźnik tlenowy), wskazują na niewielkie zaawansowanie ewolucji badanych węgli brunatnych. Średnia arytmetyczna wartości  $T_{\max}$  (390°C) oraz średnia wartości OI (55 mg CO<sub>2</sub>/g TOC) dowodzą, że materia organiczna nadal znajduje się na etapie diagenety. Pomimo znacznego wpływu źródła biologicznego na wartości wskaźników, opisanego w rozdz. 7.1, oraz faktu, że metoda ta jest przeznaczona dla materii organicznej będącej na etapie katagenety, parametry i wskaźniki Rock Eval można także zastosować w charakterystyce materii niżej przeobrażonej, co wykazano na próbkach badanych miękkich węgli brunatnych.

### 7.3.1. Wybrane wskaźniki oparte na biomarkerach

Większość stosowanych w geochemii organicznej wskaźników biomarkerych stopnia przeobrażenia znalazła zastosowanie w przypadku próbek o wyższym uwęgleniu niż badane miękkie węgle brunatne, ponieważ pierwotnie metodyka ta została opracowana dla kerogenu zdolnego do wydzielania ropy naftowej i gazu ziemnego, czyli będącego na etapie katagenety lub metagenety. Z tego też względu klasyczne wskaźniki biomarkery mają niewielkie zastosowanie przy ocenie stopnia uwęglenia nisko przeobrażonej materii organicznej. Zakres ich ważności dotyczy jedynie wyżej przeobrażonej materii organicznej bądź też wykorzystywane przez nie związki nie powstały jeszcze w procesach przeobrażenia (jak w przypadku steroidów lub C<sub>30</sub> hopanów) lub występują w tak niskich stężeniach, że uzyskane rezultaty mają jedynie orientacyjną wartość. Ponadto na etapie diagenety można zaobserwować bardzo istotny wpływ pierwotnego materiału biogenicznego na skład chemiczny osadowej materii organicznej, co sprawia, że wartości wskaźników dla kerogenów różnych typów mogą być różne.

Pośród opisywanych w literaturze licznych wskaźników stopnia przeobrażenia (m.in.: Bray, Evans 1961; Ourisson i in. 1979; Radke i in. 1982; Radke, Welte 1983; Moldovan i in. 1991; Peters i in. 2005) wybrano te, które mogą być stosowane w omawianym przedziale stopnia uwęglenia materii organicznej. Równania wskaźników zaczerpniętych z literatury zamieszczono w tabelach 3.1 i 3.2 oraz w objaśnieniach do tabel 6.20–6.25. Oprócz tego zaproponowano wiele nowych wskaźników (omówionych poniżej), których równania przedstawia tabela 6.13. Obliczone wartości dla poszczególnych węgli brunatnych zawarto w tabelach 6.20–6.25:

- CPI (Carbon Preference Index): stosunek stężeń *n*-alkanów o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce do *n*-alkanów o parzystej liczbie atomów węgla;
- C<sub>31</sub>22S/(S + R): stosunek stężenia diastereomeru 17α(H),21β(H)-29-homohopanu 22S do sumy obu diastereomerów 17α(H),21β(H)-29-homohopanu 22S i 17α(H),21β(H)-29-homohopanu 22R);

- $\beta\beta/(\beta\beta + \beta\alpha + \alpha\beta)$ : stosunek stężenia 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopanu do sumy wszystkich homohopanów; wskaźnik zaproponowano jako analogiczny do używanego w geochemii organicznej stosunku hopanów  $C_{30}\beta\beta/(\beta\beta + \beta\alpha + \alpha\beta)$ , który nie może być stosowany z uwagi na bardzo niskie stężenia hopanów  $C_{30}\beta\alpha$  oraz  $C_{30}\alpha\beta$  w większości badanych węgli brunatnych (z wyjątkiem Lubstowa);
- TNR-1 (*Trimethylnaphthalene Ratio*): stosunek stężeń 2,3,6-trimetylonaftalenu do sumy stężeń 1,3,5- i 1,4,6-trimetylonaftalenu (mierzonych jako jeden pik chromatograficzny);
- MPI-3: stosunek sumy stężeń 2-metylofenantrenu i 3-metylofenantrenu do sumy stężeń 1-metylofenantrenu i 9-metylofenantrenu;
- 3-MB/2-MB: stosunek 3-metylobifenylu do 2-metylobifenylu.

Oprócz wskaźników pochodzących z literatury geochemicznej, za ilustrację procesów aromatyzacji materii organicznej o niskim stopniu przeobrażenia posłużyły nowe wskaźniki (tabela 6.13). Obliczone wartości w przypadku poszczególnych węgli brunatnych zamieszczono w tabelach 6.20–6.25:

- $R/(S + D)$  – reten/(simonelit + dehydroabietan); stosunek najsilniej zaromatyzowanej pochodnej diterpenoidów, retenu do dwóch poprzedzających go w szeregu aromatyzacji związków – simonelitu i dehydroabietanu.

Następujące nowe wskaźniki zaproponowano jako ilustrację postępu procesu defunkcjonalizacji materii organicznej:

- $MeSH/(MeSH + EtOH)$ : stosunek stężenia metanotolu do sumy stężeń metanotolu i etanolu w pirolizatach frakcji makromolekularnej węgli brunatnych;
- $EtSH/(EtSH + EtOH)$ : stosunek stężenia etanotolu do sumy stężeń etanotolu i etanolu w pirolizatach frakcji makromolekularnej węgli brunatnych;
- stosunek stężenia benzenu do stężenia fenolu (B/F) w pirolizatach frakcji makromolekularnej węgli brunatnych oraz
- stosunek stężenia benzenu do sumy stężeń metylowych pochodnych fenolu ( $B/\Sigma mF$ ) w pirolizatach frakcji makromolekularnej węgli brunatnych.

### 7.3.2. Opis zmienności wskaźników stopnia przeobrażenia

Jak należało oczekiwać, wartości biomarkerowych wskaźników stopnia uwęglenia wskazują na słabo zaawansowaną ewolucję materii organicznej badanych węgli brunatnych, będącą na etapie wczesnej diagenety geochemicznej.

W przypadku węgli brunatnych z odkrywek Kazimierz i Józwin w odniesieniu do wskaźników biomarkerowych nie stwierdzono znaczących różnic w profilu pokładu, z uwagi na niewielką miąższość wynoszącą poniżej 8 m. Natomiast w przypadku próbek węgli brunatnych z pozostałych kopalń w profilu pokładu można zauważyć istnienie trendów zmienności wskaźników stopnia przeobrażenia opartych na biomarkerach.

Wartości wskaźników stopnia przeobrażenia dla odkrywek Kazimierz i Józwin kształtują się następująco: wartości CPI wynoszą odpowiednio od 1,5 do 8,0 oraz

od 1,7 do 8,7 (przyczyny tak wysokiej zmienności tego wskaźnika omówiono poniżej). Wartości pozostałych wskaźników są znacznie mniej zróżnicowane i wynoszą:  $C_{31}\alpha\beta 22S/(S + R)$ : średnio 2,4 (Kazimierz) i 2,7 (Józwin);  $C_{31}\beta\beta/(\beta\beta + \beta\alpha + \alpha\beta)$ : średnio 6,5 i 6,9; TNR-1: średnio 0,73 i 0,70; dla MPI-3 średnio: 0,77 i 0,79; dla 3-MB/2-MB: 2,23 i 2,31; dla stosunku MeSH/(MeSH + EtOH) średnio: 86,9 i 69,4, i dla EtSH/(EtSH + EtOH) średnio: 14,3 i 7,4. Podane tu wartości średnie obliczono jako średnią arytmetyczną. Podobne wartości większości wskaźników dowodzą, że węgle brunatne z obu kopalń cechuje bardzo zbliżony, niski stopień przeobrażenia materii organicznej.

Stosunek retenu do sumy simonellitu i dehydroabietanu wykazuje znaczną zmienność związaną ze zróżnicowaniem litologicznym badanych węgli brunatnych.

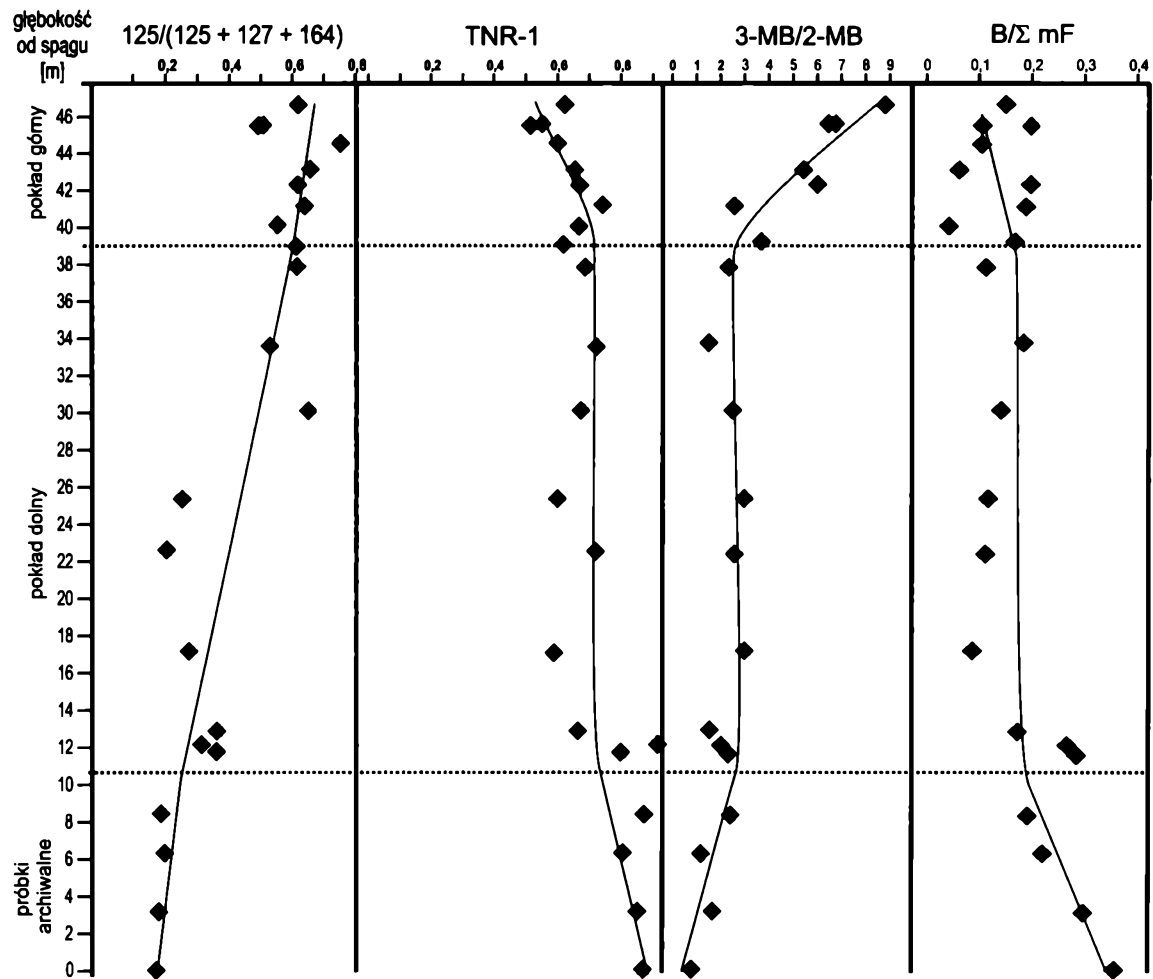
Wartości CPI dla dolnego pokładu złoża Lubstów są o wiele bardziej jednorodne niż w przypadku pozostałych dwóch odkrywek z Zagłębia Konińskiego (od 4,2 do 6,3; średnia arytmetyczna 5,3; tabela 6.22), natomiast górny pokład, jako bardziej zróżnicowany pod względem litotypu, wykazuje większy rozrzut wartości CPI (od 2,0 do 6,6), podobnie jak w przypadku odkrywek Kazimierz i Józwin (tabele 6.20, 6.21).

Węgłe detrytowe z dolnego pokładu złoża Lubstów prezentują wyższy stopień przeobrażenia niż węgle brunatne z pokładu górnego, które pod względem zaawansowania ewolucji są podobne do węgli brunatnych odkrywek Kazimierz i Józwin. Wyższa miąższość pokładu dolnego niż w przypadku pozostałych kopalń Zagłębia Konińskiego sprzyja pojawieniu się w tej kopalni zmienności wielu wskaźników w obrębie pokładów, co ilustrują rys. 7.9a i b. Wartości  $C_{31}\alpha\beta 22S/(S + R)$  rosną od 1,0 (L19) do 3,9 (L1) (tabela 6.22), natomiast wartości  $C_{31}\beta\beta/(\beta\beta + \beta\alpha + \alpha\beta)$  – od 5,7 (L22) do 17,2 (L1).

Stosunek MeSH/(MeSH + EtOH) również wykazuje trend rosnący (od wartości 13,6 do 86,1), z kolei wartości EtSH/(EtSH + EtOH) dla dolnego pokładu oscylują wokół wartości 1,24 (z wyjątkiem wysokiej wartości 4,1 dla L12); w przypadku górnego pokładu średnia wartość jest znacznie wyższa, wynosi bowiem 6,6, wykazując jednocześnie znaczny rozrzut: od 0,8 do 13,0 (tabela 6.22). Zawartość benzenu w pirolizatach rośnie w stosunku do sumarycznej zawartości fenolu i metylofenoli wraz z postępowaniem stopnia przeobrażenia od wartości 0,04 (L15) do 0,36 (L1). Wartości wskaźnika TNR-1 rosną od 0,51 do 0,88, a wartości MPI-3 maleją wraz z rosnącą głębokością od 1,26 do 0,51. Podobny trend malejący wykazuje wskaźnik 3-MB/2-MB – od 0,67 (L22) do 0,16 (L2). Również stosunek zawartości retenu do simonellitu i dehydroabietanu ( $R/(S + D)$ ) rośnie wraz z głębokością od 0,07 (L4) do 0,97 (L9).

Średnie wartości większości wskaźników stopnia przeobrażenia w przypadku węgla ze złoża Turów (tabela 6.23) wskazują na bardziej zaawansowaną diagenetę węgli brunatnych niż w przypadku węgli brunatnych ze złóż pątnowskich odkrywek Kazimierz i Józwin (tabele 6.20, 6.21), podobną raczej do węgli brunatnych dolnego pokładu złoża Lubstów (tabela 6.22). Wartości CPI wykazują mniejszy rozrzut i mieszczą się w przedziale 1,5–5,6 (średnia arytmetyczna bez węgli ksylitowych wynosi 3,4). Podobnie jak w przypadku węgli brunatnych złoża





Rys. 7.9b. Zmienność wybranych wskaźników stopnia przeobrażenia w profilu złoża Lubstów (cd.)

Lubstów, wiele wskaźników ulega zmianie w profilu kopalni (rys. 7.10a i b). Jeżeli pominąć kilka próbek odbiegających od całości populacji (omówionych poniżej), to wartości  $C_{31}\alpha\beta 22S/(S + R)$  rosną od 3,0 (T31) do 5,9 (T3), natomiast wartości stosunku  $C_{31}\beta\beta/(\beta\beta + \beta\alpha + \alpha\beta)$  rosną od 2,2 (T31) do 7,4 (T2). Stosunek  $MeSH/(MeSH + EtOH)$ , jak w przypadku węgla złoża Lubstów, wykazuje trend malejący od wartości 86,8 (T31) do wartości 25,9 (T1). Przebieg zmienności wskaźnika  $EtSH/(EtSH + EtOH)$  jest podobny do ostatniego z wymienionych wskaźników, a jego wartości rosną od 0,51 (T3) do 8,70 (T31), choć trend zmian zachodzących w wyniku defunkcjonalizacji jest słabiej zauważalny w rezultacie większego rozrzutu wyników, będącego efektem wpływu litotypu. Dość słabo zaznacza się również trend jeśli chodzi o stosunek benzenu do sumy fenolu i metylofenoli w produktach pirolitycznych, rosnący wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia (rys. 7.10b). Dla pierwszego pokładu średnia wyników wynosi 0,19, a dla drugiego pokładu: 0,08 (ława dolna) i 0,05 (ława górna) (tabela 6.23).

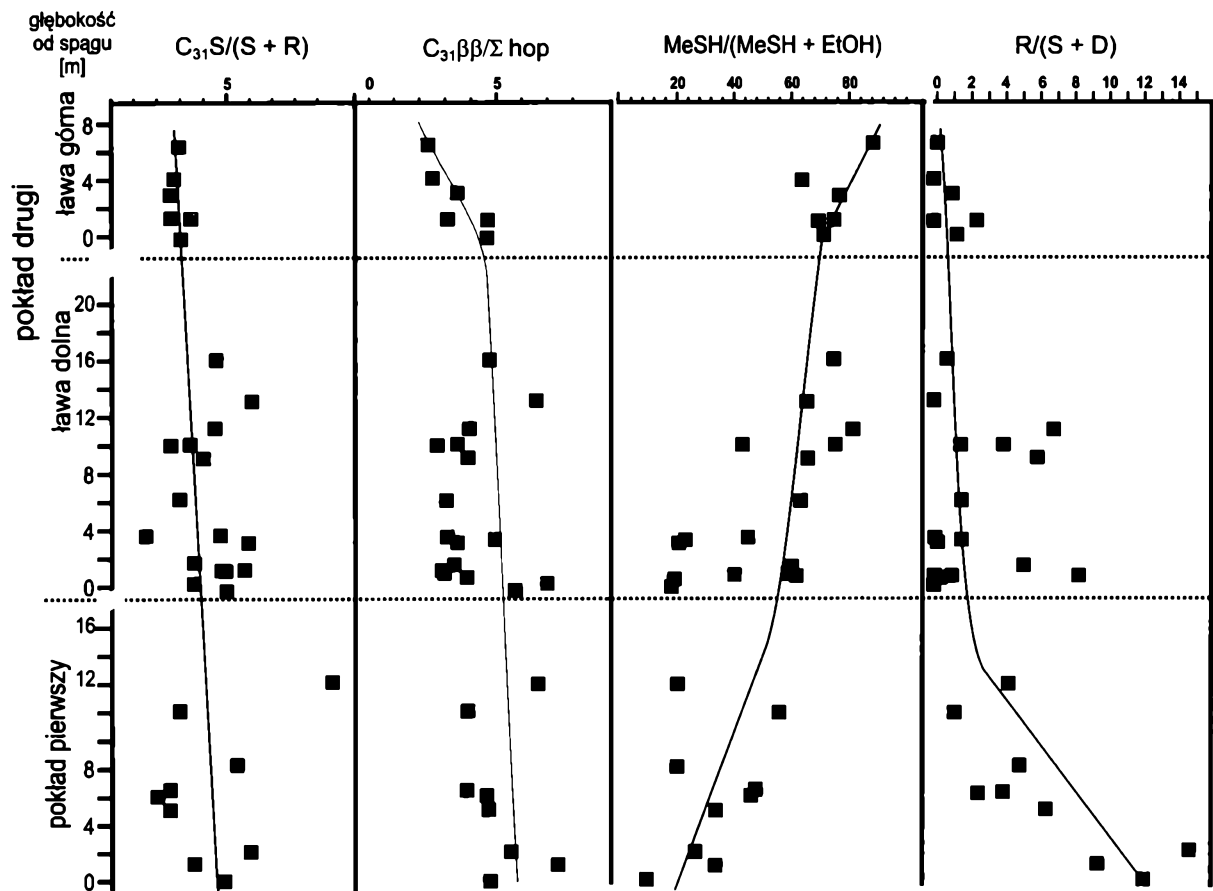
Wskaźniki oparte na węglowodorach aromatycznych: TNR-1 oraz  $R/(S + D)$ , także wykazują trend rosnący wraz ze wzrostem głębokości (tabela 6.23, rys. 7.10a i b). Wartości TNR-1 rosną od 0,38 (T29) do 0,83 (T3). Przebieg zmienności stosunku  $R/(S + D)$  jest bardziej podobny do liniowego niż w przypadku złoża Lubstów, a wartości rosną od 0,1 (T31) do 14,5 (T3). W przypadku tej kopalni zmiany stopnia przeobrażenia dość dobrze odzwierciedla stosunek 3-MB/2-MB, malejący na skutek tworzenia się 2-metylobifenylu w wyżej przeobrażonych próbkach od wartości 12,0 (T31) do wartości 0,4.

Wskaźnik MPI-3, z powodu bardzo niskich stężeń metylofenantrenów w większości węgla brunatnych z kopalni lub całkowitego braku tych związków w wielu próbkach, wydaje się mało wiarygodny, z tego też względu nie zamieszczono go na rys. 7.10. Średnie wartości MPI-3 dla pokładu pierwszego wynoszą 0,39, a dla pokładu drugiego: ława dolna 0,51, ława górna zaś – 0,86, co wskazuje na podobny trend zmian w profilu, jak w przypadku złoża Lubstów, z wartościami wskaźnika malejącymi wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia.

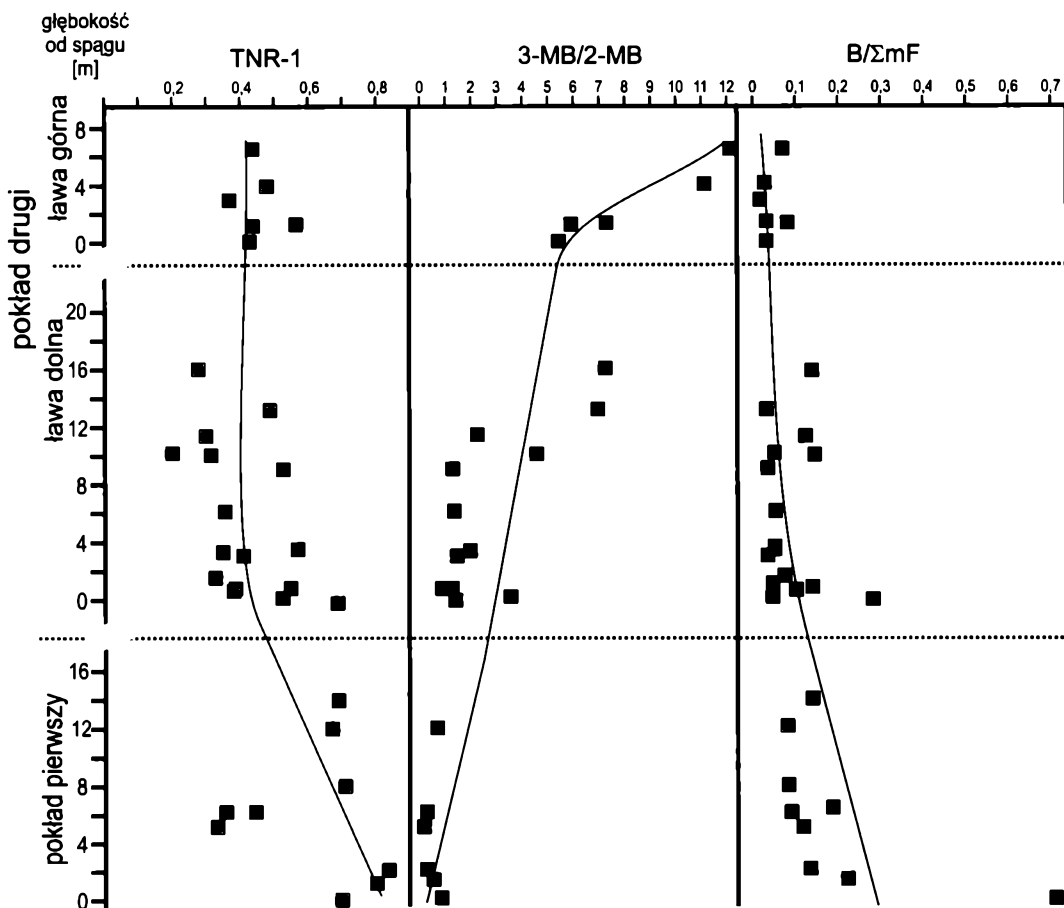
Populacja badanych próbek węgla brunatnych ze złoża Sieniawa pod względem stopnia przeobrażenia rozpada się na trzy grupy, zgodnie z miejscami ich poboru: grupa próbek pobranych w stropie pokładu (poziomica 140–145 m, normalne skrzydło fałdu obalonego siodła VI), pobranych w spągu I (poziomica 160–165 m, normalne skrzydło fałdu obalonego siodła VI) oraz w spągu II (poziomica 170–175 m, odwrócone skrzydło fałdu obalonego siodła VI) (rys. 5.1c). Wartości wskaźników stopnia przeobrażenia węgla przystropowych (próbki: S9, S10, S11, S12, S13 i S14) wskazują na najniższą dojrzałość w tej grupie, tzn. dla  $C_{31}\alpha\beta 22S/(S + R)$  – 2,6 (średnia arytmetyczna uzyskanych wyników), dla  $C_{31}\beta\beta/(\beta\beta + \beta\alpha + \alpha\beta)$  – średnio 9,9, CPI – średnio 5,9, MPI-3 – średnio 0,69 oraz dla  $B/\Sigma mF$  – średnio 0,13 (tabela 6.24).

Węgle brunatne pobrane w spągowej części dolnego skrzydła (próbki S1 i S2) cechują się najwyższym stopniem przeobrażenia materii organicznej, przy czym węgiel brunatny S1 ma wyższy stopień przeobrażenia niż S2. Potwierdzają to wartości wskaźników przeobrażenia zamieszczone w tabeli 6.24.





Rys. 7.10a. Zmienność wybranych wskaźników stopnia przeobrażenia w profilu złoża Turów

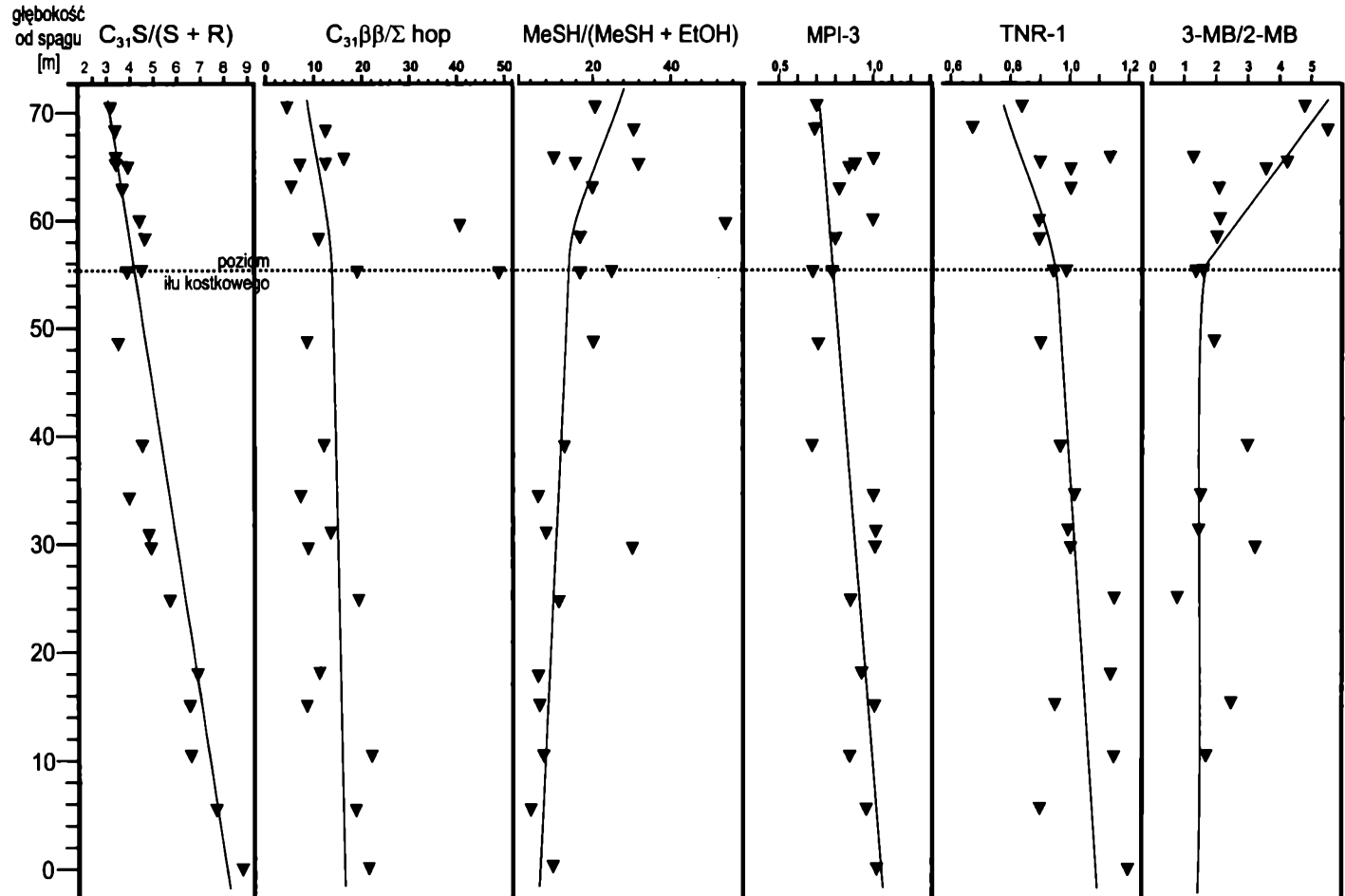


Rys. 7.10b. Zmienność wybranych wskaźników stopnia przeobrażenia w profilu złoża Turów (cd.)

Pozostałe węgle brunatne (próbki: S3, S4, S5, S6, S7, S8) charakteryzują się pośrednimi wartościami wskaźników przeobrażenia, tzn.  $C_{31}\alpha\beta 22S/(S + R) - 4,1$  (średnia arytmetyczna uzyskanych wyników), dla  $C_{31}\beta\beta/(\beta\beta + \beta\alpha + \alpha\beta) -$  średnio 7,3, dla CPI – średnio 4,1, dla MPI-3 – średnio 0,81 oraz dla  $B/\Sigma mF -$  średnio 0,71. Wskaźnik TNR-1 oparty na trimetylonaftalenach oraz wskaźnik 3-MB/2-MB oparty na bifenyloch nie różniły się istotnie pomiędzy trzema wymienionymi grupami próbek. Wskaźniki MeSH/(MeSH + EtOH) i EtSH/(EtSH + EtOH) wykazują znaczne zróżnicowanie wartości, a ogólny trend nie jest zauważalny.

Opisany tu rozkład stopnia przeobrażenia znajduje potwierdzenie w różnicach wartości refleksyjności pomierzonych dla poszczególnych próbek ( $R$ , w tabeli 5.1).

W profilu pokładów złoża Bełchatów stwierdzono następujące trendy w wartościach niektórych biomarkerowych wskaźników stopnia przeobrażenia (rys. 7.11). Wartości wskaźników opartych na hopenach bardzo dobrze odzwierciedlają postęp ewolucji materii organicznej węgla brunatnych tej kopalni. Na przykład wartości  $C_{31}\alpha\beta 22S/(S + R)$  rosną od 3,1 (B21) do 6,6 (B1), a wartości stosunku  $C_{31}\beta\beta/(\beta\beta + \beta\alpha + \alpha\beta)$  rosną od 4,4 (B21) do 22,2 (B1) (tabela 6.25). Również



Rys. 7.11. Zmienność wybranych wskaźników stopnia przeobrażenia w profilu złoża Bełchatów

wskaźniki oparte na węglowodorach aromatycznych wskazują na istnienie takiego trendu: wartości TNR-1 rosną – od 0,67 (B20) do 1,21 (B1); wartości MPI-3 – od 0,71 (B20) do 1,10 (B1), a wartości stosunku 3-MB/2-MB maleją wraz ze wzrostem uwęglenia od 4,75 (B21) do 0,87 (B1). Wraz z postępowaniem ewolucji materii organicznej maleją także wartości stosunku MeSH/(MeSH + EtOH) od 18,3 (B21) do 4,8 (B2). Podobnie kształtuje się przebieg stosunku EtSH/(EtSH + EtOH). Natomiast wartościom CPI, podobnie jak w przypadku węgla ze złóż Lubstów i Turów, nie można przypisać znaczącej zmienności w profilu pokładu. W przypadku tej kopalni skład macerałowy wydaje się mieć mniejszy wpływ na wartość wskaźnika, który mieści się w przedziale 1,6–5,5. Średnia wartość CPI wynosi 3,2.

Na rys. 7.11 pokazano, że niektóre obliczone wartości wskaźników w przypadku próbek B12, B13 oraz B19 odbiegają od oczekiwanego liniowego trendu. Jeśli chodzi o próbki B12 i B13, to można wiązać to z faktem odmienności facyjnej (próbki pobrane w obrębie tzw. łu kostkowego). Próbka B13 stanowi w istocie łu o wysokiej zawartości materii organicznej, natomiast próbka B12 – ksyolit zachowany w tym łu. Próbka B19 jest węglem fuzynowym, a odstępstwa od trendu liniowego mogą być związane z wpływem termicznym.

Ogólnie rzecz biorąc, geochemiczna ewolucja węgla brunatnych złoża Bełchatów jest bardziej zaawansowana niż węgla brunatnych Zagłębia Konińskiego, podobna zaś do węgla brunatnych złoża Turów.

Przebieg zmian stopnia przeobrażenia węgla brunatnych odzwierciedla także występowanie niektórych związków w profilu pokładu. Do takich substancji należą: pochodne kadinanu (kadinatrieny i kalameneny), metylo- i dimetylobifenyle (Alexander i in. 1986; van Aarssen i in. 1990). Stężenia dwóch izomerów 1(10),6,8-kadinatrienu i kalamenenu rosną ku spągowi pokładu złoża Lubstów w efekcie aromatyzacji alifatycznego kadinanu. Dalszy postęp tego procesu prowadzi, jak w profilu złoża Turów i Sienawa, do zaniku kalamenenów przekształcających się w kadalen (rys. 6.20). Dimetylobifenyle są grupą związków, których stężenia rosną wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia, co potwierdzono w pokładach kopalń „Lubstów”, „Turów” i „Bełchatów”.

### 7.3.3. Ocena stosowalności wskaźników stopnia przeobrażenia

Wpływ składu macerałowego na wartości wskaźników stopnia przeobrażenia można zauważyć w przypadku dwóch wskaźników: Carbon Preference Index (CPI) oraz stosunku  $C_{31}\alpha\beta/2S/(S + R)$ . Wartości CPI dla węgla ksyolitowych są znacznie niższe niż w przypadku węgla detrytowych (tabele 6.20–6.25). Zjawisko to jest charakterystyczne dla węgla brunatnych wszystkich badanych złóż, a jest efektem niskiego udziału (lub braku) kwasów tłuszczowych o długich łańcuchach węglowych w przedziale  $C_{24}$ - $C_{34}$  w materii organicznej pochodzącej z tkanki drzewnej. Kwasy takie o charakterystycznej przewadze związków o parzystej liczbie atomów węgla występują w woskach kutykularnych pokrywających liście drzew liścia-

stych, łodygi i liście roślin zielnych oraz igły drzew iglastych, stąd ich produkty przeobrażenia – długołańcuchowe *n*-alkany pojawiają się w materii węgla detrytowych (Connan, Cassou 1980). Tam, gdzie związki te nie występują, znaczny udział w dystrybucji *n*-alkanów mają związki pochodzące z kwasów z tkanek bakterii. Kwasy bakteryjne nie wykazują przewagi związków o parzystej liczbie atomów węgla, stąd w przypadku węgla ksylitowych wartości wskaźników są znacznie niższe i zbliżają się do 1,0, co wskazuje na o wiele wyższy stopień uwęglenia, już w przedziale katagenezy. Można zatem uznać, że wskaźnik CPI zachowuje swą poprawność jedynie w odniesieniu do węgla brunatnych detrytowych i detroksylitowych o znacznym udziale macerałów humodetrynitowych.

Niektóre z próbek węgla brunatnych o wysokiej zawartości macerałów humodetrynitowych (np.: K10, B18 i T29) wykazują obniżone wartości CPI (mniejsze niż 2,0). Jak już wykazano na podstawie wysokiej zawartości grup koniferylowych, macerały humodetrynitowe tych węgla brunatnych pochodzą częściowo (lub nawet całkowicie) z tkanki drzewnej drzew iglastych. Niskie wartości CPI, częste w przypadku ksylitów, potwierdzają to przypuszczenie.

Podobnie stwierdzono wpływ składu macerałowego na wartości stosunku homohopanów  $C_{31}\alpha\beta 22S/(S + R)$ . Niektóre węgle ksylitowe wykazują znacznie wyższe wartości tego wskaźnika; np. porównując próbki ze złoża Turów T8 i T9, pobrane praktycznie na tej samej głębokości, można zauważyć, że wartość tego wskaźnika w przypadku próbki T9 jest ponaddwukrotnie wyższa niż dla próbki T8 (tabela 6.23). Podobnie odbiegają od oczekiwanych wartości tego wskaźnika dla próbek T27, T30, B12 i J6. Jednak zjawisko to nie dotyczy wszystkich węgla ksylitowych, poza tu wymienionymi. Wartości wskaźnika  $C_{31}\alpha\beta 22S/(S + R)$  dla innych ksylitów nie różnią się znacząco od wartości stwierdzonych w przypadku pozostałych litotypów węgla brunatnych. Być może powodem tego zjawiska jest odmienny rodzaj bakterii rozkładających tkankę drzewną, a będących źródłem hopanoidów w przypadku tych węgla brunatnych. Nie można też wykluczyć wpływu termicznego pożarów.

W przypadku większości próbek nie zaobserwowano znaczącego wpływu wysokiej zawartości fuzynitu na wskaźniki stopnia przeobrażenia, np. węgiel fuzynowy T22 (Turów) wykazuje wartości wskaźników bardzo podobne do próbki T21 (ksylit) pobranej na tej samej głębokości. Podobne cechy wykazują próbki T25 i K9. Natomiast zmiany wartości niektórych wskaźników przeobrażenia w stosunku do sąsiadujących innych próbek są charakterystyczne dla próbek węgla fuzynowych K16, J2, L16, szczególnie zaś B19; wskazują one na podwyższony stopień dojrzałości termicznej (rys. 7.11, tabela 6.25). Pozwala to uznać, że fuzynit i semifuzynit tych próbek powstały najprawdopodobniej w wyniku pożarów, podczas gdy w przypadku węgla próbek T22, T25 i K8, które nie wykazują większego wpływu temperatury, macerały te utworzyły się raczej jako produkt utleniania tlenem atmosferycznym tkanki organicznej na powierzchni bagna (oksofuzynit). Dobrą wrażliwość na wpływ termiczny wykazują takie wskaźniki, jak: TNR-1,  $C_{31}\alpha\beta 22S/(S + R)$  i 3-MB/2-MB. Natomiast wartości CPI oraz zawartości retenu w stosunku do dehydroabietanu i simonelitu  $R/(D + S)$  nie ulegają znaczącym zmianom.

Uwagę zwraca nieoczekiwany przebieg zmienności wskaźnika  $C_{31}\beta\beta / (C_{31}\beta\beta + C_{31}\alpha\beta + C_{31}\beta\alpha)$  (tabele 6.20–6.25). Ponieważ konfiguracja  $17\beta(H), 21\beta(H)$  diastereomeru homohopanu ma pochodzenie biochemiczne, w przeciwieństwie do geochemicznych konfiguracji  $17\alpha(H), 21\beta(H)$  i  $17\beta(H), 21\alpha(H)$ , należałoby oczekiwać, że wartości wskaźnika będą się raczej zmniejszać wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia, tj. zgodnie ze wzrastającą głębokością. Tymczasem w przypadku węgla brunatnych z trzech kopalń, w których stwierdzono występowanie zmienności wskaźników stopnia przeobrażenia („Turów”, „Lubstów” i „Bełchatów”), wartości tego wskaźnika rosną wraz z głębokością. Przyczyn takiego trendu można upatrywać w postępującej defunkcjonalizacji materii organicznej, prowadzącej do tworzenia się  $17\beta(H), 21\beta(H)$  homohopanu z jego prekursora biochemicznego, bakteriohopantretolu, i – w konsekwencji – do wzrostu jego stężenia we frakcji węglowodorów alifatycznych (E n s m i n g e r i i n. 1974; O u r i s s o n i i n. 1979). Dopiero zanik bakteriohopantretolu we frakcji bitumicznej i wzrost temperatury w pokładzie na dalszym etapie ewolucji termicznej może dać malejący trend tego wskaźnika (G r a n t h a m 1986b; P e t e r s, M o l d o w a n 1991).

Przebieg zmienności wskaźników opartych na danych pirolitycznych:  $MeSH / (MeSH + EtOH)$ ,  $EtSH / (EtSH + EtOH)$ , B/F oraz  $B / \Sigma mF$ , wskazuje, że dobrze odzwierciedlają one postęp diagenety na tak niskim stopniu przeobrażenia, na jakim znajdują się badane miękkie węgle brunatne. Wpływ składu macełałowego jest niewielki lub nie występuje wcale, jedynie  $B / \Sigma mF$  wykazuje pewną korelację ze wskaźnikiem żelifikacji (GI) dla węgla brunatnych z odkrywki Kazimierz (współczynnik korelacji 0,63). Należy zwrócić uwagę, że choć wartości wskaźników  $MeSH / (MeSH + EtOH)$  i  $EtSH / (EtSH + EtOH)$  wykazywały trend malejący wraz ze wzrostem głębokości dla wszystkich badanych węgla brunatnych tych kopalń, w których miąższość pokładu była wystarczająca, aby można było go zauważyć, to przedziały wartości były bardzo zróżnicowane i nieporównywalne z sobą. Szczególnie odmienne były wartości tych wskaźników w przypadku węgla brunatnych z kopalni „Bełchatów”. Można przypuszczać, że jest to związane albo ze znaczną czułością wskaźników  $MeSH / (MeSH + EtOH)$  i  $EtSH / (EtSH + EtOH)$  na nawet niewielkie różnice w geochemicznej ewolucji materii organicznej, albo z wpływem środowiska depozycji, a w szczególności zawartością tlenu, ponieważ w środowisku beztlenowym o wiele bardziej zaznaczają się procesy wbudowywania siarki w makromolekułę organiczną, podwyższając początkowe stężenia funkcyjnych grup siarkowych (S i n n i n g h e D a m s t e i i n. 1989a; S i n n i n g h e D a m s t e i i n. 1989b; S i n n i n g h e D a m s t e i i n. 1989c; S i n n i n g h e D a m s t e i i n. 1992a).

## 7.4. Wybrane procesy wtórne i ich wpływ na materię organiczną węgla brunatnych

### 7.4.1. Wymywanie wodą

Zjawisko wymywania wodą zostało wielokrotnie opisane w literaturze geochemicznej w odniesieniu do ropy naftowej oraz niektórych węgla kamiennych (Palmer 1984, 1993; Disnar, Harouna 1994; Taylor i in. 2001; Ćmiel, Fabiańska 2003). Ze względu na swój charakter fizykochemiczny, w tym znaczną zawartość polarnych grup funkcyjnych, materia organiczna węgla brunatnych jest w szczególności podatna na ten proces. Dotyczy to przede wszystkim związków o niskich masach cząsteczkowych, występujących we frakcji bitumicznej węgla brunatnych, natomiast frakcja makromolekularna nie wykazuje pod tym względem istotnych zmian. Ponadto wymywanie wodą nie ogranicza się do węgla brunatnych pobranych w odkrywcę i narażonych na kontakt z wodą atmosferyczną; wielokrotnie proces ten obserwowano w głębi pokładu, także w przypadku próbek rdzeniowych, wszędzie tam, gdzie dochodziło do kontaktu materii organicznej węgla brunatnych z przemieszczającą się wodą (Fabiańska 2004b, 2006).

Przemiany spowodowane wymywaniem wodą nie są jedynie związane z rozpuszczalnością poszczególnych składników frakcji bitumicznej, ale zależą również od ich powinowactwa do makromolekuły węgla brunatnego, która wykazuje właściwości sorpcyjne. Z tego względu związki o dość wysokiej polarności są wolniej usuwane niż apolarne substancje alifatyczne lub węglowodory aromatyczne o średniej polarności, które nie sorbuje się na jej powierzchni lub sorbuje się słabo. Przykładem takiego zjawiska może być usuwanie 8-metylochinoliny, substancji, która jest wymywana dopiero po usunięciu metylonaftalenów, pomimo że cechuje się wyższą rozpuszczalnością w wodzie (próbka T24). Taki trend zmian składu chemicznego jest odmienny od obserwowanego w przypadku rop naftowych, materii organicznej rozproszonej w skałach i węgla kamiennych, które w wyniku wmycia wodą przede wszystkim tracą związki funkcyjne jako najlepiej rozpuszczalne w wodzie (Palmer 1993; Taylor i in. 2001; Fabiańska, Nowak 2001). Przyczyny można upatrywać w charakterze chemicznym frakcji makromolekularnej węgla brunatnych, stanowiącej matrycę organiczną o wysokiej zawartości grup funkcyjnych, co powoduje jej znacznie wyższe powinowactwo do związków polarnych niż w przypadku kerogenu typu I i II o bardziej alifatycznym charakterze lub w przypadku wyżej przeobrażonych węgla kamiennych, które przeszły proces defuncjonalizacji (Tissot, Welte 1984; Wałęczak 1987; Requejo i in. 1992). Rezultaty wymywania wodą w przypadku węgla brunatnych są zatem pochodną dwóch efektów: rozpuszczania w wodzie poszczególnych związków oraz sorbowania ich przez matrycę organiczną.

Można określić następujące cechy charakterystyczne materii organicznej węgla brunatnych poddanych wymywaniu wodą:

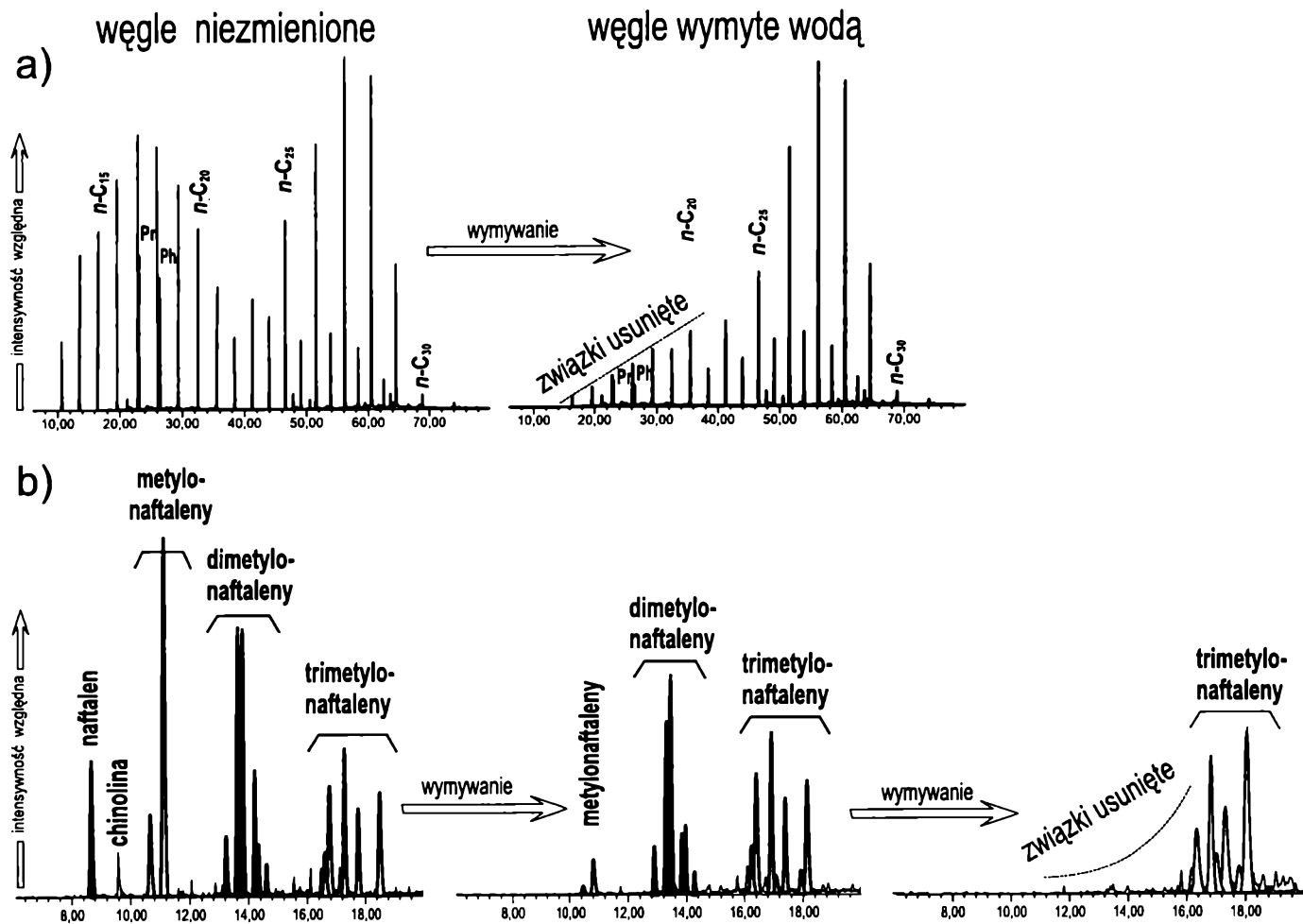
- znacznie obniżona zawartość frakcji bitumicznej, wyrażająca się obniżonym uzyskiem ekstraktu wynoszącym 0,5–0,8% (tabela 5.1) (Fabiańska 2006);
- niska zawartość węglowodorów alifatycznych we frakcji bitumicznej, mieszcząca się w przedziale 0,5–0,7%, czemu również często towarzyszy niższa zawartość związków o średniej polarności (tzw. frakcja aromatyczna), co jest szczególnie widoczne w przypadku intensywnego wymywania wodą;
- charakterystyczny „obcięty” obrys chromatogramu jonowego *n*-alkanów, wynikający z usunięcia lżejszych i łatwiej rozpuszczalnych w wodzie związków tej grupy; maksima pików lekkich *n*-alkanów (*n*-C<sub>12</sub>-*n*-C<sub>19</sub>) tworzą linię nachyloną pod kątem około 45°, co jest spowodowane jednostajnym zmniejszaniem się rozpuszczalności tych związków w szeregu homologicznym wraz ze wzrostem masy cząsteczkowej (rys. 7.12). Usunięcie lżejszych *n*-alkanów prowadzi do niskich wartości stosunku krótko- do długołańcuchowych *n*-alkanów (stosunek  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{32})$  w tabeli 3.1);
- znacznie obniżone stężenia naftalenu i jego pochodnych alifatycznych we frakcji związków o średniej polarności (tzw. frakcja aromatyczna), przede wszystkim metylonaftalenów i dimetylonaftalenów, w porównaniu ze stężeniem fenantrenu i jego pochodnych;
- o wiele niższe stężenia metylowych i dimetylowych pochodnych węglowodorów aromatycznych w porównaniu z ich pochodnymi tri- i tetrametylowymi;
- usunięcie z frakcji bitumicznej lekkich związków o średniej polarności, w tym związków podstawionych grupami funkcyjnymi oraz związków heterocyklicznych, np. chinoliny i 8-metylochinoliny.

Na rys. 7.12 przedstawiono porównanie niektórych cech charakterystycznych dystrybucji składników frakcji bitumicznej w przypadku węgla brunatnych niezmiennych oraz poddanych wymywaniu wodą. Występowanie przynajmniej dwóch–trzech z wymienionych wcześniej cech w badanej materii organicznej pozwala stwierdzić zaistnienie wymywania wodą w przypadku badanej próbki. Na podstawie tych spostrzeżeń zaproponowano ogólną skalę określającą rozmiar zmian, jakie zaszły w składzie frakcji bitumicznej w efekcie wymywania wodą (tabela 7.1).

## 7.4.2. Wpływ wymywania wodą na niektóre wskaźniki geochemiczne

Wyniki badań laboratoryjnych symulujących wymywanie wodą w warunkach naturalnych (Fabiańska, Nowak 2001) oraz porównanie wartości wskaźników węgla brunatnych o znacznym stopniu wymycia wodą wskazują, że proces ten może mieć wpływ na wiele wskaźników geochemicznych opartych na biomarkerach. Różnice w rozpuszczalności i powinowactwie z matrycą organiczną stosunkowo lekkich związków wykorzystywanych w tych wskaźnikach mogą powodować znaczące zmiany w obliczonych wartościach, a zatem w interpretacji geochemicznej.





Rys. 7.12. Zmiany w dystrybucji wybranych grup związków wywołane wmywaniem wodą badanych próbek węgla brunatnych: a – dystrybucja *n*-alkanów ( $m/z = 71$ ), b – dystrybucja alkilonaftalenów (sumaryczny chromatogram jonowy  $m/z = 128 + 142 + 156 + 170$ )

**Proponowana orientacyjna skala stopnia wymywania wodą materii organicznej  
o niskim stopniu przeobrażenia termicznego**

Stopień wymycia wodą	Opis słowny	Charakterystyczne cechy składu chemicznego frakcji bitumicznej	Przykłady spośród badanych próbek
0	nie wymyta	niezmieniona dystrybucja <i>n</i> -alkanów, metylonaftaleny (MN) o wyższych stężeniach od dimetylonaftalenów (DMN), obecna izochinolina i metylocholinolina oraz naftalen (N) w stosunkowo wysokich stężeniach, występują lekkie związki, takie jak: kamfora, longipinen, acetofenon i alkilobenzeny do C <sub>4</sub>	K9, T4, T5, T26, J5, J1, S14, S3, T15
1	słabo wymyta	lekkie <i>n</i> -alkany częściowo usunięte (ścięty obrys dystrybucji do <i>n</i> -C <sub>15</sub> - <i>n</i> -C <sub>16</sub> ), MN o wyższych stężeniach niż DMN, zanik lekkich związków do m.c. 150, takich jak acetofenon, kamfora	J3, J11, K7, L6, S1, S7, S10, T13, T23
2	słabo wymyta	lekkie <i>n</i> -alkany w znacznym stopniu usunięte (nawet do <i>n</i> -C <sub>20</sub> ), wartości Pr/Ph maleją, MN o stężeniach podobnych do DMN, rośnie wartość stosunku 2-MN/1-MN, 8-metylocholinoliny o niskim stężeniu, N o stężeniu niższym niż fenantren (P)	K4
3	średnio wymyta	stężenia MN niższe niż DMN, stężenie N znacznie niższe niż P, obniżone stężenie 8-metylocholinoliny	L7
4	średnio wymyta	stężenie MN znacznie niższe niż DMN, niskie stężenia N i 8-metylocholinoliny, Pr/Ph przyjmuje wartość około 0,8–0,9	K3
5	silnie wymyta	brak N i MN, ale nadal może występować 8-metylocholinoliny, niskie stężenia DMN, stosunek DNR znacznie maleje, obniżone stężenia MP, stężenia MP i DMP podobne	T24
6	silnie wymyta	brak MN i naftalenu, niskie stężenia DMN, obniżone stężenia metylofenantrenów (MP) oraz trimetylonaftalenów (TMN)	T2, T12
7	bardzo silnie wymyta	brak MN i DMN, niskie stężenia MP i P, ale nadal występują piren (Pi), chryzen (Ch) i wyższe WWA	T25, T18, T28
8	bardzo silnie wymyta	brak MN, DMN i TMN, bardzo niskie stężenia P, MP i DMP lub ich brak; stężenia Pi i Ch obniżone, może także nastąpić obniżenie wartości CPI	S9, S5
9	ekstremalnie wymyta	brak alkilonaftalenów, brak alkilofenantrenów, brak P i N, dominują związki o wysokich masach cząsteczkowych zarówno we frakcji alifatycznej, jak i aromatycznej	J12

Stwierdzono następujące zmiany w wartościach wskaźników geochemicznych wywołane intensywnym wymywaniem wodą:

- stosunek  $\Sigma(C_{12}-C_{22})/\Sigma(C_{23}-C_{32})$ , tj. krótko- do długołańcuchowych *n*-alkanów, maleje w wyniku usuwania *n*-alkanów o niższych masach cząsteczkowych i wyższej rozpuszczalności; np. *n*-heksadekan wykazuje rozpuszczalność w wodzie  $9,00 \cdot 10^{-4} \text{ mg/dm}^3$ , a *n*-heptadekan jedynie  $2,94 \cdot 10^{-4} \text{ mg/dm}^3$  (w 25°C, wartości podano za internetową bazą danych ChemIDPlus);
- Carbon Preference Index (CPI) – wartości wskaźnika maleją w wyniku wymywania wodą, gdyż w stosowanym wzorze w liczniku występują *n*-alkany lżejsze o 1 atom węgla od związków pojawiających się w mianowniku;
- Pr/Ph – stosunek stężeń pristanu do fitanu maleje do wartości około 0,8–0,9, przy której osiąga stan równowagi, gdyż lżejszy od fitanu pristan łatwiej rozpuszcza się w wodzie;
- Pr/*n*-C<sub>17</sub> oraz Ph/*n*-C<sub>18</sub> – oba stosunki zmniejszają swe wartości; alifatyczne związki rozgałęzione cechuje znacznie wyższa rozpuszczalność w wodzie niż związki o prostych łańcuchach cząsteczkowych;
- 2-MN/1-MN – stosunek 2-metylo- do 1-metylnaftalenu; łatwo rozpuszczalne metylnaftaleny zanikają w ekstraktach węgla brunatnych wymytych wodą; tam, gdzie związki te nadal są obecne, można zauważyć, że wartość wskaźnika rośnie, gdyż 2-metylnaftalen rozpuszcza się w wodzie słabiej (rozpuszczalność w wodzie –  $24,6 \text{ mg/dm}^3$ ) niż 1-metylnaftalen (rozpuszczalność w wodzie –  $25,8 \text{ mg/dm}^3$ ; podano za ChemIDPlus dla 25°C); podobne zjawisko występuje w przypadku stosunku etylnaftalenów 2-EN/1-EN (rozpuszczalność w wodzie wynosi odpowiednio  $8,01 \text{ mg/dm}^3$  i  $10,7 \text{ mg/dm}^3$ );
- DNR – stosunek stężeń dimetylnaftalenów (2,6-DNM + 2,7-DNM)/1,5-DNM; trend w zmianach wartości wskaźnika będzie zależał od stosunku stężeń 2,7- i 2,6-dimetylnaftalenu, które są zliczane jako jeden pik; związki te różnią się znacznie rozpuszczalnością w wodzie: dla 2,7-DNM wynosi ona  $14,9 \text{ mg/dm}^3$ , dla 2,6-DNM –  $2,0 \text{ mg/dm}^3$ , a dla 1,5-DNM –  $2,74 \text{ mg/dm}^3$  (dane dla 25°C wg ChemIDPlus); w przypadku badanych węgla brunatnych wymywanie wodą prowadziło do obniżania się wartości tego wskaźnika.

W świetle tych wyników najbardziej wiarygodne są wskaźniki geochemiczne oparte na związkach o stosunkowo niskiej rozpuszczalności w wodzie. Na przykład rozpuszczalność w wodzie metylofenantrenów jest stukrotnie niższa niż metylnaftalenów (odpowiednio  $0,280 \text{ mg/dm}^3$  i  $0,263 \text{ mg/dm}^3$  w 25°C dla 2-metylo- i 3-metylofenantrenu w porównaniu z podanymi wcześniej danymi dla metylnaftalenów), zatem wskaźniki MPI-1 i MPI-3 dają wyniki dotyczące stopnia przeobrażenia znacznie pewniejsze niż stosunek 2-MN/1-MN. Dość stabilne wydają się też wartości wskaźników opartych na trimetylnaftalenach (np. TNR-1), których rozpuszczalność w wodzie jest rzędu  $1,7 \text{ mg/dm}^3$  (w 22°C, dane dla 2,3,6-TMN), aczkolwiek można zauważyć tendencję do zmniejszania się wartości tego wskaźnika wraz z postępowym wymywaniem wodą. Wymywanie wodą nie ma także większego wpływu na wskaźniki oparte na hopenach, z uwagi na ich wysokie masy cząsteczkowe rzędu 398–426 a.j.m. oraz niską polarność, a co za tym idzie – słabą rozpuszczalność w wodzie.

Również wyniki pochodzące z badań pirolitycznych nie zależą od zaawansowania wymywania wodą, ponieważ nierozpuszczalna w wodzie frakcja makromolekularna z oczywistych powodów nie przejawia zmian w składzie chemicznym spowodowanych tym procesem.

### 7.4.3. Biodegradacja materii organicznej węgla brunatnych

Materiał biogeniczny pochodzący z bakterii stanowi jedno z podstawowych źródeł związków organicznych występujących w ekstraktach węgla brunatnych, a także częściowo wbudowanych w makromolekułę węgla brunatnego (Sinninghe, Damste i in. 1989a; Sinninghe Damste i in. 1992a; Sinninghe Damste i in. 1995). Kwasy tłuszczowe, powstałe z nich ketony i *n*-alkany oraz pentacykliczne triterpeny o strukturze hopenu stanowią biochemiczną pozostałość po bakteriach korzystających z detrytusu podczas swych procesów życiowych. Świadectwem oddziaływania bakterii na osadzony materiał roślinny są żelifikacja i zanik struktury tkankowej. Na diagramie trójkątnym przedstawiającym względne stężenia hopenów, związków o strukturze oleananów i ursanów oraz diterpenoidów (rys. 7.2a i b) obszar ksylitów żzelifikowanych obejmuje próbki o bardzo wysokim stężeniu hopenów (powyżej 85%).

Bakteryjna degradacja materii organicznej zachodząca na późniejszym etapie przeobrażenia jest trudniejsza do wychwycenia w przypadku węgla brunatnych, gdyż jej efekty są podobne do efektów wymywania wodą. Dość często spotykane w ropach naftowych produkty zaawansowanej degradacji bakteryjnej – 25-norhopeny (*m/z* = 177), nie występują w zbiodegradowanych węglach (Fabiańska, Nowak 2001). Podniesienie linii bazowej całkowitego chromatogramu jonowego (TIC), świadczące o obecności ketonów i aldehydów alifatycznych będących produktem biodegradacji, a nie rozdzielających się na kolumnie kapilarnej, nie jest dobrą cechą diagnostyczną. Na etapie diagenety ketony i aldehydy alifatyczne pojawiają się jako produkty pośrednie procesów geochemicznych prowadzących do powstania *n*-alkanów z kwasów tłuszczowych. W przypadku dwóch węgla brunatnych z Sieniawy (próbki S3 i S9) stwierdzono brak lekkich *n*-alkanów, ale w dystrybucji brak ściętego obrysu, charakterystycznego dla wymywania wodą (rys. 7.12). Może to świadczyć o pewnym oddziaływaniu bakteryjnym na frakcję bitumiczną tych węgla brunatnych już po osadzeniu materii organicznej. Niektóre badane węgle brunatne (próbki: S1, S6, S7, K10) zawierają norditerpeny i noroleaneny wskazujące na procesy biodegradacji.

W próbkach znacznie łatwiej można zauważyć efekty rozkładu makromolekularnej materii organicznej węgla brunatnych pod wpływem grzybów. Zjawisko to zostało już opisane w literaturze (Ralph, Catchside 1999; Steffen i in. 2002).

Stwierdzono, że proces prowadzi do powstania charakterystycznych produktów, będących fragmentami makromolekuły ligniny. Należą do nich opisane w rozdz. 7.1 pochodne fenolu. Stosunkowo wysokie stężenia tych związków

pochodzących z lignin drzew iglastych obserwowano w próbkach: B9, T19, T31, J6, J8, J11 i J4 (rys. 6.25). Grupa ta obejmowała: wanilinę, aponicynę, 3-metyloacetofenon, acetofenon i ester etylowy kwasu wanilinowego. Natomiast produkty rozkładu lignin traw (alkohol kumarylowy), takie jak: 4-hydroksybenzaldehyd, benzylidenoacetone, 3-fenoksy-1-propanol i *p*-krezol, znaleziono w próbkach L13, L8, J6 i J8, podobne jak ester butylowy kwasu benzoowego w J1 i J2.

Zaobserwowano większą podatność na rozkład grzybowy w przypadku węgla detrytowych niż ksylicowych. Istnieje pozytywna korelacja pomiędzy zawartością funginitu w składzie macerałowym a zawartością diterpenoidów we frakcjach bitumicznych. Diterpenoidy, będące składnikiem żywicy, mają właściwości grzybobójcze, co wspomaga system obronny roślin. Po osadzeniu materii organicznej związki te zachowują swe właściwości, do pewnego stopnia ograniczając atak grzybów na tkanki drzew iglastych. Ponieważ głównym źródłem biogenicznym węgla detrytowych są rośliny zielne (jak wykazano w rozdz. 7.1.2) nie mające takiego systemu obronnego, również ich detrytus jest bardziej podatny na atak grzybów.

## Podsumowanie

W przypadku węgla brunatnych z czterech wybranych Zagłębi: Konińskiego, Turoszowskiego, Lubuskiego i Bełchatowskiego, wykonano analizy, które objęły badania składu petrograficznego, geochemiczną ogólną charakterystykę ich materii organicznej metodą Rock Eval, pomiary refleksyjności huminitu, ekstrakcję rozpuszczalnikową frakcji bitumicznej, której skład zbadano następnie metodą chromatografii cienkowarstwowej. Wydzielone frakcje związków były przedmiotem analizy metodą chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas, natomiast frakcja makromolekularna węgla brunatnych została zbadana metodą błyskawicznej pirolizy sprzężonej z chromatografią gazową-spektrometrią mas. Przeprowadzono korelację pomiędzy składem petrograficznym a wynikami analiz geochemicznych oraz refleksyjności huminitu a wskaźnikami przeobrażenia opartymi na biomarkerach.

W toku badań przetestowano zastosowanie w analityce węgla brunatnych kilkudziesięciu wskaźników geochemicznych opartych na biomarkerach używanych do identyfikacji środowiska depozycji, pierwotnego źródła biogenicznego oraz oszacowania stopnia przeobrażenia materii organicznej będącej na różnych etapach ewolucji. Oceniono możliwości ich wykorzystania, a wartości tych spośród nich, które dostarczyły istotnych geochemicznych danych, przedstawiono w niniejszej pracy.

Zaproponowano następujące nowe wskaźniki, które mogą mieć zastosowanie także w badaniach innych typów materii organicznej o niskim stopniu przeobrażenia:

- Wskaźniki źródła biologicznego i środowiska depozycji:
  - procentowe zawartości trzech grup *n*-alkanów w zakresach: *n*-C<sub>13</sub>-*n*-C<sub>18</sub>, *n*-C<sub>19</sub>-*n*-C<sub>24</sub> i *n*-C<sub>25</sub>-*n*-C<sub>35</sub> w ekstrakcie;
  - procentowe zawartości sum diterpenoidów, hopanoidów oraz pochodnych oleaanu i ursanu w ekstrakcie;
  - stosunek zawartości w ekstrakcie ketonów metylowoalkilowych o nieparzystej i parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce;
  - stosunek zawartości w ekstrakcie kwasów tłuszczowych o parzystej i nieparzystej liczbie atomów węgla;
  - stosunek sumy zawartości kwasów tłuszczowych w przedziale od C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub> do C<sub>20</sub>-C<sub>33</sub>;

- względne procentowe zawartości trzech grup kwasów tłuszczowych o liczbie atomów węgla w przedziałach: 5–10, 11–22 i 23–33;
  - stosunek zawartości pristanonu do ketonu metylo-*n*-hentriakontanowego w ekstrakcie;
  - zawartości trzech grup pochodnych fenolowych (alkoholu sinapyłowego, koniferyłowego i kumaryłowego) stanowiących pirolityczne produkty rozkładu lignin.
- Wskaźniki stopnia przeobrażenia:
    - stosunek zawartości C<sub>30</sub>hopenu do 17α(H),21β(H)-hopanu w ekstrakcie;
    - stosunek zawartości 17β(H),21β(H)-hopanu do sumy 17β(H),21α(H)-hopanu, 17α(H),21β(H)-hopanu i 17β(H),21β(H)-hopanu w ekstrakcie;
    - stosunek zawartości retenu do simonelitu i dehydroabietanu w ekstrakcie;
    - stosunek zawartości etanotiolu do sumy zawartości etanotiolu i etanolu w pirolizatach;
    - stosunek zawartości metanotiolu do sumy zawartości metanotiolu i etanolu w pirolizatach;
    - stosunek zawartości benzenu do toluenu (B/T) oznaczany w pirolizatach;
    - stosunek zawartości benzenu do sumy alifatycznych pochodnych benzenu (B/ΣmB) oznaczany w pirolizatach;
    - stosunek zawartości benzenu do fenolu (B/F) oznaczany w pirolizatach;
    - stosunek zawartości benzenu do sumy metylowych pochodnych fenolu (B/ΣmF) oznaczany w pirolizatach;
    - stosunek sumy zawartości *n*-dekanu i *n*-decenu-1 do fenolu w pirolizacie.
  - Wskaźniki wymywania wodą:
    - stosunek zawartości naftalenu do fenantrenu;
    - stosunek sumy zawartości metylonaftalenów do sumy dimetylonaftalenów.

Wyniki uzyskane na podstawie wartości wskaźników biomarkerowych w korelacji z danymi mikropetrograficznymi oraz analizy Rock Eval pozwoliły na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Badane złoża polskich węgli brunatnych należących do Zagłębia Konińskiego, Turowskiego, Lubuskiego oraz Bełchatowskiego cechują się znaczną zmiennością geochemiczną parametrów i wskaźników, związaną ze zróżnicowaniem biogenicznego materiału węglotwórczego, z szerokim zakresem typów środowisk depozycyjnych oraz strukturalno-morfologicznym rodzajem złoża. Istotny wpływ na charakter geochemiczny materii organicznej węgli brunatnych mają procesy wtórne, w tym wymywanie wodą. Stopień przeobrażenia jest podobny, a oddziaływanie biodegradacji ograniczone.

2. W badaniach Rock Eval stwierdzono niski stopień przeobrażenia materii organicznej na poziomie od wczesnej do późnej diagenety i dominujący humusowy, gazotwórczy charakter substancji organicznej węgli brunatnych z poszczególnych odkrywek i kopalń (kerogen III). Nieliczne węgle brunatne miały charakter sapropelowy. Nie wykazano obecności węglowodorów epigenetycznych. Na

wyniki analizy istotny wpływ ma biogeniczne pochodzenie węgla brunatnego i jego litotyp.

3. Charakter geochemiczny węgla brunatnych z Zagłębia Konińskiego (odkrywki Kazimierz i Józwin) jest podobny pod względem składu chemicznego ekstraktów i pirolizatów, stopnia przeobrażenia, środowisk depozycji i źródeł biogenicznych pierwotnej materii organicznej. Należące do tego Zagłębia złoża Lubstów cechuje się znacznym zróżnicowaniem geochemicznym pomiędzy dolnym, zbudowanym z węgla detrytowych, a górnym pokładem, którego charakter jest zbliżony do pokładowych złóż Kazimierza i Józwin. Położone w zapadliskach tektonicznych złoża Turów i Bełchatów cechuje podobny charakter geochemiczny badanych węgla brunatnych, zarówno pod kątem składu chemicznego, jak i zróżnicowania źródeł biogenicznych (głównych zespołów węglotwórczych) oraz środowisk depozycyjnych. Materiał organiczny tworzący węgle brunatne tych dwóch kopalń, osadzany w środowisku meandrujących rzek, cechuje znaczne zróżnicowanie właściwości geochemicznych.

4. Skład macerałowy i litotyp badanych węgla brunatnych wywiera znaczący wpływ na ich charakter geochemiczny, zarówno odnośnie typu dystrybucji takich związków jak *n*-alkany, ketony metyloalifatyczne, kwasy tłuszczowe czy diterpenoidy, jak i wartości wskaźników geochemicznych. Wartości temperatury maksymalnej ( $T_{\max}$ ) w analizie Rock Eval dla węgla ksylicowych są niższe przeciętnie o około 50°C w porównaniu z węglami detrytowymi. W przypadku niektórych kopalń można zauważyć podobną zależność dla wskaźnika wodorowego (HI) i zawartości wolnych węglowodorów ( $S_1$ ) od sumy tekstynitu i tektoulminitu. Ekstrakty węgla detrytowych są bogate w długołańcuchowe kwasy tłuszczowe i *n*-alkany oraz w pochodne oleananu i ursanu, a ubogie w diterpenoidy. W próbkach tych węgla brunatnych, w których densynit dominuje nad atrynitem, szczególnie wysokie są zawartości hopanoidów pochodzenia bakteryjnego. Ekstrakty węgla ksylicowych o wysokiej zawartości tekstynitu i tektoulminitu cechują wysokie stężenia diterpenoidów i dominacja krótkołańcuchowych kwasów tłuszczowych i *n*-alkanów w dystrybucji. Niskie zawartości diterpenoidów w ksylicach żelifikowanych o podwyższonej zawartości eulminitu są spowodowane procesem żelifikacji.

Oszacowano również wpływ składu macerałowego na wartości powszechnie stosowanych geochemicznych wskaźników stopnia przeobrażenia, wskazując te z nich, które są na ten wpływ najbardziej podatne. Stwierdzono, że wartości takich wskaźników, jak CPI (Carbon Preference Index) i stosunku homohopanów  $C_{31}\alpha\beta/22S/(S + R)$ , są w znaczący sposób uzależnione od składu macerałowego, i z tego względu powinny być weryfikowane innymi dostępnymi wskaźnikami.

5. Na podstawie charakterystycznych biomarkerów występujących w ekstraktach, takich jak diterpenoidy, hopanoidy i pochodne o strukturze oleananu i ursanu, dystrybucji kwasów tłuszczowych oraz na podstawie składu pirolizatu frakcji makromolekularnej dokonano identyfikacji podstawowych źródeł biogenicznych materii organicznej. Za główne organizmy węglotwórcze badanych węgla brunatnych można uznać zielne rośliny jednoliścienne (facja szuwarowa i/lub trzcino-



wa) oraz drzewa iglaste rodzin: *Pinaceae*, *Podocarpaceae*, *Cupressaceae* i *Taxodiaceae*, oraz w znacznie mniejszym stopniu *Araucariaceae*. W węglach brunatnych pochodzących ze złóż Sieniawa i Turów, a szczególnie z Bełchatowa, stwierdzono występowanie materii organicznej mchów z rodzaju torfowiec (*Sphagnum*). Drzewa okrytozalążkowe nie stanowią istotnego źródła materii organicznej badanych węgla brunatnych. Odmienny jest rozkład rodzin drzew iglastych pomiędzy poszczególnymi zagłębiami. W Zagłębciach Turowskim i Lubuskim rodziny drzew: *Podocarpaceae*, *Cupressaceae* i *Taxodiaceae*, wydają się odgrywać największą rolę, przy czym w ławie górnej pokładu drugiego złoża Turów znaleziono jedynie materiał *Podocarpaceae*. Natomiast w węglach brunatnych Zagłębca Konińskiego drzewa z rodzin *Cupressaceae* i *Taxodiaceae* są rzadsze, a większe znaczenie węglotwórcze mają rodziny *Pinaceae* oraz *Podocarpaceae*. Wyniki Py/GC-MS umożliwiły identyfikację pochodzenia biologicznego macerałów grupy inertynitu. Macerały te nie są całkowicie inertne, co sprawia, że podczas analizy wydzielają produkty charakterystyczne dla lignin macierzystych roślin. Z wyjątkiem jednego badanego węgla (próbka B19 ze złoża Bełchatów) oraz być może próbek K16, J2, L16 ze złoża Pątnów, fuzynit i semifuzynit nie utworzyły się w pożarach, ale raczej są produktem powierzchniowego utleniania materiału organicznego podczas okresowego obniżania się lustra wody.

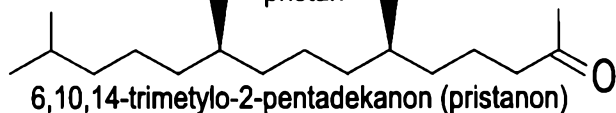
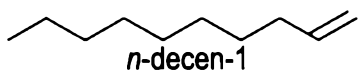
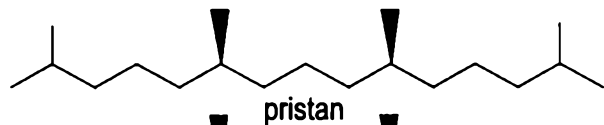
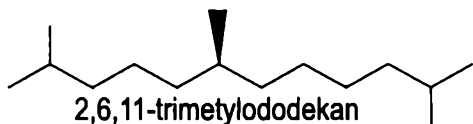
6. Przeprowadzone badania mikropetrograficzne posłużyły do oszacowania środowiska depozycji węgla brunatnych na podstawie wartości TPI i GI, które porównywano z rezultatami badań geochemicznych. Pierwotny materiał biogeniczny węgla brunatnych okrywek Kazimierz, Józwin i górnego pokładu złoża Lubstów osadzał się w podobnych środowiskach stanowiących głównie obszar przejściowy od strefy szuwarowej jeziora do „suchego” lasu bagiennego. W przypadku dolnego pokładu Lubstowa dominującym środowiskiem była strefa szuwarowa i/lub trzcinowa z obszarami otwartych wód jeziora i gdzieś tam obszarami bardziej suchymi, być może porośniętymi sosną, jednak znacznie oddalona od terenów leśnych. Materia organiczna węgla brunatnych ze złoża Sieniawa była osadzana głównie na obszarze przejściowym w zbiorowisku zaroślowym, stanowiącym obszar graniczny strefy szuwarowej i lasu bagiennego, oraz w strefie szuwarowej. Węgla brunatne złóż Turów i Bełchatów są znacznie bardziej zróżnicowane pod względem środowisk depozycyjnych od węgla brunatnych Zagłębca Konińskiego, co można uzasadnić cyklicznością sedymentacji, występowaniem stożków napływowych oraz meandrujących rzek na obszarze sedymentacji. Znaczna część materii organicznej została osadzona na terenach okresowo zalewanego lasu bagiennego, „suchego” lasu bagiennego oraz obszaru przejściowego. Nieliczne węgle brunatne można zaliczyć do strefy szuwarowej jeziora i do strefy lasu bagiennego.

7. Stopień przeobrażenia miękkich węgla brunatnych jest podobny. Oszacowano go na podstawie wskaźników geochemicznych i refleksyjności huminitu na środkowy przedział diagenety (etap geochemiczny). W profilu trzech złóż Lubstowa, Turowa i Bełchatowa stwierdzono występowanie zmienności w zakresie kilkunasztu wskaźników biomarkerowych, potwierdzonych zmianami wartości refleksyj-

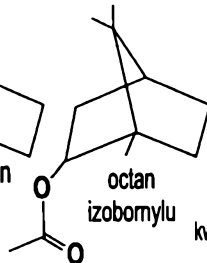
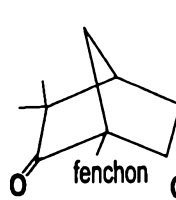
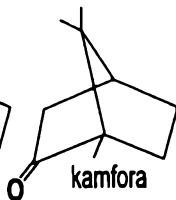
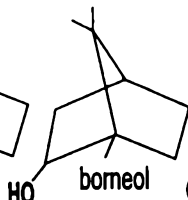
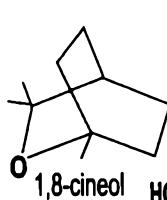
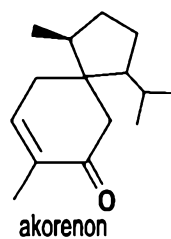
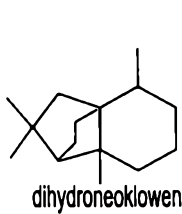
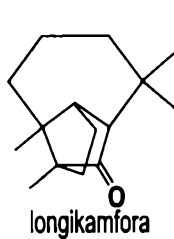
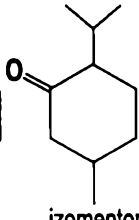
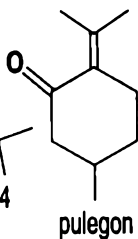
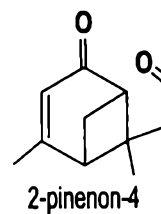
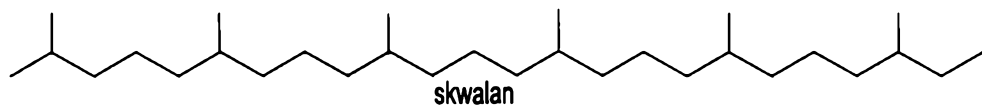
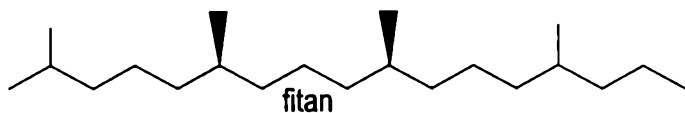
ności huminitu. Pokłady złóż konińskich (odkrywki Kazimierz i Józwin), ze względu na ich niewielką miąższość, takiej zmienności nie wykazywały. Węgłe brunatnie z glacitektonicznie zaburzonego złoża Sieniawa również cechowały pewne różnice odnośnie przeobrażenia w spągu i stropie, przy najwyższym stopniu przeobrażenia stwierdzonym w spągowej części dolnego skrzydła fałdu obalonego. Brak tu jednak jednostajnego gradientu stwierdzonego w przypadku złóż trzech powyższych kopalń. Średnie wartości większości wskaźników stopnia przeobrażenia dla węgla brunatnych ze złoża Turów wskazują na bardziej zaawansowaną diagenезę niż to było w przypadku węgla brunatnych odkrywek Kazimierz i Józwin, podobną raczej do tej w przypadku węgla brunatnych dolnego pokładu złoża Lubstów. W przypadku większości węgla brunatnych nie stwierdzono znaczącego wpływu wysokiej zawartości fuzynitu na biomarkerowe wskaźniki stopnia przeobrażenia, co sugeruje, że jest to oksfuzynit powstały jako produkt utleniania tlenem atmosferycznym tkanki organicznej na powierzchni bagna, a nie pirofuzynit pochodzący z pożarów.

8. Duża przepuszczalność pokładów węgla brunatnych oraz znaczna zawartość we frakcji bitumicznej związków dobrze rozpuszczających się w wodzie są przyczyną istotnego wpływu wymywania wodą na skład frakcji bitumicznej oraz na wartości wielu wskaźników geochemicznych. Określono cechy charakterystyczne niskoprzeobrażonej materii organicznej poddanej temu procesowi wtórnemu i opisano zanik występowania poszczególnych grup związków w miarę postępu procesu wymywania wodą. Opracowano dziesięciostopniową skalę wymywania wodą, pozwalającą oszacować wpływ procesu na podstawie zakresu zmian w składzie geochemicznym ekstraktów materii organicznej. Określono wpływ wymywania wodą na wartości wskaźników geochemicznych opartych na biomarkerach i węglowodorach alifatycznych. Jako najbardziej wiarygodne (czyli najmniej podatne na ten wpływ) wskazano te z nich, które są oparte na związkach o stosunkowo niskiej rozpuszczalności w wodzie, w tym wskaźniki wykorzystujące hopany, alkilowe pochodne wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych o co najmniej trzech skondensowanych pierścieniach aromatycznych w cząsteczce, oraz wskaźniki oparte na danych pochodzących z pirolizy.

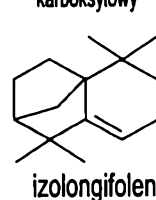
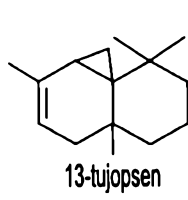
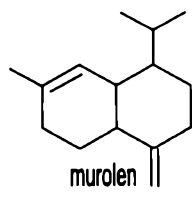
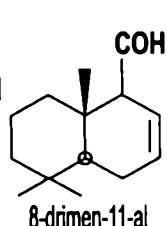
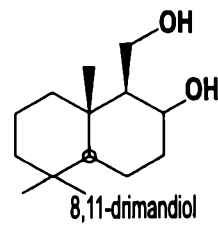
9. Biodegradacja materii organicznej węgla brunatnych stwierdzona w przypadku pojedynczych próbek mogła mieć swe źródło zarówno w działalności bakterii, jak i grzybów. Dzięki obecności charakterystycznych monomerów składowych makrocząsteczki ligniny wykazano jej częściowy rozkład w procesie biodegradacji dzięki obecności w ekstraktach pochodnych fenolu. Stwierdzono większą odporność węgla ksylicowych na rozkład grzybowy niż węgla detrytowych, spowodowaną obecnością w drewnie diterpenoidów mających właściwości grzybobójcze.

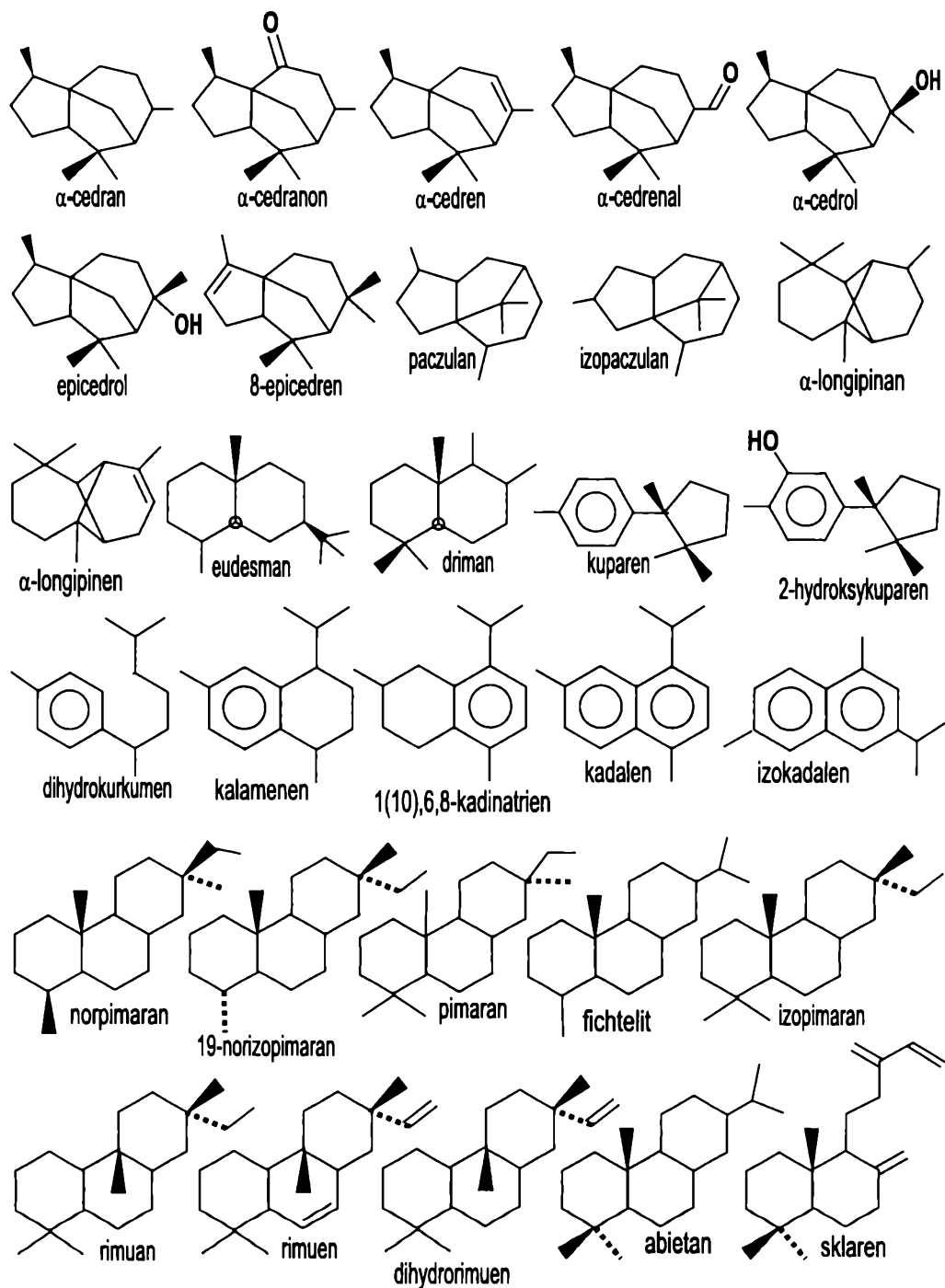


oraz inne *n*-alkany i *n*-alkeny-1

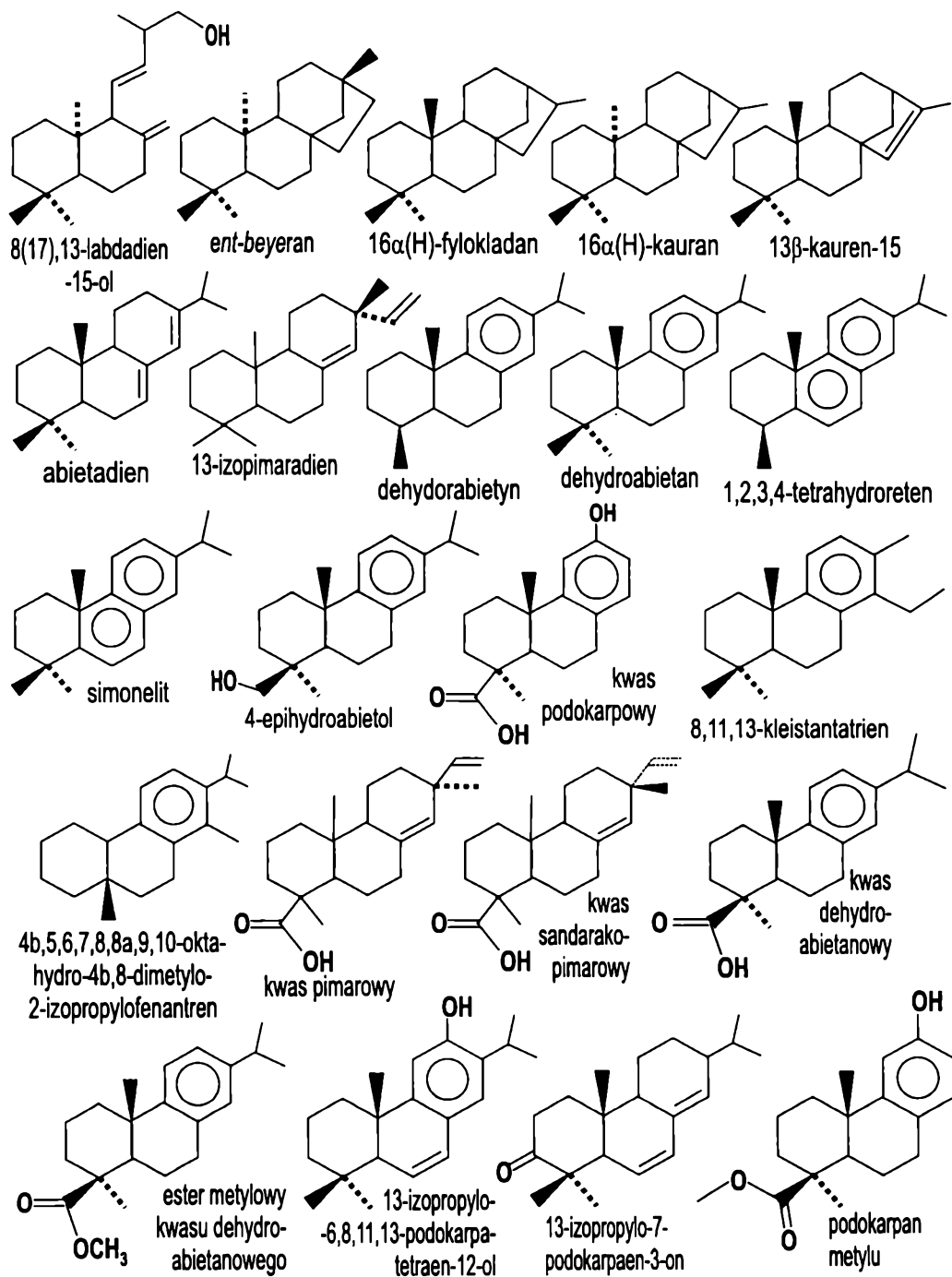


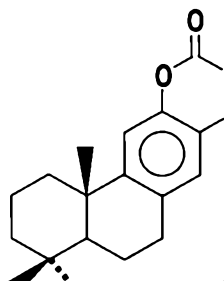
kwas 7,7-dimetylo-2-okso-bicyklo[2.2.1]heptan-1-karboksylowy



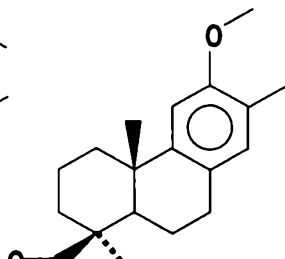


Aneks I  
**ZWIĄZKI STWIERDZONE W EKSTRAKTACH. Część 3**

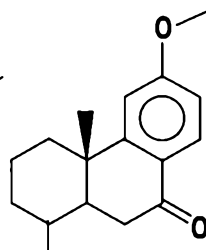




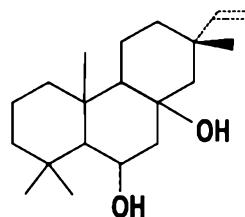
octan 6,8,11,13-  
podokarpitetraen-12-olu



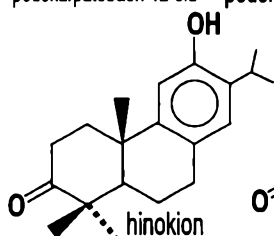
12-metoksy-8,11,13-  
podokarpatrien-16-al



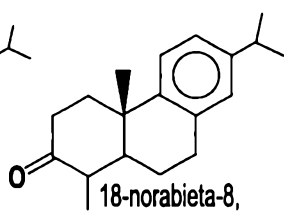
12-metoksy-19-nor-  
4,8,11,13-podokarpitetraen-7-on



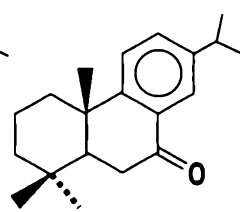
15-sandarakopimen-6,8-diol



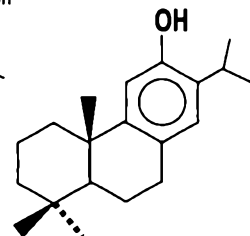
hinokion



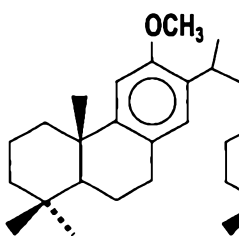
18-norabieta-8,  
11,13-trien-3-on



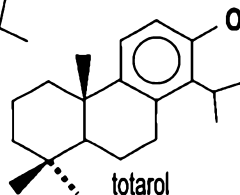
abieta-8,11,13-en-7-on



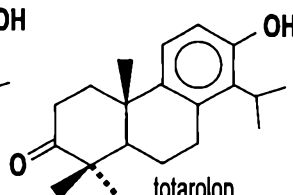
feruginol



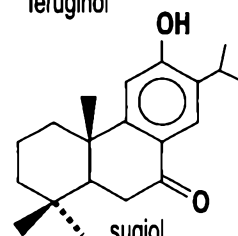
eter metylowy  
feruginolu



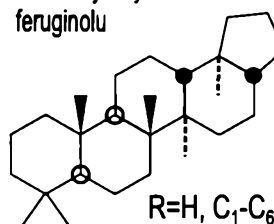
totarol



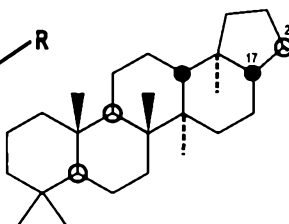
totarolon



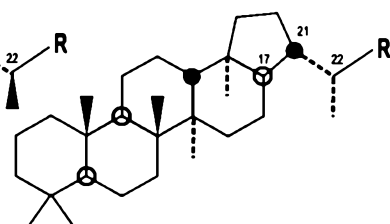
sugiol



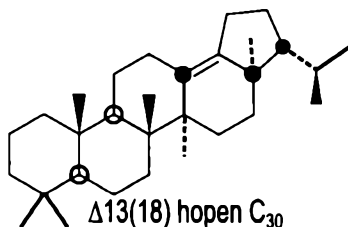
R=H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>  
17β(H),21β(H),22R hopan



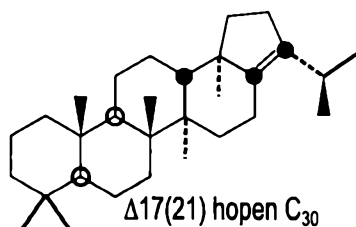
17β(H),21α(H) 22R hopan



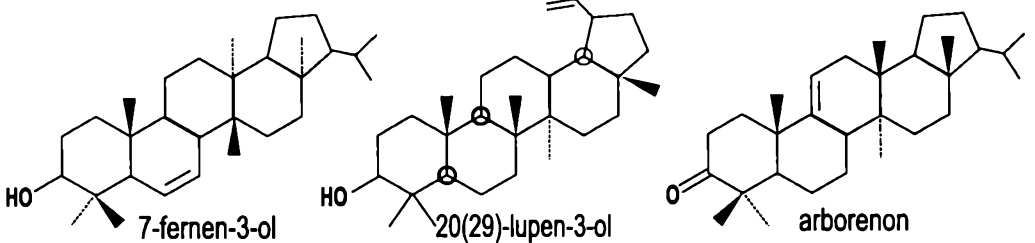
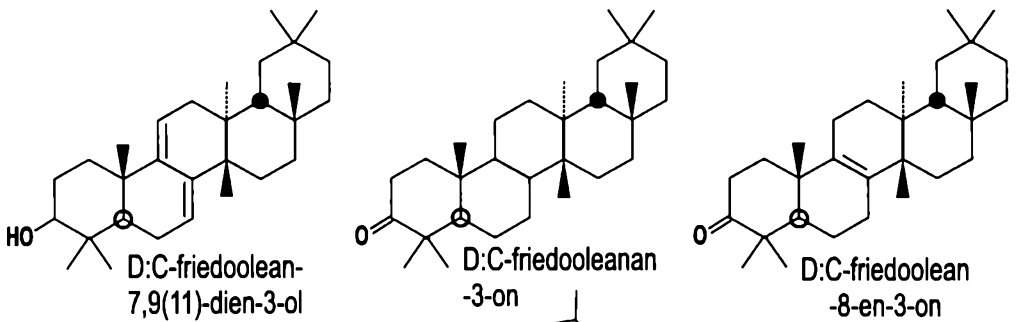
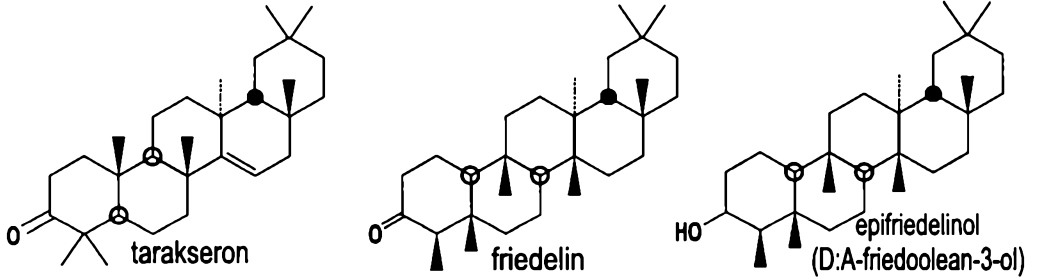
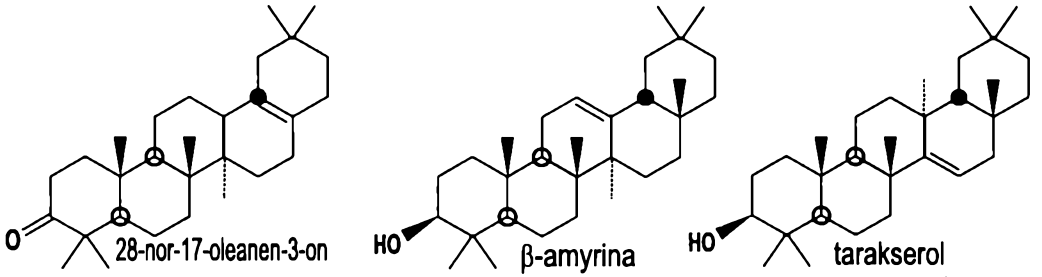
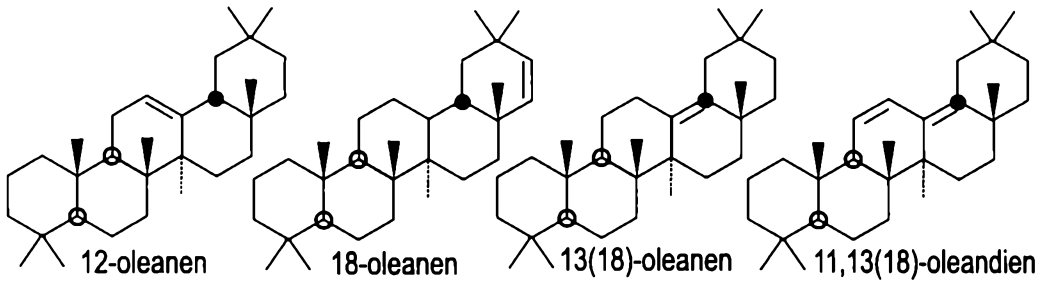
17α(H),21β(H) 22R hopan

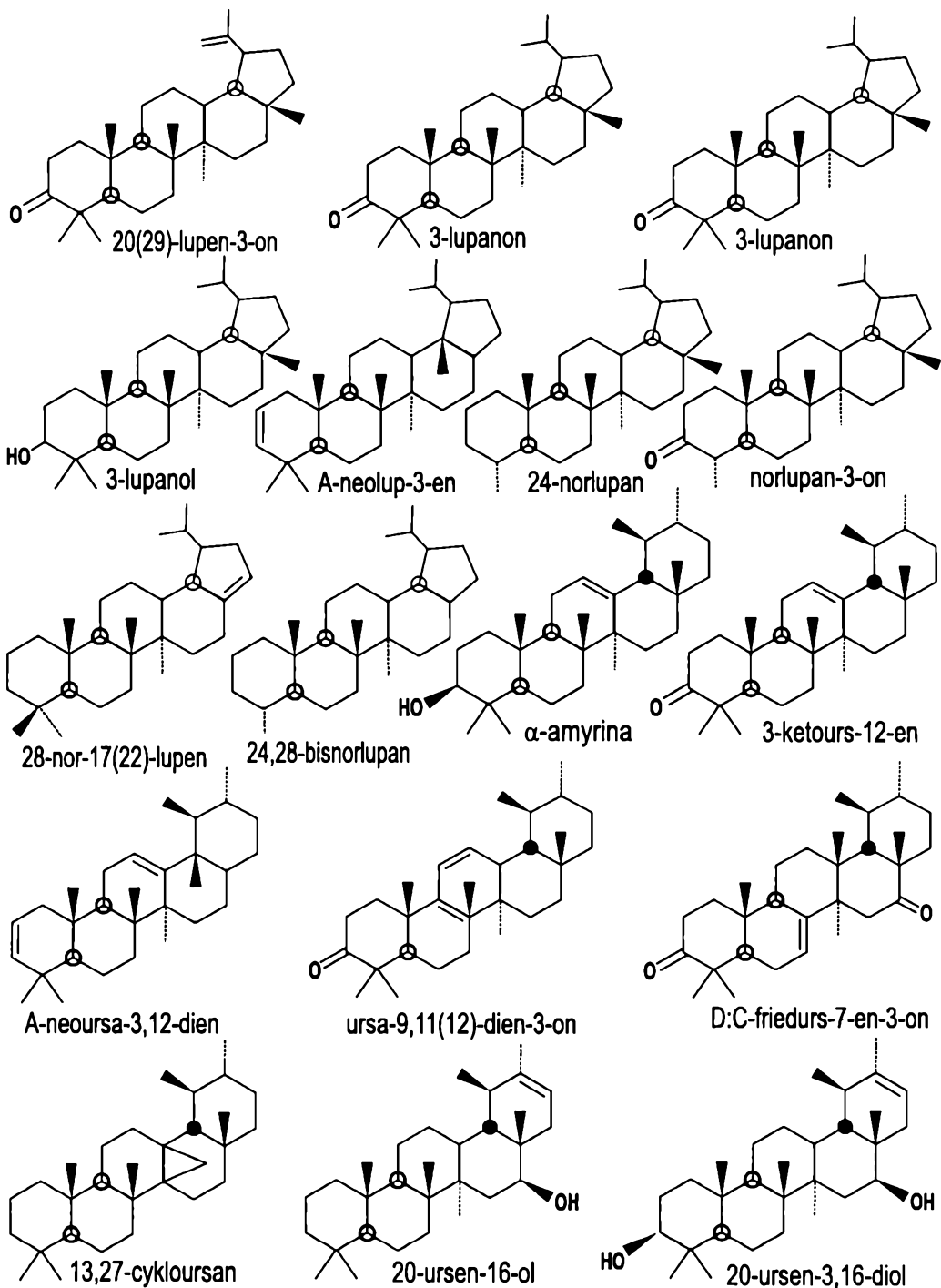


Δ13(18) hopen C<sub>30</sub>

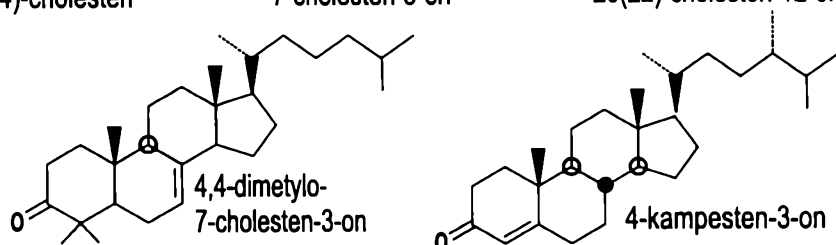
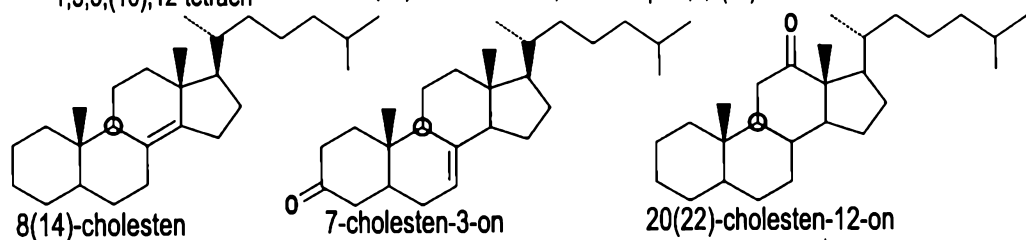
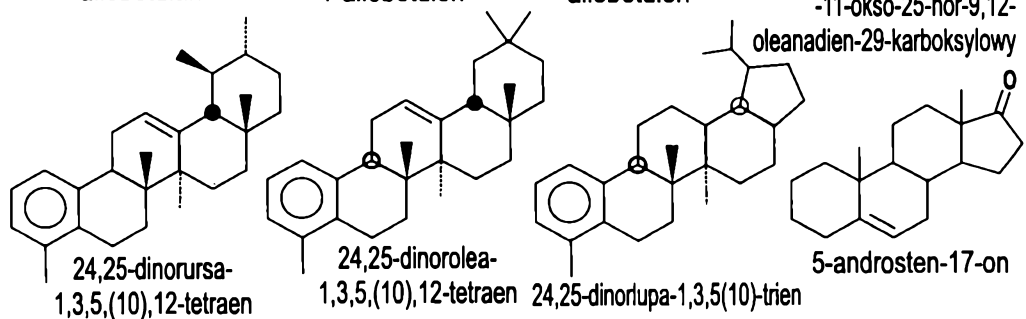
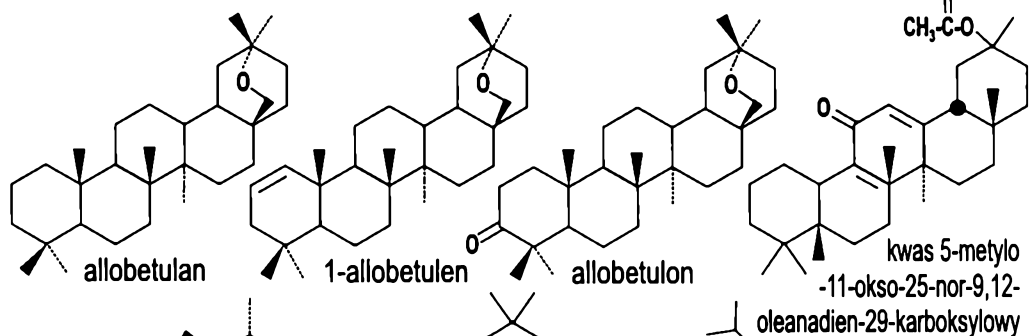
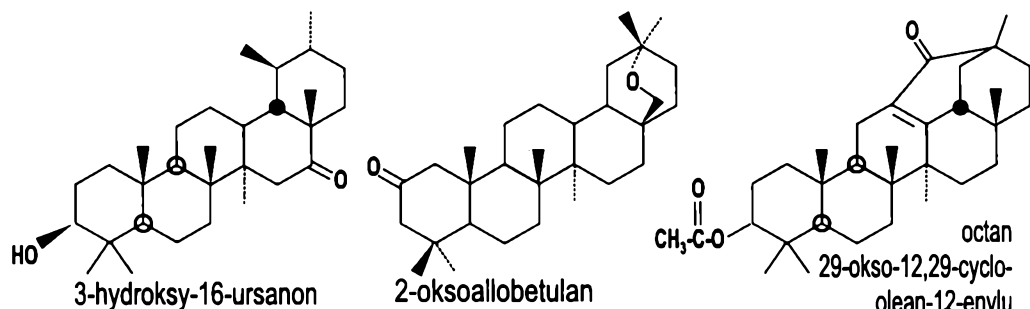


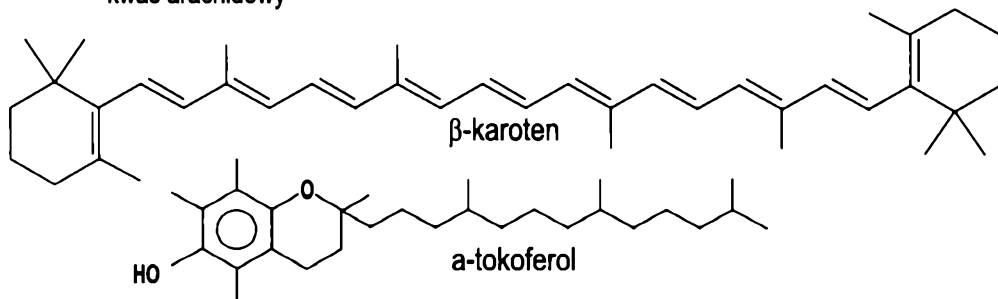
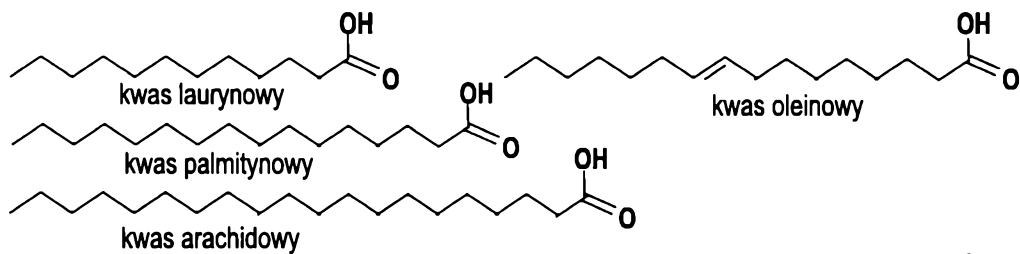
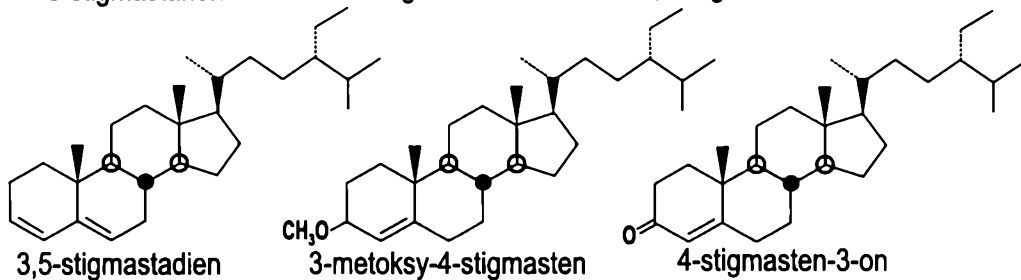
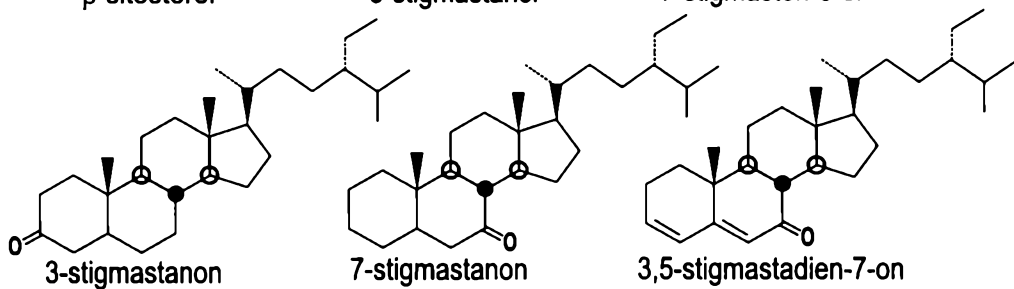
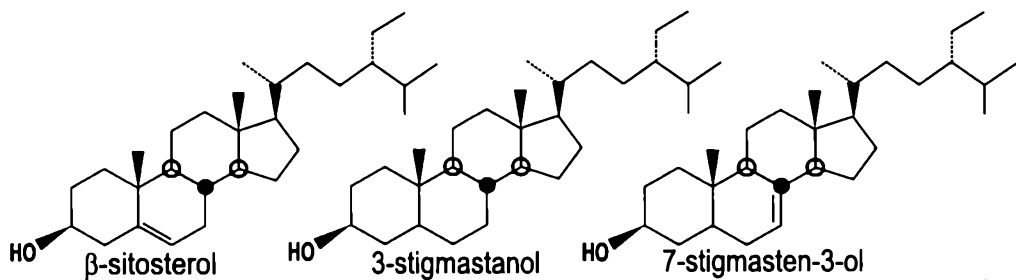
Δ17(21) hopen C<sub>30</sub>



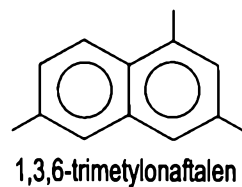
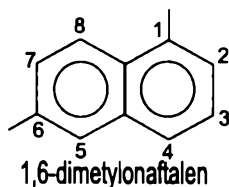
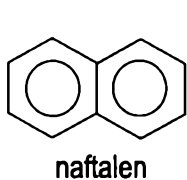
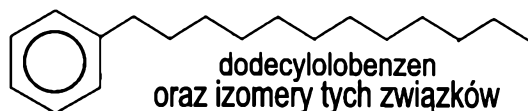
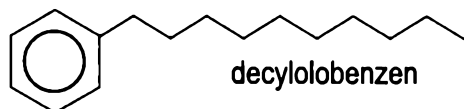




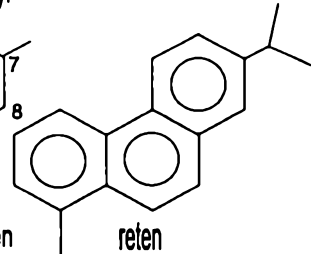
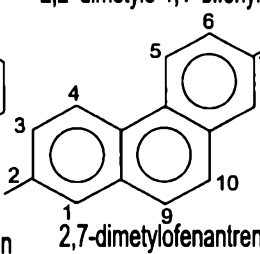
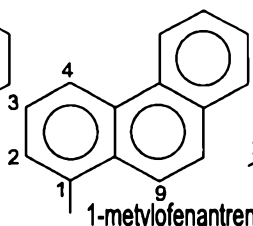
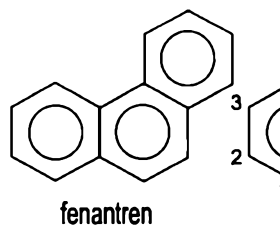
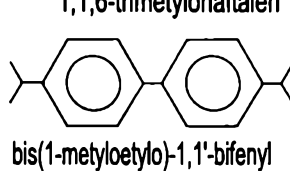
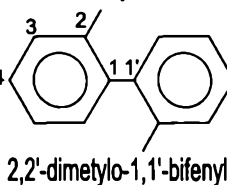
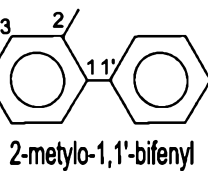
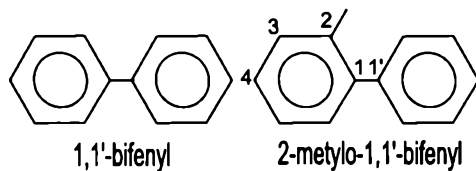
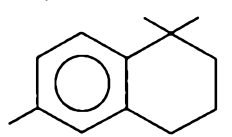
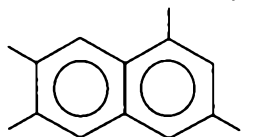
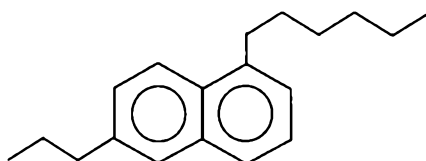




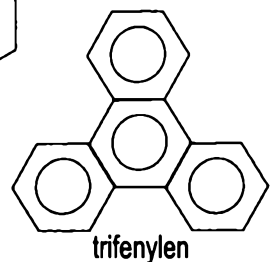
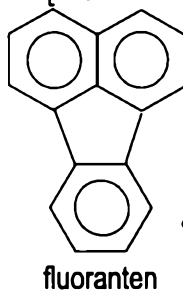
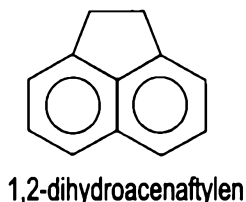
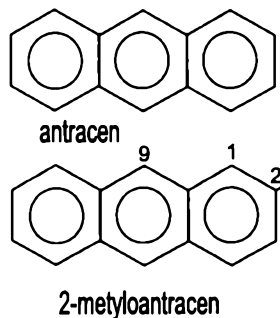
ZWIĄZKI STWIERDZONE W EKSTRAKTACH. Część 1



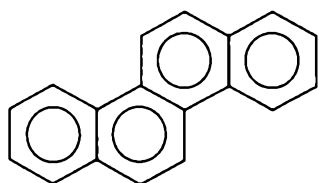
oraz izomery tych związków



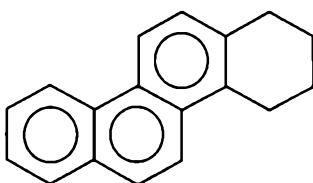
oraz izomery tych związków



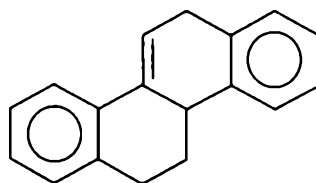
2-metyloantracen



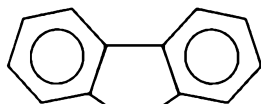
chryzen



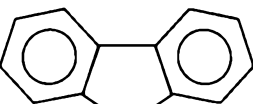
1,2,3,4-tetrahydrochryzen



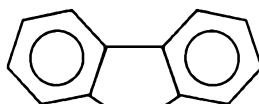
4b,5,6,12-tetrahydrochryzen



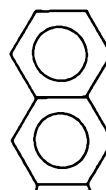
fluoren



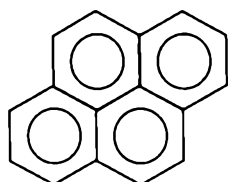
9-fluorenon



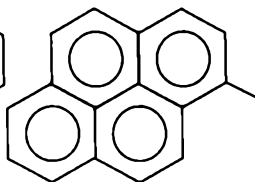
9-hydroksyfluoren



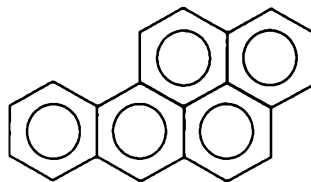
benzo[k]fluoranten



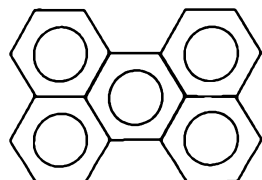
piren



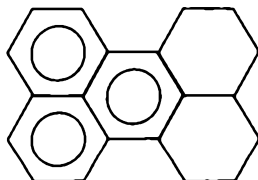
1-metylopiren



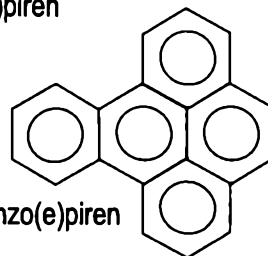
benzo(a)piren



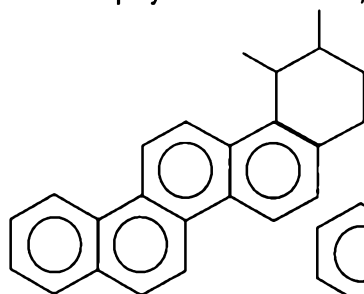
perylen



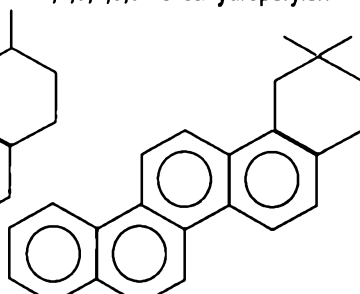
1,2,3,7,8,9-heksahydroperylen



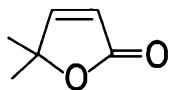
benzo(e)piren



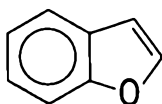
1,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen



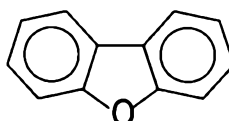
2,2,9-trimetylo-1,2,3,4-tetrahydropicen



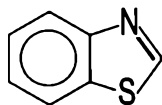
5,5-dimetylo-2(5)-furanon



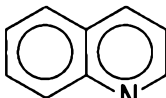
benzofuran



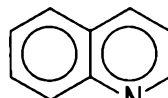
dibenzofuran



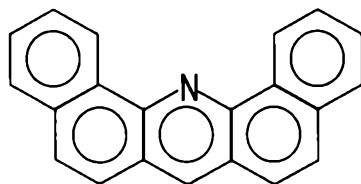
benzotiazol



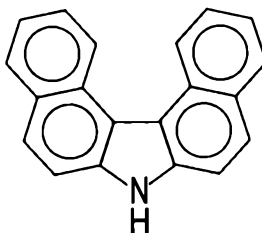
chinolina



8-metylochinolina

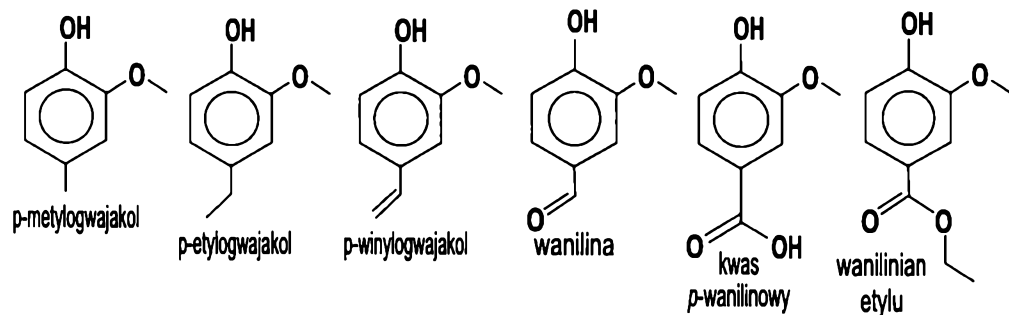
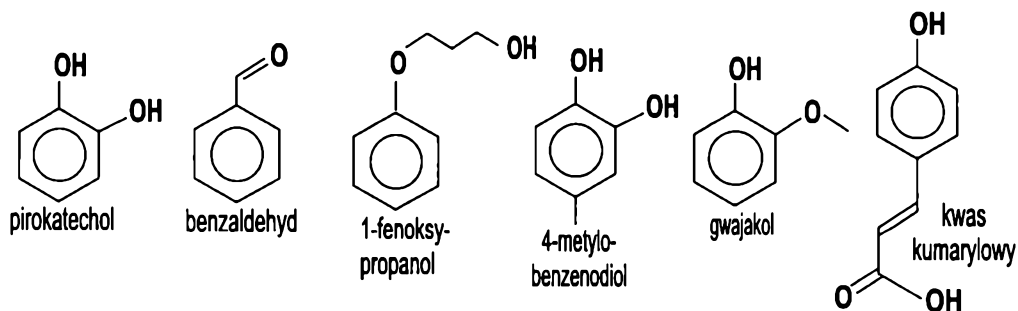
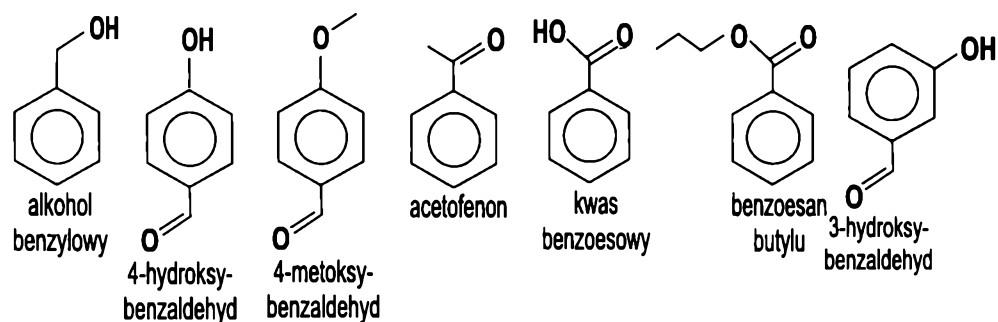
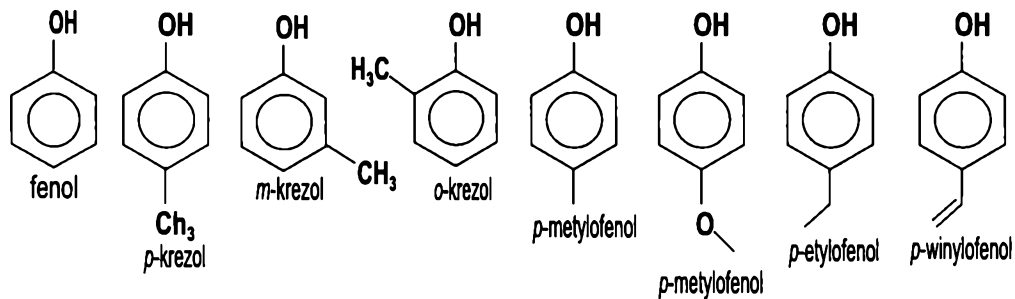


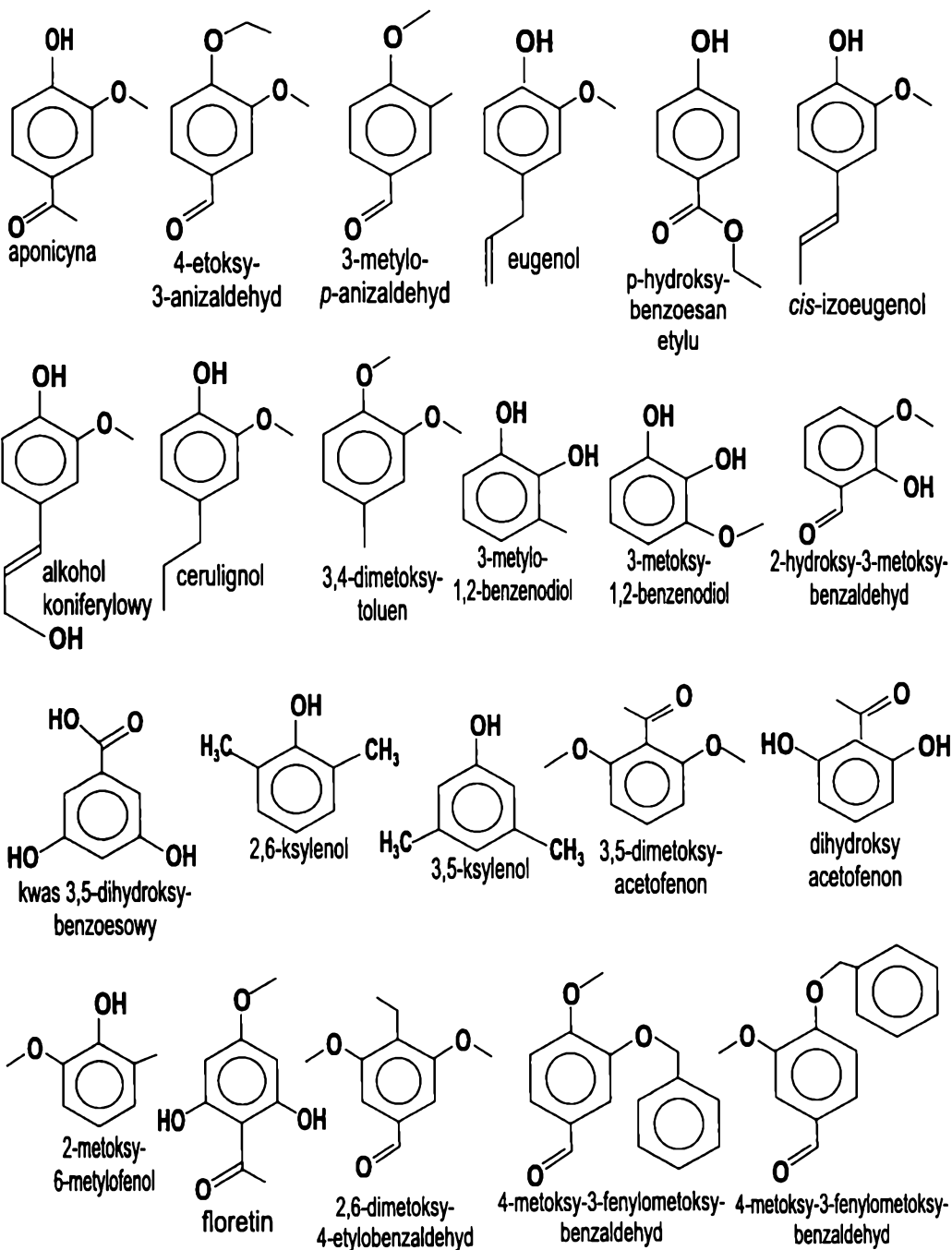
dibenzo[a,c]akrydyna



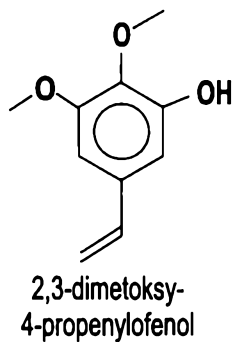
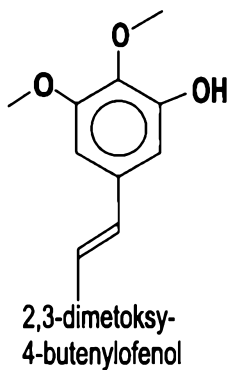
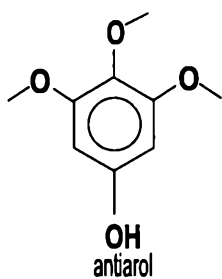
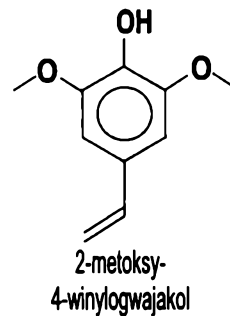
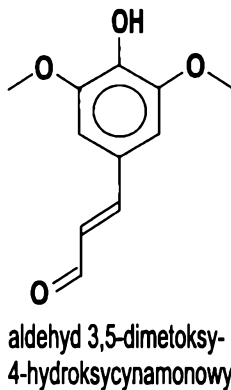
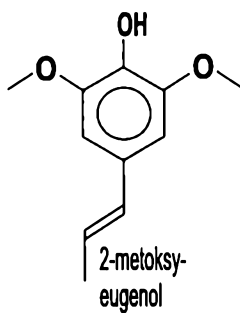
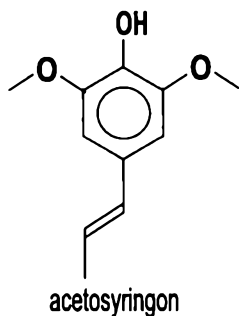
dibenzo[c,g]karbazol

ZWIĄZKI STWIERDZONE W PIROLIZATACH. Część 1





Aneks III  
ZWIĄZKI STWIERDZONE W PIROLIZATACH. Część 3







## Bibliografia

- Aarssen B.G.K. van, Cox H.C., Hoogendoorn P., Leeuw J.W. de 1990. *A cadinene biopolymer in fossil and extant dammar resins as a source for cadinanes and bicadinanes in crude oils from South East Asia*. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 3021–3031.
- Aarssen B.G.K. van, Bastow T.P., Alexander R., Kagi R.I. 1999. *Distribution of methylated naphthalenes in crude oils: indicators of maturity, biodegradation and mixing*. Org. Geochem. 30, 1213–1227.
- Alexander R., Kagi R.I., Noble R.A., Volkman J.K. 1984. *Identification of some bicyclic alkanes in petroleum*. Org. Geochem. 6, 69–70.
- Alexander R., Kagi R.I., Sheppard P.N., 1984. *1,8-Dimethylnaphthalene as an indicator of petroleum maturity*. Nature 308, 442–443.
- Alexander R., Cumbers K.M., Kagi R.I. 1986. *Alkylbiphenyls in ancient sediments and petroleum*. Org. Geochem. 10, 841–845.
- Alexander R., Hazai I., Grimalt J., Albaiges J. 1988. *Gas chromatographic-mass spectrometric study of  $\alpha$ -phyllocladane dehydrogenation*. J. Chrom. 446, 87–102.
- Alexander R., Kagi R.I., Sosrowidjojo I. 1995. *Molecular Geochemistry of the South Sumatran Basin*. Projekt badawczy Petroleum and Environmental Organic Geochemistry (PEOG) na rok 1995.
- Almendros G., Dorado J., Sanz J., Alvarez-Ramiz C., Fernandez-Maron M.T., Archangelsky S. 1999. *Compounds released by sequential chemolysis from cuticular remains of the Cretaceous Gymnosperm Squamastrobis tigrensis (Patagonia, the Argentine)*. Org. Geochem. 30, 623–634.
- Anderson K.B., Botto R.E., Dyrkacz G.R., Hayatsu R., Winans R.E. 1989. *Analysis and comparison of two Victorian brown coal resinite samples*. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep. 34, 752.
- Andersson J.T., Winans R.E. 1991. *The nature and fate of natural resins in geosphere. I. Evaluation of pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry for the analysis of natural resins and resinites*. Anal. Chem. 63, 2901–2908.
- Andersson J.T., Sielex K. 1996. *Dimethylbenzothiophenes and methylthiophenes in crude oils from different sources*. J. High Resol. Chromatogr. 19(1), 49–53.
- Angelin M.L., Collignan A., Belloq J., Oudin J.L., Ewald M. 1983. C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. II 296, 705–708.
- Atkinson A.W., Gunning R.E.S., John P.C.L. 1972. *Sporopollenin in the cellwall of Chlorella and other algae: ultrastructure, chemistry and incorporation of  $^{14}\text{C}$ -acetate, studied in synchronous culture*. Planta 107, 1–32.

- Bakel A.J., Philp R.P., Galvez-Sinibaldini A. 1990; *Characterisation of organosulfur compounds in Oklahoma coals by pyrolysis-gas chromatography*. In: *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. Eds. W.L. Orr, C.M. White. ACS Symp. Ser. 429, 326–334.
- Baker E.W., Louda J.W. 1986. *Porphyryns in the geological record*. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Ed. R.B. Johns. Elsevier, Amsterdam, 125–225.
- Baraniecka M.D., Koncek-Betley K., Hałaszczak A., Grabowska I. 1997. *Trzeciorzędowa gleba kopalna ze stanowiska Modrzewiec w kopalni Bełchatów*. *Prz. Geol.* 45(3), 395–402.
- Bastow T.P., Alexander R., Kagi R.I. 1997. *Identification and analysis of dihydro-ar-curcumene enantiomers and related compounds in petroleum*. *Org. Geochem.* 26, 79–83.
- Bastow T.P., Alexander R., Kagi R.I., Sosrowidjojo I.B. 1998. *The effect of maturity and biodegradation on the enantiomeric composition of sedimentary dihydro-ar-curcumene nad related compounds*. *Org. Geochem.* 29, 1297–1304.
- Bechtel A., Sachsenhofer R.F., Kolcon I., Gratzer R., Otto A., Püttmann W. 2002. *Organic geochemistry of Lower Miocene Oberdorf lignite (Styrian Basin, Austria): its relation to petrography, palynology and the palaeoenvironment*. *Int. J. Coal Geol.* 51, 31–57.
- Behrens A., Schaeffer P., Adam P., Bernasconi S., Albrecht P. 1999. *Early diagenetic reduction processes in anoxic sulfur-rich environments*. *10<sup>th</sup> European Union of Geosciences, Strasbourg, Francaja*. *Terra Nova* 11, 334–335.
- Behrens A., Schaeffer P., Bernasconi S., Albrecht P. 2000. *Mono- and bicyclic squalene derivatives as potential proxies for anaerobic photosynthesis in lacustrine sulfur-rich sediments*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3327–3336.
- Bennett B., Chen M., Brincat D., Gelin F.J.P., Larter S.R. 2002. *Fractionation of benzocarbazoles between source rocks and petroleum*. *Org. Geochem.* 33, 545–559.
- Bieniewski J. 1966. *Powstanie i rozwój serii węgla brunatnego w polskiej części niecki żyławskiej*. *Geol. Sud.* 2, 401–423.
- Biernat S. 1962. *Wpływ urzeźbienia i tektoniki podłoża na wykształcenie się złóż węgla brunatnych na Kujawach oraz skutki ich częściowego zniszczenia w czasie zlodowaceń*. *Prz. Geol.* 7, 329–332.
- Blanc P., Valisolalao J., Albrecht P. 1991. *Comparative geochemical study of three maceral groups from a high-volatile bituminous coal*. *Energy & Fuel* 5, 875–884.
- Bodzek D., Janoszka B., Luks-Betlej K. 1999. *Determination of aromatic sulphur compounds polluting the environment by means of chromatographic and chemical methods: studies on standard compounds*. *Acta Chromatogr.* 9, 96–112.
- Bojakowska I., Sokołowska G. 2001. *Polyaromatic aromatic hydrocarbons in brown coals from Poland*. *Geol. Quart.* 45(1), 93–98.
- Bonnett R. 1996. *Porphyryns in coal*. *Int. J. Coal Geol.* 32, 137–149.
- Bonnett R., Czechowski F., Latos-Grażyński L. 1990a. *Metalloporphyryns in Coal 4. TLC-NMR of Iron Porphyrins From Coal: The Direct Characterisation of Coal Hemes Using Paramagnetically Shifted <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy*. *Energy & Fuels* 4, 710–716.
- Bonnett R., Czechowski F., Latos-Grażyński L. 1990b. *The Direct Characterisation of Iron Porphyrins From Coal Using Paramagnetic Shift Effect on Proton NMR Spectra*. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 12, 849–851.

- Bourdon S., Laggoun-Defarge F., Disnar J.-R., Maman O., Guillet B., Derenne S., Largeau C. 2000. *Organic matter sources and early diagenetic degradation in a tropical peaty marsh (Tritrivakely, Madagascar). Implications for environmental reconstruction during the Sub-Atlantic*. *Org. Geochem.* 31, 421–438.
- Bray E.E., Evans E.D. 1961. *Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 22, 2–15.
- Brukner-Wein A., Sajgo Cs. 1990. *Diagenesis in Neogene Coal Sequence. A study on soluble organic matter*. *Org. Geochem.* 16(1–3), 219–227.
- Bryk D., Matl K., Wagner M. 1994. *Uwagi o zróżnicowaniu składu mineralnego paratonsteinów ze złoża „Bełchatów” i jego zastosowanie do korelacji pokładów węgla*. W: *Materiały XVII Sympozjum nt. Geologia formacji węglonośnych Polski*. AGH, Kraków, 13–16.
- Brzyski B., Majewski S. 1976. *Praktyczny podział megaskopowy trzeciorzędowego węgla brunatnego z obszaru Polski*. *Prz. Geol.* 5, 260–263.
- Budzinski H., Garrigues P., Connan J., Bellocq J. 1991. *Identification of alkylated dibenzothiophenes: Application to organic geochemistry*. In: *Polycyclic Aromatic Compounds. Synthesis, Properties, Analytical Measurements, Occurrence and Biological Effects Proc. of the 13-th International Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Eds. P. Garrigues, M. Lamotte. Bordeaux, France, October 1–4, 611–619.
- Budzinski P., Garrigues M., Radke J., Connan J.L., Oudin J.L. 1993. *Thermodynamic calculations on alkylated phenanthrenes: geochemical implications to maturity and origin of hydrocarbons*. *Org. Geochem.* 20(7), 917–926.
- Burg P., Cagniant D., Frydrych P., Magri P., Gruber R., Bimer J., Nanse G., Jankowska A. 2002. *Characterization of surface properties of nitrogen enriched lignites by spectroscopic and chromatographic coupled with LSER modelling measurements*. *Fuel Proc. Techn.* 79, 233–237.
- Bzowska G., Fabiańska M., Matuszewska A., Racka M., Skręt U. 2000. *Organic geochemistry of the Grodziec Beds (Upper Carboniferous); Upper Silesian Coal Basin, Poland*. *Geol. Quart.* 44(4), 425–438.
- Casareo F.E., George S.C., Batts B.D., Conaghan P.J. 1996. *The effects of varying tissue preservation on the aliphatic hydrocarbons within a high-volatile bituminous coal*. *Org. Geochem.* 24(8/9), 785–800.
- Cejka J., Holy L., Krtil J., Kribek B., Sedlacek V. 1993. *Sources and thermal maturation of organic matter in sediments and kaustobiolites of the Bohemian Massif*. *Věstník Českého Geologického Ústavu* 68, 25–34.
- Chaffee A.L. 1985. *Aliphatic components of Victorian brown coal lithotypes*. *Org. Geochem.* 8(5), 349–365.
- Chaffee A.L. 1990. *Molecular indicators of diagenesis in lignite diastereometric configuration of triterpenoid derived aromatic hydrocarbons*. *Org. Geochem.* 15, 485–488.
- Chakhmakhchev A., Suzuki N. 1995. *Saturate biomarkers and aromatic sulfur compounds in oils and condensates from different source rocks lithologies of Kazakhstan, Japan and Russia*. *Org. Geochem.* 23, 289–299.
- ChemIDplus Advanced 2004. *Web DataBase of Chemical Substances* (<http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>).
- Chen J.H., Fu J.M., Sheng G.Y., Liu D.H., Zhang J.J. 1996. *Diamantoid hydrocarbon ratio: novel maturity indices for highly mature crude oils*. *Org. Geochem.* 25, 179–190.

- Chudek M., Hycnar J., Janiczek S., Plewa F. 1999. *Węgiel brunatny. Utylizacja surowców towarzyszących i odpadów elektrownianych*. Politechnika Śląska, Gliwice.
- Ciuk E. 1953. *Zaburzenia glacictektoniczne utworów plejstocenijskich i trzeciorzędowych niektórych węglonośnych obszarów zachodniej i północnej Polski*. Biul. IG 229.
- Ciuk E. 1981. *Rozmieszczenie złóż węgla brunatnych na świecie – Polska*. W: *Węgiel brunatny. Surowce mineralne świata*. Wyd. Geol., Warszawa, 44–63.
- Ciuk E. 1991. *Trzeciorzęd południowej skarpy pradoliny Warty między Koninem, Wilkowem, Brzeźnem, Żychlinem*. Prz. Geol. 39, 340–344.
- Ciuk E., Piwocki M. 1990. *Map of Brown Coal deposits and Prospect Areas in Poland*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Ciuk E., Grabowska I. 1991. *Syntetyczny profil stratygraficzny trzeciorzędu złoża brunatnego Lubstów w Lubstowie, woj. konińskie*. Biul. PIG 365, 47–72.
- Clifford D.J., Carson D.M., McKinney D.E., Bortiatynski J.M., Hatcher P.G. 1995. *A new rapid technique for the characterisation of lignin in vascular plants: thermochemolysis with tetramethylammonium hydroxide (TMAH)*. Org. Geochem. 23(2), 169–175.
- Connan J., Cassou A.M. 1980. *Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels*. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1–23.
- Cooper J.E. 1962. *Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters*. Nature 193, 744–746.
- Cordatos E. 1992. *Taraxacum officinale*. In: *A Textbook of Natural Medicine*. Eds. M. Murray, J. Pizzorno. Seattle, Bastyr, University Press.
- Cotrim da Cunha L., Serve L., Gadel F., Blazi J.-L. 2001. *Lignin-derived phenolic compounds in the particulate organic matter of a French Mediterranean river: seasonal and spatial variations*. Org. Geochem. 32, 305–320.
- Czapla Z. 1997. „Dziś i jutro” węgla brunatnego – wywiad. Karbo-Energ.-Ekol. 42(9), 279–283.
- Czarnecki L., Frankowski R., Kusznierek J. 1992. *Syntetyczny profil litostratygraficzny utworów trzeciorzędu złoża „Bełchatów”*. W: *Materiały XV Sympozjum nt. Geologia formacji węglonośnych Polski*. AGH, Kraków, 11–15.
- Czechowski F., Latos-Grazynski L. 1990. *Structure and transformation of major coal porphyrins*. Naturwissenschaften 77, 578–581.
- Czechowski F., Philp R.P., Kidawa H. 1991. *Biomarkers distribution in relation to coal maturity and petrographic composition*. In: *International Conference on Structure and Properties of Coal.*, 13–16.
- Czechowski F., Latos-Grazynski L., Wołowicz S. 1994. *Structural identification of paramagnetic iron porphyrins from Colorado coal with the use 1D and 2D 1H NMR spectroscopy. Geochemical implications on their origin from heme*. Org. Geochem. 21, 1059–1068.
- Czechowski F., Simoneit B.R.T., Sachanbiński M., Wołowicz S. 1996. *Physicochemical structural characterisation of ambers from deposits in Poland*. Appl. Geochem. 11, 811–834.
- Czechowski F., Stolarski M., Simoneit B.R.T. 2002. *Supercritical fluid extracts from brown coal lithotypes and their group components – molecular composition of non-polar compounds*. Fuel 81, 1933–1944.
- Czochanska Z., Sheppard C.M., Weston J.R., Woolhouse A.D., Cook R.A. 1986. *Organic geochemistry of sediments in New Zealand. Part I. A Biomarker study*

- of the petroleum seepage at the geothermal region of Waiotapu. Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 507–515.
- Ćmiel S., Fabiańska M. 2003. *Geochemical and petrographic properties of some Spitsbergen coals and dispersed organic matter. Int. J. Coal Geol.* 57, 77–97.
- Dec J., Ślusarczyk R. 2001. *Sejsmiczne badania refleksyjne dla rozpoznania płyt- kich złóż węgla brunatnego na przykładzie prac w rejonie złoża „Piaski” koło Konina. Prz. Geol.* 49, 692–697.
- Dehmer J. 1995. *Petrological and organic geochemical investigation of recent peats with known environments of deposition. Int. J. Coal Geol.* 28, 111–138.
- Didyk B.M., Simoneit B.R.T., Brassell S.C., Eglinton G. 1978. *Organic geo- chemical indicators of palaeoenvironmental conditions in sediment. Nature* 272, 217–222.
- Diessel C.F.K. 1986. *On the correlation between coal facies and depositional envi- ronments. In: Advances in the study of the Sydney Basin. Proc. of 20<sup>th</sup> Symp. Dep. Geol., University of Newcastle,* 19–22.
- Diessel C.F.K. 1992. *Coal-Bearing Depositional Systems.* Springer-Verlag, Berlin, 721.
- Disnar J.R., Harouna M. 1994. *Biological origin of tetracyclic diterpanes, n-alka- nes and other biomarkers found in Lower Carboniferous Gondwana coals (Niger). Org. Geochem.* 21, 143–152.
- Doktorowicz-Hrebenicka J. 1959. *Niektóre ziarna pyłku rodziny „Taxodiaceae” w trzeciorzędowym węglu brunatnych Polski. Kwart. Geol.* 3, 721–736.
- Domagała M. 1981. *Charakterystyka palinologiczna pokładu węgla brunatnego w Sie- niawie Lubuskiej. Geologia* 7(1), 65–71.
- Domagała M., Majewski S. 1976. *Występowanie i charakterystyka petrograficzna jasnych warstw węgla brunatnego w złożu koło Konina. Geologia* 2(4), 93–101.
- Dong J.-Z., Vorking W.P., Lee M.L. 1993. *Origin of long-chain alkylcyclohexanes and alkylbenzenes in a coal-bed wax. Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 837–849.
- Dyjur S., Pruc K. 1978. *Budowa geologiczna zaburzonej tektonicznie strefy Sienia- wy. Acta Universitatis Wratislaviensis,* 313, Pr. Geol.-Min. 5.
- Dyląg J. 2004. *Węgle brunatne. W: Bilans zasobów kopalni i wód podziemnych w Pol- sce na 31.12.2004 r. PIG, Warszawa.*
- Dzou L.I.P., Noble R.A., Senftle J.T. 1995. *Maturation effects on absolute bio- marker concentration in a suite of coals and associated vitrinite concentrates. Org. Geochem.* 23, 681–697.
- Eglinton T.I., Irvine J.E., Vairavamurthy A., Zhou W., Manowitz B. 1993. *Formation and diagenesis of macromolecular organic sulfur in Peru margin sedi- ments. Org. Geochem.* 22, 781–799.
- Ehinola O.A., Ekweozor C.M., Oros D.R., Simoneit B.R.T. 2002. *Geology, geo- chemistry and biomarker evaluation of Lafia-Obi Coal, Benue Trough, Nigeria. Fuel* 81, 219–233.
- Ekweozor C.M., Udo O.T. 1988. *The oleananes: origin, maturation and limits of occurrence in Southern Nigeria sedimentary basins. Org. Geochem.* 13, 131–140.
- Elias V.O., Barros A.M.A. de, Barros A.B. de, Simoneit R.R.T., Cardoso J.N. 1997. *Sesquiterpenoids in sediments of a hypersaline lagoon: A possible algal ori- gin. Org. Geochem.* 26, 721–730.
- Ellis L. 1994. *Aromatic hydrocarbons in crude oils and sediments. PhD dis., Curtin Univ. of Technology, USA.*

- Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. 1995. *Identification and occurrence of dihydro-ar-curcumene in crude oils and sediments*. Org. Geochem. 23(3), 197–203.
- Ensminger A., Dorsselear A. van, Spyckerelle C., Albrecht P., Ourisson G. 1974. *Pentacyclic triterpanes of the hopane type as ubiquitous geochemical markers: origin and significance*. Advances Org. Geochem. 1973, 245–260.
- Espitalie J., La Porte J.L., Madec M., Marquis F., Le Plat P., Paulet J., Boutefeu A. 1977. *Methode rapide de caracterisation des roches meres de leur potential petrolier et de leur degre d'evolution*. Rev. l'Inst. Francais Petrole 32(1), 23–42.
- Espitalie J., Deroo G., Marquis F. 1985. *La pyrolyse Rock Eval et ses applications*. Rev. l'Inst. Francais Petrole 40–41, 563–579.
- Ewbank G., Edwards D., Abbott G.D. 1996. *Chemical characterisation of Lower Devonian vascular plants*. Org. Geochem. 25, 461–473.
- Fabbri D., Vassura I., Snape C.E. 2002. *Simple off-line flash pyrolysis procedure with in situ silylation for the analysis of hydroxybenzenes in humic acids and coals*. J. Chrom. A 967, 235–242.
- Fabiańska M. 1998. *TLC Study of Polar Compounds Present in Organic Matter of Various Origin*. J. Planar Chrom. 11, 108–113.
- Fabiańska M. 2000a. *Orientating study of oxygen and nitrogen organic compounds in fractions of organic matter of fossilised wood by TLC*. J. Planar Chrom. 13(1/2), 20–24.
- Fabiańska M. 2000b. *Use of the amount of reducing compounds to assess sedimentary organic matter deposition conditions*. Acta Chromatogr. 10, 167–182.
- Fabiańska M. 2001a. *Charakterystyka geochemiczna węgla brunatnych ze złoża „Lubstów”*. Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej, Górnictwo, 249, 6–18.
- Fabiańska M. 2001b. *Pyrolytic, chromatographic and spectroscopic methods in geochemical research of low maturity organic matter*. Ann. Pol. Chem. Soc. 48–49.
- Fabiańska M. 2002a. *Analysis of chemical composition of humic acids and humins from brown coals by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry*. W: Materiały Sympozjum Chromatograficznego nt. *Chromatograficzne metody badania związków organicznych, Szczyrk, czerwiec 2002 r.* Instytut Chemii UŚ, PAN Oddz. Katowice, Krajowa Komisja Chemiczna.
- Fabiańska M. 2002b. *Py-Gas Chromatography-Mass Spectrometry in identification of lignin type of brown coals*. W: Materiały Sympozjum Chromatograficznego nt. *Chromatograficzne metody badania związków organicznych, Szczyrk, czerwiec 2002 r.* Instytut Chemii UŚ, PAN Oddz. Katowice, Krajowa Komisja Chemiczna.
- Fabiańska M. 2003. *GC-MS and Py/GC-MS in investigation of biological origin of brown coal organic matter*. W: Materiały Sympozjum Chromatograficznego nt. *Chromatograficzne metody badania związków organicznych, Szczyrk, czerwiec 2003 r.*, PAN.
- Fabiańska M. 2004a. *GC-MS investigation of distribution of fatty acids in selected Polish brown coals*. Chem. Intell. Labor. Systems 72, 241–244.
- Fabiańska M. 2004b. *Biomarkery i ich produkty przeobrażenia jako wskaźniki typu biogenicznej materii organicznej węgla brunatnych na przykładzie miocenkich złóż Bełchatów i Konin*. Geologia 16, 186–202.
- Fabiańska M. 2005. *Chemical properties of organic matter dispersed in sediments accompanying brown coal seams*. W: Materiały Sympozjum Chromatograficznego

- nt. *Chromatograficzne metody badania związków organicznych*, Szczyrk, czerwiec 2005 r., PAN, publ. w formie elektronicznej.
- Fabiańska M. 2006. *PLC in a clean-up and group fractionation of geochemical samples: a review of the commonly applied techniques*. In: T. Kowalska, J. Sherma: *Planar Layer Chromatography. Chromatographic Science Series*. Nr 95. Tylor & Francis Group, New York 369–390.
- Fabiańska M., John A. 1997. *Usefulness of various Carbon Preference Index formulae in xylite maturity assessment*. XXI Seminarium Naukowe nt. *Chromatograficzne Metody Badania Związków Organicznych. Materiały seminaryjne*. PAN, Katowice.
- Fabiańska M., Biedroń J., John A. 1999. *Badania nad dystrybucją węglowodorów aromatycznych obecnych w osadowej materii organicznej zróżnicowanego pochodzenia*. Karbo-Energ.-Ekol. 44(1), 1–7.
- Fabiańska M., Nowak I. 2001. *Badanie procesu wymywania wodą materii organicznej jako źródła potencjalnego zagrożenia dla środowiska*. Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej, Górnictwo, 249, 19–28.
- Fabiańska M., Bzowska G., Matuszewska A., Racka M., Skręt U. 2003. *Gas Chromatography – mass spectrometry in appraisal of organic matter of the Grodziec Beds (Upper Carboniferous): Upper Silesian Coal Basin, Poland*. Chem. Erde (Geochemistry) 63, 63–91.
- Fabiańska M., Kruszewska K.J. 2003. *Relationship between petrographic and geochemical characterisation of selected South African coals*. Int. J. Coal Geol. 54, 95–114.
- Fabiańska M., Biedroń J., 2005. *GC-MS in assessment of a depositional environment influence on properties of younger sedimentary organic matter*. W: Materiały Sympozjum Chromatograficznego nt. *Chromatograficzne metody badania związków organicznych*, Szczyrk, czerwiec 2005 r., PAN, publ. w formie elektronicznej.
- Fąfara Z., Twardowski K., Traple J., Krochmal K. 1996. *Charakterystyka własności fizykochemicznych i technologicznych węgla brunatnego pokładu tużyckiego (II) złoź południowo-zachodniej Polski*. W: *Rozkład własności fizykochemicznych i technologicznych węgla brunatnego z uwzględnieniem domieszek szkodliwych dla środowiska w południowo-zachodniej części Nizy Polskiego (pokład tużycki II)*. Wyd. K. Matl, K. Twardowski. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków, 28–64.
- Fowler M.G., Douglas A.G. 1987. *Saturated hydrocarbon biomarkers in oils of Late Precambrian age from Eastern Siberia*. Org. Geochem. 11(3), 201–213.
- Fowler M.G., Gentzis T., Goodarzi F., Foscolos A.E. 1991. *The petroleum potential of some Tertiary lignites from northern Greece as determined using pyrolysis and organic petrological techniques*. Org. Geochem. 17, 805–826.
- Frankiewicz J.K. 1981. *Miocenne pokłady węgla brunatnego w rejonie między Lubinem a Bytomiem Odrzańskim*. Geologia 7, 109–149.
- Frankiewicz J.K. 1982. *Utwory miocenne w strefie uskokowej środkowej Odry, między Lubinem a Bytomiem Odrzańskim (bez warstw poznańskich)*. Geol. Sud. 27, 7–52.
- Frankowski R., Czarnecki L., Kusznieruk J. 1992. *Syntetyczny profil litostratygraficzny utworów trzeciorzędu złoza „Belchatów”*. W: Materiały XV Sympozjum nt. *Geologia formacji węglonośnych Polski*. AGH, Kraków.
- Gallegos E.J. 1971. *Identification of new steranes, terpanes and branched paraffins in Green River Shale by GC/MS*. Anal. Chem. 48, 1151–1160.



- Gibbs R.D. 1974. *Chemotaxonomy of flowering plants*. 4 vols. McGill-Queens University Press, London.
- Głogoczowski J.J., Karpiński T., Moskal W. 1977. *Charakterystyka dystrybucji węglowodorów n-parafinowych rozproszonej substancji bitumicznej w utworach różnego wieku Polski*. Nafta 1, 1–6.
- Goosens H., Leeuw J.W. de, Schenck P.A., Brassell S.C. 1984. *Tocopherols as likely precursors of pristane in ancient sediments and crude oils*. Nature 312, 440–442.
- Goossens H., Due A., Leeuw J.W. de, Graaf B. van de, Schenck P.A. 1988. *The Pristane Formation Index, a molecular maturity parameter. Confirmation in samples from the Paris Basin*. Geochim. Cosmochim. Acta 52, 2439–2444.
- Gradstein A., Ogg N. 1996. *A standard geological time scale for the Cretaceous to Recent and geochronology*. In: *A Guidebook for Excursions in the Polish Flysch, Carpathians*. 1998. Eds. A. Ślaczka, M. Kaminski. Grzybowski Foundation Special Publication 6, Kraków.
- Gransch J.A., Posthuma J. 1973. *On the origin of sulphur in crudes*. Advances Org. Geochem. 727–739.
- Grantham P.J. 1986a. *The occurrence of unusual C<sub>27</sub> and C<sub>29</sub> sterane predominances in two types of Oman crude oil*. Org. Geochem. 9(1), 1–10.
- Grantham P.J. 1986b. *Sterane isomerisation and moretane/hopane ratios in crude oils derived from Tertiary source rocks*. Org. Geochem. 9, 293–304.
- Grantham P.J., Wakefield L.L. 1988. *Variations in the sterane carbon number distributions of marine source rock derived crude oils through geological time*. Org. Geochem. 12(1), 61–73.
- Grasset L., Guignard G., Amble A. 2002. *Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetraethylammonium acetate*. Org. Geochem. 33, 181–188.
- Grimalt J., Albaiges J. 1987. *Sources and occurrence of C<sub>12</sub>–C<sub>22</sub> n-alkane distributions with even carbon-number preference in sedimentary environment*. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 1379–1384.
- Hatcher P.G., Faulon J.-L., Wenzel K.A., Cody G.D. 1992. *A structural model for lignin-derived vitrinite from high-volatile bituminous coal (coalified wood)*. Energy & Fuels, 6, 813–820.
- Hatcher P.G., Minard R.D. 1996. *Comparison of dehydrogenase polymer (DHP) lignin with native lignin from gymnosperm wood by thermochemolysis by tetramethylammonium hydroxide (TMAH)*. Org. Geochem. 24, 593–600.
- Hatcher P.G., Clifford D.J. 1997. *The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal*. Org. Geochem. 27(5/6), 251–274.
- Haven H.L. ten, Leeuw J.W. de, Rullkotter J., Sinninghe Damste J.S. 1987. *Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator*. Nature 330, 641–643.
- Haven H.L. ten, Leeuw J.W. de, Sinninghe Damste J.S., Schenck P.A., Palmer S.E., Zumberge J.E. 1988. *Application of biological markers in the recognition of palaeohypersaline environments*. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Eds. A.J. Fleet, K. Kelts, M.R. Talbot. Geological Society Special Publications. 40, 123–130.
- Haven H.L. ten, Rullkotter J. 1989. *Oleanene, ursene, and other terrigenous triterpenoid biological-marker hydrocarbons in Baffin Bay sediments*. In: *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*. 105. Eds. S.P. Srivastava, M. Arthur, B. Clemant et al., 233–242.

- Haven H.L. ten, Littke R., Rullkotter J. 1992. *Hydrocarbon biological markers in Carboniferous coals of different maturities*. In: *Biological Markers in Sediments and Petroleum*. Eds. J.M. Moldowan, P. Albrecht, R.P. Philp. Prentice Hall, New Jersey.
- Hayatsu R., Winans R.E., Scott R.G., Moore L.P., Studier M.H. 1978. *Trapped organic compounds and aromatic units of coals*. *Fuel* 57, 541–548.
- Hazai I., Alexander G., Essiger B., Szekely T. 1988. *Identification of aliphatic biological markers in brown coals*. *Fuel* 67, 973–982.
- Hazai I., Alexander G., Szekely T. 1989. *Study of aromatic biomarkers in brown coal extracts*. *Fuel* 68, 49–54.
- Heflik B., Majewski S. 1975. *Występowanie przerostów fuzynowych w węglu brunatnym odkrywki Pątnów koło Konina*. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia* 1(1).
- Heppenheimer H., Steffens K., Püttmann W., Kalkreuth W. 1992. *Comparison of resinite-related aromatic biomarker distributions in Cretaceous-Tertiary coals from Canada and Germany*. *Org. Geochem.* 18(3), 273–287.
- Hetenyi M., Sajgo Cs. 1990. *Hydrocarbon generation potential of some Hungarian low-rank coals*. *Org. Geochem.* 16, 907–916.
- Hoffmann C.F., Mackenzie A.S., Lewis C.A., Maxwell J.R., Oudin J.L. Durand B., Vandenbroucke M. 1984. *A biological marker study of coals, shales and oils from the Mahakam Delta, Kalimantan, Indonesia*. *Chem. Geol.* 42, 1–23.
- Hostettler F.D., Rosenbauer R.J., Kvenvolden K.A. 1999. *PAH refractory index as a source discriminant of hydrocarbon input from crude oil and coal in Prince William Sound, Alaska*. *Org. Geochem.* 30, 873–879.
- Howsam M., Jones K., 1998. *Sources of PAHs in the environment*. In: *PAHs and Related Compounds*. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, 137–174.
- Huang W.-Y., Meinschein W.G. 1979. *Sterols as ecological indicators*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 739–745.
- Huang Y., Fu J., Sheng G., Geng A., Cheng Y. 1992. *The investigation of characteristics of biomarkers assemblages and their precursors in Damintun ultra-high wax oils and related source rocks*. *Org. Geochem.* 19(1–3), 29–39.
- Hughes W.B. 1984. *Use of thiophenic organosulphur compounds in characterising crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources*. In: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. Ed. J.G. Polacas. AAPG Stud. Geol. 18, 181–196.
- Hughes W.B., Holba A.G., Dzou L.I.P. 1995. *The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3581–3598.
- Hunt J.M. 1996. *Petroleum Geochemistry and Geology*. Ed. 2. Freeman and Co., New York.
- Hussler G., Connan J., Albrecht P.A. 1984. *Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and crude oils*. *Org. Geochem.* 6, 39–49.
- Iglesias M.J., Rio J.C. del, Laggoun-Defarge F., Cuesta M.J., Suarez-Ruiz I. 2002. *Control of the chemical structure of perhydrous coals; FTIR and Py-GC/MS investigation*. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 62, 1–34.
- Instrukcja nr 3 Ministerstwa Górnictwa i Energetyki w sprawie zakresu i metodyki badań jakości węgla brunatnego*. 1982.
- Isaksen G.H. 1995. *Organic geochemistry of paleodepositional environments with predominance of terrigenous higher-plant organic matter*. In: *Paleogeography. Paleocli-*

- mate, and Source Rocks. Ed. A.-Y. Huc. AAPG Stud. Geol. 40, publ. by The American Association of Petroleum Geologists, Tulsa Oklahoma, USA, 81–104.
- Ishiwatari R., Naito Y., Kawamura K. 1987. *Tightly bound fatty acids in recent sediments: a study of saponification condition*. *Geochem. J.* 21, 219–225.
- Ishiwatari R., Sugawara R., Machihara T. 1992. *Long-chain aliphatic nitriles in pyrolysates of young kerogen: implications for the intermediates in petroleum hydrocarbon formation*. *Geochem. J.* 26, 137–146.
- Jachowicz A., Dybowa-Jachowicz S. 1994. *Paleobotanika*. Uniwersytet Śląski, Katowice.
- Jackson W.R., Bongers G.D., Redlich P.J., Favas G., Fei Y., Patti A.F., Johns R.B. 1996. *Characterisation of brown coal humic acids and modified humic acids using pyrolysis gcms and other techniques*. *Int. J. Coal Geol.* 32, 299–240.
- Jenisch A., Richnow H.H., Michaelis W. 1990. *Chemical structural units of macromolecular coal components*. *Org. Geochem.* 16(4–6), 917–929.
- Jenisch-Anton A., Schaeffer A.P., Albrecht P. 1999. *Oxygen-containing subunits in sulphur-rich nonpolar macromolecules*. *Geochim. Cosmochim.* 63(7/8), 1059–1074
- Jędrzejewska D., Kłapyta Z., Kwiecińska B., Żabiński W. 1989. *Charakterystyka mineralogiczna i własności sorpcyjne itów serii poznańskiej z „Józwinia” koło Kleczewa*. *Geologia* 15(4), 5–25.
- Jiamo F., Guoying S., Jiayou X., Eglington G., Gowar A.P., Ronfeng J., Shanfa F., Pingan P. 1990. *Application of biological markers in the assessment of paleoenvironments of Chinese non-marine sediments*. *Org. Geochem.* 16, 769–779.
- Jiang Ch., Alexander R., Kagi R.I., Murray A.P. 2000. *Origin of perylene in ancient sediments and its geochemical significance*. *Org. Geochem.* 31, 1545–1559.
- Jiang Z.S., Fowler M.G. 1986. *Carotenoid-derived alkanes in oils from northwestern China*. *Org. Geochem.* 10, 831–839.
- Jingui L., Philp P., Minghong C. 2000. *Methyl diamantane index (MDI) as a maturity parameter for Lower Palaeozoic carbonate rocks at high maturity and overmaturity*. *Org. Geochem.* 31, 267–272.
- Kaam-Peters H.M.E. Van, Scouten S., Köster J., Sinninghe-Damste J.S. 1998. *Controls on the molecular and carbon isotopic composition of organic matter deposited in a Kimmeridgian euxinic shelf sea: Evidence for preservation of carbohydrates through sulfurisation*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 3259–3283.
- Kalkreuth W.D., Marchioni D.L., Calder J.H., Lamberson M.N., Naylor R.D., Paul J. 1991. *Relationship between coal petrography and depositional environments from selected coal basin in Canada*. *Int. J. Coal Geol.* 19, 21–76.
- Kalkreuth W., Keuser C., Fowler M., Li M., McIntyre D., Püttmann W., Richardson R. 1998. *The petrology, organic geochemistry and palynology of Tertiary age Eureka Sound Group coals, Arctic Canada*. *Org. Geochem.* 29(1–3), 799–809.
- Kasiński J.R. 1983. *Mechanizmy sedymentacji cyklicznej osadów trzeciorzędowych w zapadliskach tektonicznych przedpola Sudetów*. *Prz. Geol.* 31, 237–243.
- Kasiński J.R. 1986. *Sedimentary models of small lignite deposits: examples from Polish Neogene*. *Prz. Geol.* 34, 189–197.
- Kasiński J.R. 2000a. *Propozycja podziału litostratygraficznego osadów trzeciorzędowej asocjacji brunatnowęglowej w polskiej części Górnośląskiego Zagłębia Węgla*

- Brunatnego. W: Materiały XXIII Sympozjum nt. *Geologia formacji węglonośnych Polski*. AGH, Kraków.
- Kasiński J.R. 2000b. *Atlas geologiczny trzeciorzędowej asocjacji brunatnowęglowej w polskiej części Niecki Żytawskiej*. PIG, Warszawa.
- Kasiński J.R., Piwocki M. 1993. *Sedymentacja cykliczna w osadach trzeciorzędowej asocjacji brunatnowęglowej, pułapki interpretacji*. Prz. Geol. 41, 5.
- Kączkowski J. 1996. *Podstawy biochemii*. Wyd. 11. Wyd. Naukowe i Techniczne, Warszawa.
- Keely B.J., Harris P.G., Popp B.N., Hayes J.M., Meischner D., Maxwell J.R. 1994. *Porphyrin and chlorin distributions in a Late Pliocene lacustrine sediment*. Geochim. Cosmochim. Acta 58(17), 3691–3701.
- Killops S.D., Killops V.J. 2004. *An Introduction to Organic Geochemistry*. Blackwell Publishers, Oxford.
- Koch B.P., Harder J., Lara R.J., Kattner G. 2005. *The effect of selective microbial degradation on the composition of mangrove derived pentacyclic triterpenols in surface sediments*. Org. Geochem. 36, 273–285.
- Kok M.D., Schouten S., Sinninghe Damste J.S. 2000. *Formation of insoluble, non-hydrolyzable, sulphur-rich macromolecules via incorporation of inorganic sulphur species into algal carbonates*. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 2689–2699.
- Kołcon I., Wagner M. 1982. *Studium petrologiczne twardego węgla brunatnego w Porębie koło Zawiercia*. Kwart. Geol. 26, 533–544.
- Konstantynowicz E. 1994. *Geologia złóż kopalin*. Uniwersytet Śląski, Katowice.
- Köster J., Kaam-Peters H.M.E. van, Koopmans M.P., Leeuw J.W. de, Sinninghe Damste J.S. 1997. *Sulphurisation of homohopanoids: Effect on carbon number distribution, speciation and 22S/22R epimer ratios*. Geochim. Cosmochim. Acta 61, 2431–2452.
- Köster J., Rospondek M., Schouten S., Kotarba M., Zubrzycki A., Sinninghe Damste J.S. 1998. *Biomarker geochemistry of a foreland basin: the Oligocenen Menilite Formation in the Flysch Carpathians of Southeast Poland*. Org. Geochem. 29, 649–669.
- Kotarba M., Szafran S. 1985. *Zastosowanie analizatorów Rock-Eval i Oil Show w poszukiwaniach naftowych*. Nafta 41, 81–88.
- Kotarba M., Wilczek T. 1990. *An evaluation of Rock Eval pyrolysis for the study of Polish hard coals and anthracites*. Abstracts of Workshop of Pyrolysis in Organic Geochemistry. Brno, Czechoslovakia.
- Kotarba M., Kowalski A., Więclaw D. 1994. *Nowa metoda obliczeń wskaźnika CPI i wykorzystanie badań n-alkanów i izoprenoidów w prospekcji naftowej*. W: Materiały Sympozjum nt. *Badania geofizyczne i petrofizyczne w poszukiwaniach ropy naftowej i gazu ziemnego, Balice k. Krakowa, 27–28.06.1994 r.* IGNiG, Kraków, 82–92.
- Kotarba M.J., Clayton J.L., Rice D.D., Wagner M. 2002. *Assessment of hydrocarbon source rock potential of Polish bituminous coals and carbonaceous shales*. Chem. Geol. 184, 11–35.
- Kotarba M.J., Clayton J.L. 2003. *A stable carbon isotope and biological marker study of Polish bituminous coals and carbonaceous shales*. Int. J. Coal Geol. 55, 73–94.
- Kozłowski Z. 1997. *Historia i aktualna sytuacja węgla brunatnego w Polsce*. Karbo-Energ.-Ekol. 42(9), 283–294.
- Krevelen D.W. van 1996. *Coal*. Elsevier, New York.
- Kruszewska K. 1989. *Zarys petrologii węgla*. Uniwersytet Śląski, Katowice.

- Kruszewski T. 1967. *Uwagi o pochodzeniu zasolenia węgla brunatnych ze złoża turaszowskiego*. Kwart. Geol. 11, 683–692.
- Kruszewski T., Szwed-Lorenz J. 1975. *Polska petrograficzna klasyfikacja węgla brunatnych*. Gór. Odkrywk. 17(10), 402–405.
- Kuder T., Kruge M.A. 1998. *Preservation of biomolecules in sub-fossil plants from raised peat bogs – a potential paleoenvironmental proxy*. Org. Geochem. 29, 1355–1368.
- Kusznieruk J. 1995. *Polski węgiel brunatny. Charakterystyka złóż węgla brunatnych w Polsce i ich przemysłowe wykorzystanie*. KWB, „Bełchatów”.
- Kvalheim O.M., Christy A.A., Telnaes N. i Bjorseth A. 1987. *Maturity determination of organic matter in coals using the methylphenanthrene distribution*. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 1883–1888.
- Kvenvolden K.A., Hostettler F.D., Rapp J.B., Snavely P.D. 1991. *Biomarkers in Tertiary melange, western Olympic Peninsula, Washington*. Chem. Geol. 93, 101–110.
- Kwiecińska B., Wagner M. 1997. *Typizacja cech jakościowych węgla brunatnego z krajowych złóż według kryteriów petrograficznych i chemiczno-technologicznych dla celów dokumentacji geologicznej złóż oraz obsługi kopalń*. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków.
- Kwiecińska B., Wagner M. 2001. *Atlas petrograficzny węgla brunatnego*. AGH, Kraków.
- Langford F.F., Blanc-Valleron M.M. 1990. *Interpreting Rock-Eval pyrolysis data using graphs of pyrolyzable hydrocarbons vs. total organic carbon*. AAPG Bulletin 74, 799–804.
- Larter S.R., Bowler B.F.J., Li M., Chen M., Brincat D., Bennett B., Noke K., Donohoe P., Simmons D., Kohnen M., Allan J., Telnaes N., Horstad I. 1996. *Molecular indicators of secondary oil migration distances*. Nature 383, 593–597.
- Laureillard J., Largeau C., Waeghemaker F., Casadevall E. 1988. *Biosynthesis of the resistant biopolymers of Botryococcus braunii*. Phytochemistry 27, 2095–2098.
- Leeuw J.W. de, Bergen P.F. van, Aarsen B.G.K. van, Gatellier J.-P.L.A., Sinninghe Damste J.S., Collinson M.E. 1991. *Resistant biomacromolecules as major contributors to kerogen*. Phil. Trans.R.Soc.Lond. B 333, 327–329.
- Leeuw J.W. de, Largeau C. 1993. *A review of macromolecular organic compounds that comprise living organisms and their role in kerogen, coal and petroleum formation*. In: *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. Eds. M.H. Engel. S.A. Macko. New York–London, rozdz. 2, 23–72.
- Leeuw J.W. de, Frewin N.L., Bergen P.F. van, Sinninghe Damste J.S., Collinson M.E. 1995. *Organic carbon as a palaeoenvironmental indicator in the marine realm*. In: *Marine Palaeoenvironmental Analysis from Fossils*. Eds. D.W. Boscence, P.A. Allinson. Geol. Soc. Spec. Publ. 83, 43–71.
- Lehninger A.L. 1975. *Biochemistry*. Ed. 2. Worth Publishers, New York.
- Lei J.-J., Ren D.-Y., Tang Y.-G., Chu X.-L., Zhao R. 1994. *Sulfur-accumulating model of superhigh organosulfur coal from guiding, China*. Chinese Sc. Bull. 39, 1817–1821.
- Leythauser D., Schwartzkopf Th. 1985. *The pristane/n-heptadecane ratio as an indicator for recognition of hydrocarbon migration effects*. Org. Geochem. 10, 191–197.

- Li M., Yao H., Fowler M.G., Stasiuk L.D. 1998. *Geochemical constraints on models for secondary petroleum migration along the Upper Devonian Rimbey-Meadowbrook reef trend in Central Alberta, Canada*. Org. Geochem. 29, 163–182.
- Li M., Bao J., Lin R., Stasiuk L.D., Juan M. 2001. *Revised models for hydrocarbon generation, migration and accumulation in Jurassic coal measures in the Turpan basin, NW China*. Org. Geochem. 32, 1127–1151.
- List P.H., Horhammer L. 1969–1979. *Hager's handbuch der pharmazeutischen praxis*. Vols 2–6. Springer-Verlag, Berlin.
- Louda J.W., Baker E.W. 1984. *Perylene occurrence and possible sources in deep-ocean sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 1043–1058.
- Lu S.-T., Kaplan I.R. 1992. *Diterpanes, triterpanes steranes and aromatic hydrocarbons in natural bitumens and pyrolysates from different humic coals*. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 2761–2788.
- Lu X.Q., Hanna J.V., Johnson W.D. 2000. *Source indicators of humic substances: an elemental composition, solid state  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR and Py-GC/MS study*. Appl. Geochem. 15, 1019–1033.
- Mackenzie A.S., Brassell S.C., Eglinton G., Maxwell J.R. 1982. *Chemical fossils: the geological fate of steroids*. Science 217, 491–405.
- Magoon L.B., Dow W.G. 1994. *The petroleum system – from source to trap*. AAPG Memoir 60.
- Majewski S. 1981. *Praktyczne aspekty budowy petrograficznej miękkiego węgla brunatnego na przykładzie wybranych złóż Polski*. Geologia 7, 6–71.
- Majewski S. 1998. *Występowanie fuzynu w węglu brunatnym złóż Adamów i Konin*. Geologia 24(1), 51–63.
- Majewski S., Poniewierska H. 1977. *Pierwiastki śladowe w węglu brunatnym złoża Konin*. Geologia 3, 45–53.
- Mann U., Kokrmaz S., Boreham C.J., Hertle M., Radke M., Wilkes H. 1998. *Regional geology, depositional environment and maturity of organic matter of Early to Middle Jurassic coals, coaly shales, shales and claystones from the Eastern Pontides, NE Turkey*. Int. J. Coal Geol. 37, 257–286.
- Marchand D., Rontani J.-F. 2001. *Characterisation of photo-oxidation and auto-oxidation products of phytoplanktonic monounsaturated fatty acids in marine particulate matter and recent sediments*. Org. Geochem. 32, 287–304.
- Marynowski L., Czechowski F. 1999. *Terfenyle – nowa grupa biomarkerów występująca w osadach paleozoiku Gór Świętokrzyskich*. Prz. Geol. 47, 87–92.
- Marynowski L., Czechowski F., Simoneit B.R.T. 2001. *Phenylanthralenes and polyphenyls in Palaeozoic source rocks of the Holy Cross Mountains*. Poland. Org. Geochem. 32, 69–85.
- Materiały Kopalni Węgla Brunatnego „Konin” w Kleczewie.
- Matl K. 1996. *Osady węglonośne trzeciorzędu w południowo-zachodniej części Nizy Polskiego*. W: *Rozkład własności fizykochemicznych i technologicznych węgla brunatnego z uwzględnieniem domieszek szkodliwych dla środowiska w południowo-zachodniej części Nizy Polskiego (pokład łużycki II)*. Red. K. Matl, K. Twardowski. Centrum PPGSMiE, Kraków, 17–28.
- Matl K., Domagała M., Śmigielska T., Wagner M. 1979. *Stratygrafia utworów trzeciorzędu z bezpośredniego podłoża w złożu węgla Lubstów na podstawie wybranych próbek*. W: *Dokumentacja geologiczna złoża węgla brunatnego Lubstów w kategorii B + C<sub>1</sub>*. Red. Z. Chlebowski, W. Sobkowiak, M. Walendzik. Wrocław.

- McKirdy D.M., Aldtidgea K., Ympa P.J.M. 1983. *A geochemical comparison of some crude oils from pre-Ordovician carbonate rock*. *Advances Org. Geochem.* 1981, Wiley & Sons Ltd, Chichister, 99–107.
- McKirdy D.M., Summons R.E., Padley D., Serafini K.M., Boreham C.J., Struckmeyer H.I.M. 1994. *Molecular fossils in coastal bitumens from southern Australia: signatures of precursor biota and source rock environments*. *Org. Geochem.* 14, 265–286.
- Michaelis W., Richow H.H., Jenish A., Schultze T., Mycke B. 1990. *Structural inferences from organic geochemical coal studies*. In: *Facets of Modern Biogeochemistry*. Eds. V. Ittekkott, S. Kempe, W. Michaelis, A. Spitzzy. Springer-Verlag, Heidelberg, 388–401.
- Ming Q., Xilin R., Dazhong T., Jian X., Wolf M. 1994. *Petrographic and geochemical characterisation of pale and dark brown coal from Yunnan Province, China*. *Int. J. Coal Geol.*, 25, 65–92.
- Miranda A.C.L.L., Loureiro M.R.B., Cardoso J.N. 1999. *Aliphatic and aromatic hydrocarbons in Candiota coal samples: novel series of bicyclic compounds*. *Org. Geochem.* 30, 1027–1038.
- Mitterer R.M. 1993. *The diagenesis of proteins and amino acids in fossil shells*. In: *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. Eds. M.H. Engel, S.A. Macko. Plenum Press, New York–London, rozdz. 35, 739–754.
- Moldowan J.M., Seifert W.K., Gallegos E.J. 1985. *Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks*. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bul.*, 69, 1255–1268.
- Moldowan J.M., Fago F.J., Carlson R.M.K., Duyne G.V., Clardy J., Shoell M., Pillinger C.T., Watt D.S. 1991. *Rearranged hopanes in sediments and petroleum*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3333–3353.
- Moldowan J.M., Dahl J., Huizinga J.B., Fago F.J., Hikey L.J., Peakmen T.M., Tylor D.W. 1994. *The molecular fossil record of oleanane and its relation to angiosperms*. *Science* 265: 768–771.
- Mostafa A.R., Younes M.A. 2001. *Significance of organic matter in recording paleoenvironmental conditions of the Safa Formation coal sequence, Maghara Area, North Sinai, Egypt*. *Int. J. Coal Geol.* 47, 9–21.
- Murray A.P., Sosrowidjojo I.B., Alexander R.A., Kagi R.I., Norgate C.M., Summons R.E. 1997. *Oleananes in oils and sediments: evidence of marine influence during early diagenesis*. *Geochem. Cosmochem. Acta* 61, 1261–1276.
- Narkiewicz M. 1998. *Analiza basenów sedymentacyjnych Nizy Polskiego*. Pr. PIG 165.
- Nascimento L.R., Reboucas L.M.C., Koike L., A.M. Reis F. de, Soldan A.L., Cerqueira J.R., Marsaioli A.J. 1999. *Acidic biomarkers from Albacora oils, Campos Basin, Brasil*. *Org. Geochem.* 1175–1191.
- Nip M., Tegelaar E., Brinkhuis H., Leeuw J.W. de, Schenck P.A., Holloway P.J. 1986. *Analysis of modern and fossil plant cuticles by Curie point Py-GC and Curie point Py-GC-MS: Recognition of a new, highly aliphatic and resistant biopolymer*. *Org. Geochem.* 10, 769–778.
- Noble R.A., Alexander R., Kagi R.I., Knox J. 1985. *Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils*. *Cosmochim. Geochim. Acta* 49, 2141–2147.
- Noble R.A., Alexander R., Kagi R.I., Knox J. 1986. *Identification of some diterpenoid hydrocarbons in petroleum*. *Org. Geochem.* 10, 825–829.

- Noble R.A., Wu C.H., Atkinson C.D. 1991. *Petroleum generation and migration from Talang Akar coal and shales offshore N.W. Java, Indonesia*. Org. Geochem. 17, 363–374.
- Norgate C.M., Boreham C.J., Wilkins A.J. 1999. *Changes in hydrocarbon maturity indices with coal rank and type, Buller coalfield, New Zealand*. Org. Geochem. 30, 985–1010.
- Nosek M. 1968. *Węgiel brunatny ze złóż w okolicy Parowej i jego chemiczne charakterystyki*. Kwart. Geol. 15, 643–650.
- Nowak G. 1985. *Podział i charakterystyka litofacjalna górnomiocenijskich osadów węglonośnych w odkrywce złoża węgla brunatnego Bełchatów*. Kwart. Geol. 29(3/4), 755–766.
- Nytoft H.P., Bojesen-Koefoed J.A., Christiansen F.G., Fowler M.G. 2002. *Oleanane or lupane? Reappraisal of the presence of oleanane in Cretaceous-Tertiary oils and sediments*. Org. Geochem. 33, 1225–1240.
- Oldenburg T.B.P., Wilkes H., Horsfield B., Duin A.C.T. van, Stoddart D., Wilhelms A. 2002. *Xanthenes – a novel aromatic oxygen-containing compounds in crude oils*. Org. Geochem. 33, 595–609.
- Orem W.H., Colman S.M., Lerch H.E. 1997. *Lignin phenols in sediments of Lake Baikal, Siberia: application to palaeoenvironmental studies*. Org. Geochem. 27, 153–172.
- Otto A., Simoneit B.R.T. 2001. *Chemosystematics and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeitz formation, Saxony, Germany*. Geochim. Cosmochim. Acta 65(20), 3505–3527.
- Otto A., Wilde V. 2001. *Sesqui-, di- and triterpenoids as chemosystematic markers in conifers. – A review*. Bot. Rev. 67, 141–238.
- Otto A., Simoneit B.R.T. 2002. *Biomarkers of holocene buried conifer logs from Bella Coola and north Vancouver, British Columbia, Canada*. Org. Geochem. 33, 1241–1251.
- Otto A., Simoneit B.R.T., Wilde V., Kunzmann L., Püttmann W. 2002. *Terpenoid composition of three fossil resins from Cretaceous and Tertiary conifers*. Rev. Paleobot. Palynology 120, 203–215.
- Otto A., Simoneit B.R.T., Rember C.W. 2003. *Resin compounds from the seed cones of three conifer species from the Miocene Clarkia flora, Emerald Creek, Idaho, USA, and from related extant species*. Rev. Paleobot. Palynology 126, 225–241.
- Ourisson G., Albrecht P., Rohmer M. 1979. *The hopanoids. Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products*. Pure Appl. Chem. 51, 709–729.
- Palmer S. 1984. *Effect of water washing on C<sub>15</sub> + hydrocarbon fraction of crude oils from Northern Palawan, Philippines*. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bul. 68, 137–149.
- Palmer S.E. 1993. *Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition*. In: *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. Eds. M.H. Engel, S.A. Macko. New York–London, 511–534.
- Pancost R.D., Baas M., Geel B. van, Sinninghe Damste J.S. 2002. *Biomarkers proxies for plant inputs to peats: an example from a sub-boreal ombrotrophic bog*. Org. Geochem. 22, 675–690.
- Papanicolau C., Dehmer J., Fowler M. 2000. *Petrological and organic geochemical characteristics of coal samples from Florina, Lava, Moschopotamos and Kalavryta coal fields, Greece*. Int. J. Coal Geol. 44, 267–292.
- Payne F.D., Ortoleva P.J. 2001. *A model for lignin alteration – part I: A kinetic reaction-network model*. Org. Geochem. 32, 1073–1085.



- Peakman T.M., Haven H.L. ten, Rechka J.R., Leeuw J.W. de, Maxwell J.R. 1989. *Occurrence of (20R)- and (20S)- $\Delta^{8(14)}$  and  $\Delta^{14} 5\alpha(H)$  sterenes and the origin of  $5\alpha(H)$   $14\beta(H)$   $17\beta(H)$ -steranes in an immature sediment*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 2001–2009.
- Peters K.E. 1986. *Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis*. *AAPG Bulletin* 70, 318–329.
- Peters K.E., Moldowan J.M. 1991. *Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum*. *Org. Geochem.* 17, 47–61.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. 2005. *The biomarker guide. Biomarkers and isotopes in petroleum exploration and earth history*. Ed. 2. University Press, Cambridge.
- Petersen H.I., Nielsen L.H. 1995. *Controls on peat accumulation and depositional environments of a coal-bearing coastal plain succession of a pull-apart basin; a petrographic, geochemical and sedimentological study, Lower Jurassic, Denmark*. *Int. J. Coal Geol.* 27, 99–129.
- Philp R.P. 1985. *Fossil Fuel Biomarkers. Application and Spectra*. Elsevier, Amsterdam.
- Philp R.P. 1993. *Oil-oil and oil-source rock correlations: techniques*. In: *Organic Geochemistry. Principles and Applications*. Eds. M.H. Engel, S.A. Macko. New York–London, rozdz. 19, 445–460.
- Piwocki M. 1983. *Brown coals in Poland, Characteristic of occurrences*. *Prz. Geol.* 31(6), 364–370.
- Piwocki M. 1992. *Zasięg i korelacja grup trzeciorzędowych pokładów węgla brunatnego na platformowym obszarze Polski*. *Prz. Geol.* 60(5), 281–285.
- Piwocki M. 1994. *Zasoby i bogactwa zasobowe węgla brunatnego w Polsce jako podstawa rozwoju przemysłu energetycznego*. W: *Materiały I Międzynarodowego Kongresu Górnictwa Węgla Brunatnego*, Wrocław.
- Piwocki M. 1998. *Charakterystyka dolnomiocenkiej IV dąbrowskiej grupy pokładów węgla brunatnego w Polsce*. *Prz. Geol.* 46(1), 55–61.
- Piwocki M., Kasiński J.R. 1991. *Metoda ekonomiczno-sozologicznej waloryzacji złóż węgla brunatnego*. *Prz. Geol.* 39(2), 346–360.
- Piwocki M., Tworzydło-Ziembińska M. 1995. *Litostratygrafia i poziomy sporo- i pyłkowe neogenu na Niziu Polskim*. *Prz. Geol.* 11, 916–927.
- Piwocki M., Tworzydło-Ziembińska M. 1997. *Neogene of the Polish Lowlands – lithostratigraphy and pollen-spore zones*. *Geol. Quart.* 41(1), 21–40.
- Poinsot J., Adam P., Trendel J.M., Connan J., Albrecht P. 1995. *Diagenesis of higher plant triterpanes in evaporitic sediments*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59(22), 4653–4661.
- Poinsot J., Scheckenburger P., Adam P., Schaeffer P., Trendel J.M., Riva A., Albrecht P. 1998. *Novel polycyclic sulfides derived from regular polyprenoids in sediments: Characterisation, distribution and geochemical significance*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 805–814.
- Radke M. 1988. *Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons*. *Advances Petrol. Geochem.* 2, 141–203.
- Radke M., Welte D.H., Willsch H. 1982. *Geochemical study on a well in the Western Canada basin: relation of the aromatic distribution pattern to maturity of organic matter*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1–10.

- Radke M., Welte D.H. 1983. *The methylphenanthrene index (MPI): a maturity parameter based on aromatic hydrocarbons*. *Advances Org. Geochem.* 1981, 504–512.
- Radke M., Welte D.H., Willsch H. 1986. *Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type*. *Org. Geochem.* 10, 51–63.
- Radke M., Willsch H., Teichmüller M. 1990. *Generation and distribution of aromatic hydrocarbons in coals of low rank*. *Org. Geochem.* 15(6), 539–663.
- Radke M., Willsch H. 1993. *Generation of alkylbenzenes and benzo[b]tiophenes by artificial thermal maturation of sulfur-rich coal*. *Fuel* 72(8), 1103–1108.
- Radke M., Vriend S.P., Ramanampisoa L.R. 2000. *Alkyldibenzofurans in terrestrial rocks: Influence of organic facies and maturation*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 275–286.
- Ralph J.P., Catchside D.E.A. 1999. *Transformation of macromolecules from a brown coal by lignin peroxidase*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 52, 70–77.
- Ramanampisoa L.R., Radke M. 1998. *Distribution of dibenzofurans in coals from Madagascar: Indicators of organic facies and maturation*. In: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> Conference of the Afro-Asian Association of Petroleum Geochemists, Arusha, Tanzania*, 55–68.
- Requejo A.G. 1992. *Quantitative analysis of triterpane and sterane biomarkers: Methodology and applications in molecular maturity studies*. In: *Biological Markers in Sediments and Petroleum* Prentice Hall. Eds. J.M. Moldowan, P. Albrecht, R.P. Philp. Eaglewood Cliffs, 223–240.
- Requejo A.G. 1994. *Maturation of petroleum source rocks. 2. Quantitative changes in extractable hydrocarbon content and composition associated with hydrocarbon generation*. *Org. Geochem.* 21, 91–105.
- Requejo A.G., Gray N.R., Freund H. 1992. *Maturation of petroleum source rocks. 1. Changes in kerogen structure and composition associated with hydrocarbon generation*. *Energy & Fuel* 6, 203–213.
- Rezanka T. 1992. *Identification of very-long-chain acids from peat and coals by capillary gas chromatography-mass spectrometry*. *J. Chrom.* 627, 241–245.
- Rio J.C. del, Gonzalez-Vila F.J., Martin F. 1992. *Variation in the content and distribution of biomarkers in two closely situated peat and lignite deposits*. *Org. Geochem.* 18, 67–78.
- Rio J.C. del, Martin F., Gonzalez-Vila F.J. 1996. *Thermally assisted hydrolysis and alkylation as a novel approach for the structural characterization of natural biopolymers and geomacromolecules*. *Trends Anal. Chem.* 15(2), 70–79.
- Riva A., Caccialanza P.G., Quagliarioli F. 1988. *Recognition of 18 $\alpha$ (H)-oleanane in several crudes and Tertiary-Upper Cretaceous sediments. Definition of a new maturity parameter*. *Org. Geochem.* 13, 671–675.
- Röder E. 1995. *Medicinal plants in Europe containing pyrrolizidine alkaloids*. *Pharmazie* 50, 83–98.
- Roga B., Wnękowska L., Ichnatowicz A. 1958. *Skład i struktura chemiczna węgla brunatnych z różnych zagłębi (analiza techniczna i elementarna, analiza racjonalna i oznaczenie zawartości grup funkcyjnych)*. *Prace GIG, ser. B, Komunikat* 220. Wyd. Górniczo-Hutnicze, Katowice.
- Rögl F. 1996. *Stratigraphic correlation of the Paratethys Oligocene and Miocene*. *Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud, Osterr.* 41, 65–73.
- Saiz-Jimenez C. 1995. *Reactivity of the humic aliphatic moiety in analytical pyrolysis*. *Org. Geochem.* 23(10), 955–961.

- Saiz-Jimenez C., Leeuw J.W. de 1985. *Lignin pyrolysis products: Their structures and their significance as biomarkers*. Org. Geochem. 10, 869–876.
- Sadowska A., Kuszell T. 1986. *Badania palinologiczne prób węgla brunatnego*. Oprac. Zakł. Paleob., Inst. Geol. Univ. Wrocław.
- Sandison C.M., Alexander R., Kagi R.I., Boreham Ch.J. 2002. *Sulfurisation of lipids in a marine-influenced lignite*. Org. Geochem. 33, 1053–1077.
- Scalan R.S., Smith J.E. 1970. *An improved measure of the odd-even predominance in the normal alkanes of sediment extracts and petroleum*. Geochim. Cosmochim. Acta 34, 611–620.
- Schaeffer P., Adam P., Wehrung P., Albrecht P. 1997. *Novel aromatic carotenoid derivatives from sulfur photosynthetic bacteria*. Tetrahedron Lett. 38, 8413–8416.
- Schneider W. 1992. *Floral Succession in Miocene Swamps and Bogs of Central Europe*. Z. Geol. Wiss. 20(5/6).
- Schoell M., Simoneit B.R.T., Wang T.-G. 1994. *Organic geochemistry and petrology of Tertiary brown coal in the Zhoujing mine Baise Basin, South China – 4. Biomarker sources inferred from stable carbon isotope composition of individual compounds*. Org. Geochem. 21(6/7), 713–718.
- Schultze T., Micalis W. 1990. *Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coals*. Org. Geochem. 16, 1051–1058.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. 1978. *Application of steranes, terpanes and monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils*. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 77–95.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. 1980. *The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry*. Phys. Chem. Earth 12, 229–237.
- Seifert W.K., Moldowan J.M. 1986. *Use of biological markers in petroleum exploration*. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics*. 24. Ed. R.B. Johns. Elsevier, Amsterdam, 261–290.
- Sephton M.A., Looy C.V., Veefkind R.J., Visscher H., Brinkhuis H., Leeuw J.W. de 1999. *Cyclic diaryl ethers in a Late Permian sediment*. Org. Geochem. 30, 267–273.
- Simoneit B.R.T. 1977. *Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance*. Geochim. Cosmochim. Acta 41, 463–476.
- Simoneit B.R.T. 1998. *Biomarker PAHs in the environment*. In: *The Handbook of Environmental Chemistry*. T. 3. Cz. 1: *PAHs and Related Compounds*. Ed. A.H. Neilson. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg, rozdz. 5, 176–221.
- Simoneit B.R.T., Otto A., Wilde V. 2003. *Novel phenolic biomarker triterpenoids of fossil laticifer in Eocene brown coal from Geiseltal, Germany*. Org. Geochem. 34, 121–129.
- Sinninghe Damste J.S., Rijpstra W.I.C., Leeuw J.W. de, Schenck P.A. 1989a. *The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts: II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironments and possible application as source, palaeoenvironmental and maturity indicators*. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1323–1341.
- Sinninghe Damste J.S., Eglinton T.I., Leeuw J.W. de, Schenck P.A. 1989b. *Organic sulphur in molecular sedimentary organic matter: I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coal as revealed by flash pyrolysis*. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 873–889.
- Sinninghe Damste J.S., Rijpstra W.I.C., Kock Dalen A.C. van, Leeuw J.W. de, Schenck P.A. 1989c. *Quenching of labile functionalised lipids by inorganic sul-*

- phur species: evidence for the formation of sedimentary organic sulphur compounds at the early stages of diagenesis.* Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1343–1355.
- Sinninghe Damste J.S., Heras F.X.C. de las, Leeuw J.W. de 1992a. *Molecular analysis of sulphur-rich brown coals by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry.* J. Chrom. 607, 361–376.
- Sinninghe Damste J.S., Eglinton T.I., Leeuw J.W. de 1992b. *Alkylpyrroles in a kerogen pyrolysate: Evidence for abundant tetrapyrrole pigments.* Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1743–1751.
- Sinninghe Damste J.S., Duin A.C.T. van, Hollander D., Kohnen M.E.L., Leeuw J.W. de 1995. *Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids.* Geochim. Cosmochim. Acta 59, 5141–5147.
- Solomon P.R., Serio M.A., Suuberg E.M. 1992. *Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms.* Prog. Energy Combust. 18, 133–220.
- Staccioli G., Sturaro A., Parvoli G., Menchi G., Matteoli U. 1999. *The Lipophilic Extractives of an Interglacial Fossil Picea abies from Zeifen (Germany).* Holzforschung 53, 391–396.
- Stankiewicz B.A., Kruge M.A., Mastalerz M. 1996. *A geochemical study of macerals from a Miocene lignite and an Eocene bituminous coal, Indonesia.* Org. Geochem. 24, 531–545.
- Starcka J.R. (red.) 1997. *Uprawa roli i nawożenie roślin ogrodniczych.* Wyd. 3. PWRiL.
- Stefanova M. 2000. *Head-to-head linked isoprenoids in Miocene coal lithotypes.* Fuel 79, 755–758.
- Stefanova M., Magnier C., Valinova D. 1995. *Biomarker assemblage of some Miocene-aged Bulgarian lignite lithotypes.* Org. Geochem. 23(11/12), 1067–1084.
- Stefanova M., Oros D.R., Otto A., Simoneit B.R.T. 2002. *Polar aromatic biomarkers in the Miocene Maritza-East lignite, Bulgaria.* Org. Geochem. 33, 1079–1091.
- Steffen K.T., Hatakka A., Hofrichter M. 2002. *Degradation of humic acids by the litter-decomposing basidiomycete Collybia dryophila.* Appl. Environ Microbiol. 68(7), 3442–3448.
- Stout S.A. 1994. *Chemical heterogeneity among adjacent coal microlithotypes – implications for oil generation and primary migration from humic coals.* In: *Coal and Coal-bearing Strata as Oil-prone Source Rocks.* Eds. A.C. Scott, A.J. Fleet. Geol. Soc. Spec. Publ. 77, 93–106.
- Sun Y., Wang B., Li M. 1998. *Maceral and geochemical characteristics of coal seam 1 and oil shale 1 in fault-controlled Huangxian Basin, China.* Org. Geochem. 29, 583–591.
- Sun Y., Püttmann W., Kalkreuth W., Horsfield B. 2002. *Petrologic and geochemical characteristics of Seam 9–3 and Seam 2, Xingtai Coalfield, northern China.* Int. J. Coal Geology 49, 251–262.
- Surygała J. 1989. *Ciecze węglowe. Budowa chemiczna i podatność na uwodornienie.* Prace Nauk. ITNiW Polit. Wrocławskiej 46, ser. Monografie 21.
- Szwed-Lorenz J. 1976. *Budowa petrograficzna i charakterystyka geologiczna węgla brunatnych złoża Sieniawa (ziemia lubuska).* Prace Nauk. Inst. Gór. Polit. Wrocławskiej 20.
- Szwed-Lorenz J. 1986. *Badania petrograficzne węgla brunatnych z różnych polskich złóż.* Spraw. IG Polit. Wrocławskiej.
- Szwed-Lorenz J. 1988. *Badania budowy makro- i mikropetrograficznej węgla brunatnych ze złóż „Józwin” i „Lubstów”.* Spraw. IG Polit. Wrocławskiej.

- Szwed-Lorenz J. 1991. *Petrologiczna ocena polskich miękkich węgli brunatnych jako surowca do wielokierunkowego użytkowania*. Prace Nauk. Inst. Górn. Polit. Wrocławskiej 63, ser. Monografie 29.
- Szwed-Lorenz J. 2001. *Studium zmienności petrologicznej II dolnomiocenckiego pokładu węglowego w Polsce*. Prace Nauk. Inst. Górn. Polit. Wrocławskiej, Wrocław.
- Szwed-Lorenz J., Lorenz K. 1994. *Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (WWA) w różnych litotypach węgla brunatnych*. W: Materiały Seminarium nt. *Zagadnienia ekologiczne w geologii i petrologii węgla*. Politechnika Śl., Gliwice.
- Szynkiewicz A. 2000. *Wiek węgla brunatnego na tle pozycji geologicznej badanych próbek (KWB „Bełchatów”)*. Prz. Geol. 48(11), 1038–1044.
- Taylor G.H., Teichmüller M., Davies A., Diessel C.F.K., Littke R., Robert P. 1998. *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger Berlin, Stuttgart.
- Taylor P., Bennett B., Jones M., Larter S., 2001. *The effect of biodegradation and water washing on the occurrence of alkylphenols in crude oils*. Org. Geochem. 32, 341–358.
- Tavendale M.H., McFarlane P.N., Mackie K.L. 1997. *The fate of resin acids – 2. The fate of resin acids and resin acid derived neutral compounds in anaerobic sediments*. Chemosphere 35(10), 2153–2166.
- Tegelaar E.W., Derenne S., Largeau C., Leeuw J.W. de 1989. *A reappraisal of kerogen formation*. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 3103–3107.
- Tegelaar E.W., Watterdorf J., Leeuw J.W. de 1993. *Possible effects of chemical heterogeneity in higher plant cuticles on the preservation on its ultrastructure upon fossilisation*. Rev. Palaeobot. Palynol. 77, 149–170.
- Tegelaar E.W., Hollman G., Vegt P. van der, Leeuw J.W. de, Holloway P.J., 1995. *Chemical characterization of the periderm tissue of some angiosperm species: a recognition of insoluble, non-hydrolysable aliphatic biomacromolecule (Suberan)*. Org. Geochem. 23, 239–250.
- Teisseyre B., Szwed-Lorenz J. 1973. *Santon z wierceń z rejonu Sieniawy*. Kwart. Geol. 18(1).
- Tissot B.P., Welte D.H. 1984. *Petroleum formation and occurrence*. Berlin.
- Tomków K. 1981. *Użytkowanie i przetwórstwo*. W: *Węgiel brunatny. Surowce mineralne świata*. Wyd. Geologiczne, Warszawa, 131–191.
- Urban N.R., Ernst K., Bernasconi S. 1999. *Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta 63(6), 837–853.
- Veld H., Fermond W.J., David P., Pragnier H.J., Visher H. 1996. *Environmental influence on maturity parameters in Carboniferous coals of Netherlands*. Int. J. Coal Geol. 30, 37–64.
- Volkman J.K. 1986. *A review of sterol markers for marine and terrigenous organic matter*. Org. Geochem. 9, 83–99.
- Volkman J.K. 1988. *The biological marker compounds as indicators of the depositional environments of petroleum source rocks*. In: *Lacustrine Petroleum Source Rocks*. Eds. A.J. Fleet, K. Kelts, M.R. Talbot. Geological Society Special Publications 40: 103–122.
- Volkman J.K., Maxwell J.R. 1986. *Acyclic isoprenoids as biological markers*. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record*. Ed. R.B. Johns. Elsevier, Amsterdam, 1–42.

- Volkman N., Szwed-Lorenz J. 2002. *Zur petrologischen und rohstofflichen Charakteristik der miozänen Weichbraukohlen von Kalawsk in Südwestpolen*. Glückauf Forschungshefte 3. VGE, Essen.
- Wagner M. 1982. *Zmienność litologiczno-petrograficzna i warunki sedymentacji utworów najmłodszego trzeciorzędu w Zapadlisku Środkowej Odry*. Geol. Sud. 27, 58–100.
- Wagner M. 1996. *Brunatny węgiel bitumiczny ze złóż Turów i Bełchatów w świetle badań petrograficzno-chemicznych i sedymentologicznych*. PAN, Prace Geol. 143.
- Wagner M. 2000. *Petrografia i praktyczne znaczenie paratonsteinów ze złoża węgla brunatnego Bełchatów*. W: *Charakter petrograficzny i warunki sedymentacji wybranych kompleksów litologicznych z profilu miocenu w złożu węgla brunatnego Bełchatów*. Red. T. Słomka, M. Wagner. Kom. Nauk Geol. Pr. Geol. 147, 101–122.
- Wagner M. 2001. *Zmienność litologiczna osadów trzeciorzędu w złożu węgla brunatnego „Szczerców”*. W: *Materiały XXIV Sympozjum nt. Geologia formacji węglonośnych Polski*. AGH, Kraków.
- Wagner M., Matl K. 1996. *Udział pierwiastków rzadkich, rozproszonych i śladowych w węglu i popiele pokładu tużyckiego II*. W: *Rozkład własności fizykochemicznych i technologicznych węgla brunatnego z uwzględnieniem domieszek szkodliwych dla środowiska w południowo-zachodniej części Niżu Polskiego (pokład tużycki II)*. Red. K. Matl, K. Twardowski. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków, 111–149.
- Wagner M., Drobniak A. 2000. *Studium petrologiczne „iłów kostkowych” ze złoża węgla brunatnego Bełchatów*. W: *Charakter petrograficzny i warunki sedymentacji wybranych kompleksów litologicznych z profilu miocenu w złożu węgla brunatnego Bełchatów*. Red. T. Słomka, M. Wagner. Kom. Nauk Geol., Pr. Geol. 147, 123–147.
- Waleńczak Z. 1987. *Geochemia organiczna*. Wyd. Geologiczne, Warszawa.
- Wałachowska K. 1992. *Sprawozdanie z prac geologiczno-poszukiwawczych za węglem brunatnym w północno-wschodniej części złoża Sieniawa, siodła VII–XXVII*. Przedsiębiorstwo Geol. PROXIMA S.A.
- Wakeham S.G., Sinninghe Damste J.S., Kohnen M.E.L., Leeuw J.W. de 1995. *Organic sulphur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments*. Geochim. Cosmochim. Acta 59(3), 521–534.
- Wang T. 1993. *Biomarker assemblages of resin-genetic immature source rocks and their geological significance*. Science in China, ser. B 36, 741–750.
- Wang T., Simoneit B.R.T. 1990. *Organic geochemistry and coal petrology of Tertiary brown coals in Zhioujing mine, Baise Basin, South China 2. Biomarker assemblage and significance*. Fuel 69, 12–20.
- Wang T.-G., Guoying Sh., Junhong Ch., Jiamo F. 1994. *Novel proposed methyltricyclic and methyltetracyclic terpane series in the Schuicheng boghead coal, China*. Org. Geochem. 22, 727–737.
- Waples D.W., Machihara T. 1991. *Biomarkers for Geologists – A practical guide to the application of steranes and triterpanes in petroleum geology*. Spec. Publ. AAPG, USA.
- Widera M. 1998. *Ewolucja paleomorficzna i paleotektoniczna elewacji konińskiej*. Geologos 3, 55–103.
- Widera M. 2000. *Geneza i główne etapy rozwoju rowu Lubstowa w alpejskiej epoce tektonicznej*. Prz. Geol. 48(10), 935–941.
- Więckowska J. 1988. *The nature of trace elements in crude oils and in their derivatives*. Prace Nauk. IChiTNIW Polit. Wrocławskiej, ser. Monografie 20.
- The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. Wiley, New York 2000.

- Wilhelms A., Telnaes N., Steen A., Augustson J. 1998. *A quantitative study of aromatic hydrocarbons in a natural maturity shale sequence – the 3-methylphenanthrene/retene ratio, a pragmatic maturity parameter*. *Org. Geochem.* 29, 97–105.
- Willsch H., Radke M. 1995. *Distribution of Polycyclic Aromatic Compounds in Coals of High Rank*. *Polyc. Arom. Compounds* 7, 231–251.
- Włodarczyk B.K. 1997. *Konińskie Zagłębie Węgla Brunatnego*. *Karbo-Energ.-Ekol.* 42(9) 295–299.
- Wojciechowski Cz., Żuk S. 2002. *Warunki utrzymania strategicznej roli węgla brunatnego w polskiej energetyce*. Referat na III Międzynarodowy Kongres Górnictwa Węgla Brunatnego nt. *Węgiel brunatny paliwem energetyki XXI wieku*. Bełchatów.
- Wołowicz S., Latos-Grażyński L., Serebrennikowa O.V., Czechowski F. 1995. *1D and 2D NMR Studies on Iron(III) Complexes of Geoporphyrins of the Deoxophylloerythroetio Structural Type Derived From Oil Shale*. *Magn. Reson. Chem.* 33, 34–43.
- Woźny E. 1968. *Śladowa fauna utworów miocenkich z Bełchatowa i jej znaczenie stratygraficzne*. *Kwart. Geol.* 12(1), 167–182.
- Wuncen E. 1981. *Zużycie węgla brunatnego*. W: *Węgiel brunatny. Surowce mineralne świata*. Wyd. Geol., Warszawa, 208–216.
- Yangming Z., Zhongyi Z. 1991. *Distribution characteristics of alkylcyclohexanes in Lower Paleozoic strata on the Northern Margin of the Tarim Basin, China*. *Chin. J. Geochemistry* 10, 80–87.
- Zhiguang S., Batts B.D., Smith A.W. 1998. *Hydrous pyrolysis reactions of sulphur in three Australian brown coals*. *Org. Geochem.* 29, 1469–1485.

Monika Fabiańska

## Organic geochemistry of brown coals from the selected Polish basins

### Summary

The work presents results of the complex geochemical investigations concerning primary biogenic material of brown coals, its influence on brown coal features and correlations between material sedimented in different depositional environments and peat bog zones. Changes occurring with rank in organic matter were investigated together with differences in distributions of biomarkers present in brown coal bituminous fraction and in pyrolysates of their macromolecular part.

Petrographic composition, bulk characteristics with Rock Eval Analysis of organic matter, measurements of huminite reflectance and solvent extraction were performed for brown coals from the Konin, Turoszów, Lubuskie and Belchatów Brown Coal Basins (Poland). Group composition of extracts was investigated with preparative layer chromatography (PLC). Chemical compositions of compound fractions was investigated with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) while flash pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py/GC-MS) was applied for brown coal macromolecular part.

The possibility to apply several geochemical biomarker parameters was tested in the work showing the values of these which have yielded significant geochemical information. Several new biomarker parameters were proposed which are based on aliphatic and aromatic hydrocarbons and polar compounds present both in low-weight and macromolecular brown coal fractions. These parameters can be also applied for the other types of sedimentary organic matter of low rank.

The biomarker parameter results, correlated with petrographic and Rock Eval Analysis data, enabled to conclude about variability of brown coals from different basins, origins and variability of their primary biogenic material, types of depositional environments, maturity stage and the influence of post-depositional processes. The influence of maceral composition, lithotype and a gellification stage on geochemical characteristics of brown coals, distributions of particular compound groups and values of geochemical parameters have been assessed, indicating these which are the most susceptible.

The main depositional environments of brown coal primary material were identified. Using biomarkers distributions in the extracts (diterpenoids, pentacyclic triterpenes, fatty acids) and compositions of macromolecular part pyrolysates the main brown coal-forming organisms were identified as monocotyledonous plants (grasses) and conifers of *Pinaceae*, *Podocarpaceae*, *Cupressaceae* and *Taxodiaceae* families, with *Araucariaceae* to the much lower extent.

Brown coal rank assessed by biomarker parameters and huminite reflectance is similar and corresponds to the middle catagenesis (the geochemical stage). In the profiles of the Lubstów, Sieniawa, Turów and Belchatów mines there is a gradient of several maturity biomarker parameters, confirmed by values of huminite reflectance.

The significant influence of water-washing on bituminous fraction composition and values of geochemical parameters has been found. Characteristic features of water-washed organic matter of low maturity and the removal of the particular compounds has been described. The ten-point scale for assessment of water washing extent has been proposed. Biomarker parameters which values are not influenced by this process have been indicated. The presence of characteristic lignin monomers in the extracts enabled to prove the occurrence of biodegradation of brown coal macromolecule, and higher resistance of xylithic than detritic brown coals due to the presence of diterpenoids in wood, which substances show fungicidal properties.



## Organische Geochemie von der Braunkohle aus gewählten Lagerstätten Polens

### Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet Ergebnisse der komplexen Forschungen über den geochemischen Charakter der weichen Braunkohle. Der Forschungsziel war, den Charakter des primären biogenen Stoffes zu bestimmen, dessen Einfluss auf die Braunkohleeigenschaften zu bewerten und die Wechselbeziehungen zwischen dem in verschiedenerlei Sedimentierungsumgebungen und in den Torfmoorzonen abgelagerten Stoff zu untersuchen. Man beobachtete die in der organischen Materie eintretenden Umwandlungen, den sich verändernden Verkohlungsgrad und untersuchte die differenzierte Distribution von den in der bituminösen Fraktion und in den Pyrolysaten der makromolekularen Materie der Braunkohle erscheinenden Biomarkern.

Für Braunkohle aus den Braunkohlerevierern zu Konin, Turoszów, Belchatów und im Lebuser Land wurden folgende Untersuchungen durchgeführt: die Gefügezusammensetzung, allgemeine Charakteristik deren organischen Materie mit Hilfe der Rock-Eval-Methode, die Reflexionsvermögensmessung von Huminit, die Solvent-Extraktion der bituminösen Fraktion, deren Gruppenzusammensetzung mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie (PLC) abgeschätzt wurde. Die Zusammensetzung der abgesonderten Fraktionen wurde mittels der Gaschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie Gaschromatographie (GC-MS) und die Zusammensetzung der makromolekularen Fraktionen der Braunkohle wurde mittels der blitzartigen Pyrolyse gekoppelt mit Gaschromatographie und Massenspektrometrie (Py/GC-MS) bestimmt.

Bei der Analyse der Braunkohle wurden einige Dutzend der, auf Biomarkern beruhenden geochemischen Indikatoren getestet. Man beurteilte ihre Anwendungsmöglichkeiten, indem man die Werte der Indikatoren angegeben hat, die die wichtigsten geochemischen Daten zu erreichen erlaubten. Es wurde eine ganze Reihe von neuen geochemischen Indikatoren angeboten, die auf den gewählten, in bituminöser und makromolekularer Fraktion der Braunkohle vorkommenden aliphatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und polaren Verbindungen beruhen würden. Diese Indikatoren können auch bei den Untersuchungen von anderen Formen der organischen Materie mit niedrigerem Umwandlungsgrad Anwendung finden.

Die auf Grund der Biomarkerindikatorenwerte gewonnenen Ergebnisse samt der mikropetrographischen Daten und der mit Hilfe der Rock-Eval-Analyse gewonnenen Daten ermöglichten, den Veränderlichkeitsgrad der Braunkohle aus untersuchten Revieren, deren Ursprung, die Differenzierung des kohlebildenden Stoffes, die Typen von Depositionsumgebungen, den Umwandlungsgrad und die Einwirkung von sekundären Prozessen zu beurteilen. Man beurteilte den Einfluss des Lithotyps und des Gelatinierungsgrades auf den geochemischen Charakter der Braunkohle, auf die Distribution von einzelnen Gruppen der chemischen Verbindungen und auf die Werte von geochemischen Indikatoren, indem man solche Indikatoren unterschied, welche für den Einfluss besonders anfällig sind.

Es wurden die wichtigsten Depositionsumgebungen des biogenen Stoffes von der Braunkohle erkannt. Auf Grund der Biomarkerdistribution in Extrakten (Diterpenoide, pentazyklische Triterpene, Fettsäuren) und der Zusammensetzung des Pyrolysates von makromolekularen Fraktion wurden als wichtigste kohlebildende Organismen die einkeimblättrigen Kräuter und Nadelbäume von den Familien: *Pinaceae*, *Podocarpaceae*, *Cupressaceae*, *Taxodiaceae* und im geringeren Maße *Araucariaceae* unterschieden.

Der auf Grund der geochemischen Indikatoren und des Reflexionsvermögens von Huminit geschätzte Umwandlungsgrad der polnischen Braunkohle ist ähnlich und entspricht dem mittleren Intervall der Diagenese (geochemisches Stadium). Im Profil der Lagerstätten zu Lubstów, Sieniawa, Turów und Bełchatów wird eine Veränderlichkeit von einigen zehn Indikatoren des Umwandlungsgrades beobachtet, die mit der Veränderlichkeit des Reflexionsvermögenswertes von Huminit bestätigt wurde.

Es wurde festgestellt, dass die Wassererosion auf die Zusammensetzung der bituminösen Fraktion von der Braunkohle und auf die Werte von geochemischen Indikatoren einen großen Einfluss hat. Man bezeichnete charakteristische Merkmale von der niedrigumgewandelten organischen Materie, die dem Erosionsprozess ausgesetzt worden ist. Man stellte fest, dass die einzelnen Verbindungsgruppen mit der Progression des Prozesses immer seltener auftreten und auf dem Grund wurde eine zehngradige Wassererosionsskala entwickelt. Es wurden solche geochemische Indikatoren hervorgehoben, deren Werte nur in geringstem Ausmaß erosionsanfällig sind. Da in den Extrakten charakteristische Monomeren auftraten, hat man die Biodegradation von der Makromoleküle der Lignine nachgewiesen und dabei festgestellt, dass die Xylitkohle viel beständiger als die Detritkohle ist, wofür die im Holz erscheinenden Diterpenoiden mit pilztötenden Eigenschaften verantwortlich sind.

Fotografia na okładce  
**Agata Ptak**

Redaktor  
**Barbara Todos-Burny**

Redaktor techniczny  
**Małgorzata Pleśniar**

Korektor  
**Lidia Szumigala**

Copyright © 2007  
by Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISSN 0208-6336**  
**ISBN 978-83-226-1622-2**

Wydawca  
**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego**  
**ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice**  
[www.wydawnictwo.us.edu.pl](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)  
e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

---

Wydanie I. Nakład: 200 + 50 egz. Ark. druk. 20,0 + wklejki.  
Ark. wyd. 25,0. Przekazano do łamania w listopadzie 2006 r.  
Podpisano do druku w lutym 2007 r. Papier offset. kl. III, 80 g  
Cena 42 zł

---

Czerny Marian. Firma Prywatna GREG  
Zakład Poligraficzny  
ul. Wrocławska 10, 44-100 Gliwice

Monika Fabiańska

**Geochemia organiczna węgla brunatnych wybranych złóż Polski**

**Wykaz poprawek naniesionych przez Autorkę po wydrukowaniu książki**

Strona	Wiersz		Jest	Powinno być
	od góry	od dołu		
42		18	nie znalazło	nie znalazło
42		3	-4-metylo-steranu	-4-metylosteranu
64	5		typu III	kerogenu typu III
102	15		tego złoża	w próbkach
129		16	występują	występuje
154	15		Dystrybucję monomodalną o krótkich łańcuchach	Dystrybucję monomodalną zdominowaną przez związki o krótkich łańcuchach
174	16/17		były charakterystyczne dla niskich stężeń ekstraktów	występowały w niskich stężeniach w ekstraktach
176		10	$C_{22}$	$n-C_{22}$
199	4		głównie nieobecne	zasadniczo nieobecne
244	2		sinapyłowego	sinapyłowego
247	podpis do rys. 7.5	3	semifuzynu i fuzynu	semifuzynitu i fuzynitu

Cena 42 zł

ISSN 0208-6336  
ISBN 978-83-226-1622-2