

## Związki aryloizoprenoidowe jako wskaźniki charakteru środowiska sedymentacji

### Aryl isoprenoids as indicators of the nature of the sedimentation environment

Wojciech Bieliń

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Niniejsza praca miała na celu identyfikację związków z grupy arylowych izoprenoidów, w tym wyższych homologów, a także identyfikację siarki elementarnej. Na tej podstawie określono: środowisko sedymentacji materii organicznej, występowanie fotycznej strefy anoksycznej, a także szacunkowo okres jej trwania. W tym celu zostało wytypowanych 18 próbek ekstraktów bituminów pochodzących z warstw krośnieńskich i menilitowych. Materiał do badań pochodził z obrębu południowej części jednostki śląskiej, z południowego skrzydła fałdu Gorlic. Próbkę zostały poddane analizie GC-MS. Pod kątem identyfikacji wyższych aryloizoprenoidów, takich jak: diarylowe izoprenoidy  $C_{33}$  i  $C_{40}$  czy izorenieratan, zastosowano analizę GC-MS w trybie MS-MS, podwójną jonizację, co pozwoliło z dużym prawdopodobieństwem określić dane związki. Zidentyfikowano aryloizoprenoidy (krótko- i średniołańcuchowe), wyższe diarylowe izoprenoidy, izorenieratan oraz siarkę elementarną. Obliczono wskaźnik aryloizoprenoidowy AIR. Zbadano próbki z warstw krośnieńskich i z warstw menilitowych pod kątem: charakteru środowiska sedymentacji, w tym fotycznej strefy anoksycznej (PZA), działalności bakteryjnej podczas sedymentacji materii organicznej oraz pochodzenia materii organicznej. Dla większości badanych próbek z warstw krośnieńskich stwierdzono obecność niektórych homologów trimetylowych aryloizoprenoidów. Ustalono, że charakter środowiska sedymentacji był zmienny. W większości próbek z warstw menilitowych stwierdzono obecność trimetylowych aryloizoprenoidów w pełnym zakresie homologów, co pozwoliło obliczyć wskaźnik aryloizoprenoidowy (AIR). Określono, że dla większości tych próbek warunki środowiska sedymentacji były silnie redukcyjne oraz występowała długotrwała fotyczna strefa anoksyczna. Próbki 7 i 14 wykazują cechy subtlenowego środowiska sedymentacji. Wskazano na udział bakterii (w tym *Chlorobiaceae*) w procesach sedymentacji materii organicznej. Udowodniono (obecność oleananu, duża procentowa zawartość steranu  $C_{29}$  oraz obecność retenu) wysoki udział materiału lądowego (typu roślin okrytonasiennych – *Angiospermae* oraz drzew iglastych). Opracowano metodykę identyfikacji: diarylowych izoprenoidów, izorenieratanu, beta-karotenu oraz siarki elementarnej.

**Słowa kluczowe:** aryloizoprenoidy, izorenieratan, siarka elementarna, środowisko sedymentacji, fotyczna strefa anoksyczna.

**ABSTRACT:** This work aimed to identify compounds from the group of aryl isoprenoids, including higher homologues, as well as to identify elemental sulfur. On this basis, the environment of sedimentation of organic matter, the occurrence of the photic anoxic zone were determined. 18 bitumen extracts from samples from the Krosno and Menilite Beds were selected for this purpose. The material for the research came from the southern part of the Silesian Unit, from the southern limb of the Gorlice Fold. The samples were analyzed using GC-MS. GC-MS analysis in the MS-MS mode was used for the identification of higher aryl isoprenoids, such as: diaryl  $C_{28}$  and  $C_{40}$  isoprenoids, or isorenieratane, allowing to determine the compounds with high probability. Aryl isoprenoids (short and medium chain), higher diaryl isoprenoids, isorenieratane and elemental sulfur were identified. The aryl – isoprenoid AIR index was calculated. Samples from the Krosno Beds and from the Menilite Beds were examined for: the nature of the sedimentation environment, including photic anoxic zone (PZA), bacterial activity during the sedimentation of organic matter and the origin of organic matter. For most of the tested samples from the Krosno Beds, the presence of trimethyl aryl isoprenoids in the limited range of homologues was found. It was determined that the nature of the sedimentation environment was variable. For most of the samples from the Menilite Beds, the presence of trimethyl aryl isoprenoids was found over the full range of homologues, which allowed to calculate the aryl-isoprenoid index (AIR). It was determined that for most samples, the sedimentation environment conditions were strongly reductive and there was a persistent photic anoxic zone. Samples 7 and 14 exhibit the characteristics of a suboxic sediment environment. The participation of bacteria (including *Chlorobiaceae*) in the sedimentation of organic matter was indicated. Evidence of a high proportion of terrestrial material (*Angiospermae* and conifers) has been shown (the presence of oleanane, high percentage of  $C_{29}$  sterane and the presence of retene).

**Key words:** aryl isoprenoids, isorenieratane, elemental sulfur, depositional environment, photic anoxic zone.

Autor do korespondencji: W. Bieliń; e-mail: [wojciech.bielen@inig.pl](mailto:wojciech.bielen@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 18.03.2019 r. Zatwierdzono do druku 12.08.2019 r.

## Wprowadzenie

Arylowe izoprenoidy są pochodnymi izorenieratenu, który jest pigmentem występującym w zielonych bakteriach siarkowych (*Chlorobiaceae*). *Chlorobiaceae* przeprowadzają anoksydacyjną fotosyntezę w wodach nasyconych siarkowodorem i zarazem prześwietlonych światłem słonecznym (Brocks et al., 2005; Brocks i Schaeffer, 2008; Brocks i Summons, 2013). Koncentracja arylowych izoprenoidów odzwierciedla produktywność chlorobakterii. Produktywność ta zależy jest od stopnia i czasu pokrycia stref anoksydacyjnej z fotyczną lub też od dostępności niezbędnych substancji odżywczych (Schwark i Frimmel, 2004; Sousa Júnior et al., 2013; Bieleń et al., 2017). Ze względu na to, że dla bakterii *Chlorobiaceae* niezbędnymi do życia czynnikami są światło i siarkowódór, izorenieraten oraz jego pochodne takie jak: izorenieratan, diarylowe izoprenoidy czy arylowe izoprenoidy są bardzo dobrymi wskaźnikami warunków anoksydacyjnych w strefie fotycznej. Pomagają one także szacunkowo określić czas trwania fotycznej strefy anoksydacyjnej (PZA) (Bieleń et al., 2017).

Diarylowe izoprenoidy C<sub>33</sub> i C<sub>40</sub> są pochodnymi izorenieratenu. Związki te są składnikami produktów diagenety karotenoidów C<sub>33</sub> i C<sub>40</sub> powstałych z izorenieratenu. Obecność diarylowych karotenoidów, m.in. izorenieratenu, jest potwierdzeniem, że źródłem biologicznym krótko- i średniołańcuchowych arylowych izoprenoidów są bakterie *Chlorobiaceae* (Schwark i Frimmel, 2004). Kolejnym tego potwierdzeniem jest nieobecność beta-karotenu, również należącego do grupy karotenoidów (Grba et al., 2014). Należy zachować szczególną ostrożność w interpretacji cech środowiska sedymentacji podczas jednoczesnego występowania izoprenoidów arylowych i beta-karotenu (Koopmans et al., 1996).

Obecność arylowych izoprenoidów w zakresie C<sub>13</sub>–C<sub>31</sub> (tab. 1) jest potwierdzeniem występowania fotycznej strefy anoksydacyjnej (PZA). Arylowe izoprenoidy spełniają ważną rolę w określeniu zmian poziomu wód morskich i interpretacji warunków w czasie sedymentacji. Wiele prac (m.in.: Summons i Powell, 1987; Sun et al., 2003; Frimmel et al., 2004; Lu et al., 2004; Peng et al., 2004; Wang et al., 2011; Hu et al., 2016) zajmuje się tym tematem, potwierdzając znaczenie arylowych izoprenoidów w określaniu warunków środowiska sedymentacji materii organicznej.

Tworzenie się siarki elementarnej (S<sub>6</sub> – heksagonalna lub/i S<sub>8</sub> o strukturze oktagonoidalnej) jest skutkiem utleniania siarkowodoru (H<sub>2</sub>S) i następnie redukcji do ditlenku węgla (CO<sub>2</sub>) przez bakterie *Chlorobiaceae* w anoksydacyjnych wodach zawierających siarkowódór (Casey i Voordouw, 2007; Feng et al., 2011; Dziadzio i Matyasik, 2018).

Obecność gammaceranu w dużych ilościach względem C<sub>31</sub> homohopanu wskazuje na środowisko zasolone i jest

charakterystyczna dla głębokowodnych depozycji (Matyasik, 2011; Dziadzio i Matyasik, 2018). Z drugiej strony twierdzi się, że gammaceran jest bardziej wskaźnikiem stratyfikacji kolumny wody niż zasolenia (Damste et al., 1995).

## Metodyka badań

### Ekstrakcja bituminów (ESO)

Ekstrakcję skał prowadzono w aparatach Soxhleta mieszającą dichlorometan–metanol w stosunku objętościowym 93:7. 100 gramów próbki umieszczano w tulejach o średnicy 32 mm i wysokości 120 mm. Ekstrakcję prowadzono przez 24 godziny. Otrzymany roztwór bituminów zatężano, odparowując nadmiar rozpuszczalnika do objętości 15–20 ml, i przesączało do zważonego naczynka wagowego. Naczynka z ekstraktami po odparowaniu rozpuszczalnika ważono.

### Rozdział grupowy (SARA)

Rozdział grupowy ekstraktu bitumicznego przeprowadzono w kolumnach chromatografii cieczowej. Węglowodory nasycone nie są sorbowane przez kolumnę i opuszczają ją z n-heksanem. Frakcję tę wymywano do zważonego uprzednio naczynka, zadając na kolumnę około 20 ml n-heksanu, porcjami po około 4 ml. Po wymyciu węglowodorów nasyconych eluowano frakcję węglowodorów aromatycznych do innego oznaczonego i zważonego naczynka, używając około 15 ml mieszaniny heksan–toluen w stosunku objętościowym 1:3. Proces prowadzono aż do zaniku luminescencji kolumny przy naświetlaniu promieniami UV. Pozostałe na kolumnie żywice eluowano do osobnego, zważonego naczynka, używając 15 ml mieszaniny toluen–metanol w stosunku objętościowym 1:1, do której w końcowej fazie elucji dodano około 10 ml dichlorometanu.

### Analiza GC-MS

Analizę specyficznych biomarkerów frakcji aromatycznej oraz nasyconej przeprowadzono techniką chromatografii gazowej (GC) sprzężonej ze spektrometrią masową (MS), wykorzystując pułapkę jonową POLARIS Q wyposażoną w kolumnę RTX-5MS (30 m × 0,25 mm, grubość filmu – 0,25 μm). Jako gazu nośnego używano helu.

Stosowano poniższy program temperaturowy:

- temperatura początkowa: 60°C (izoterma – 1 min);
- narost temperatury: 4°C/min do 310°C;
- temperatura końcowa 310°C (izoterma – 15 min).

Każdorazowo dozowano 1 μl próbki rozpuszczonej w n-heksanie.

Widma mas frakcji aromatycznej i nasyconej analizowanych próbek otrzymane w trybie pełnego skanowania (TIC), w trybie wybranych jonów fragmentacyjnych (SIM) oraz

w trybie podwójnej fragmentacji (MS/MS) poddawano obróbce komputerowej, wybierając do identyfikacji m/z konkretnych klas biomarkerów (arylowe izoprenoidy: m/z = 133, m/z = 134, diarylowe karotenoidy: m/z = 133, m/z = 134, m/z = 237, m/z = 440, m/z = 448, m/z = 538, m/z = 546, siarka: m/z = 256, m/z = 192, m/z = 160). W interpretacji geochemicznej węglowodorów frakcji aromatycznej i nasyconej wykorzystano ze wskaźników opartych na łańcuchowych izoprenoidach i arylowych izoprenoidach.

**Obszar badań**

Materiał do badań pochodził z obrębu południowej części jednostki śląskiej (Szymakowska, 1979), z południowego skrzydła fałdu Gorlic. Od południa kontaktuje się on z nasunięciem płaszczowiny magurskiej (rys. 1). Wszystkie przebadane próbki pochodzą z profilu warstw menilitowych i krośnieńskich odsłaniającego się w korycie rzeki Sękówka na odcinku pomiędzy Gorlicami a Sękową.

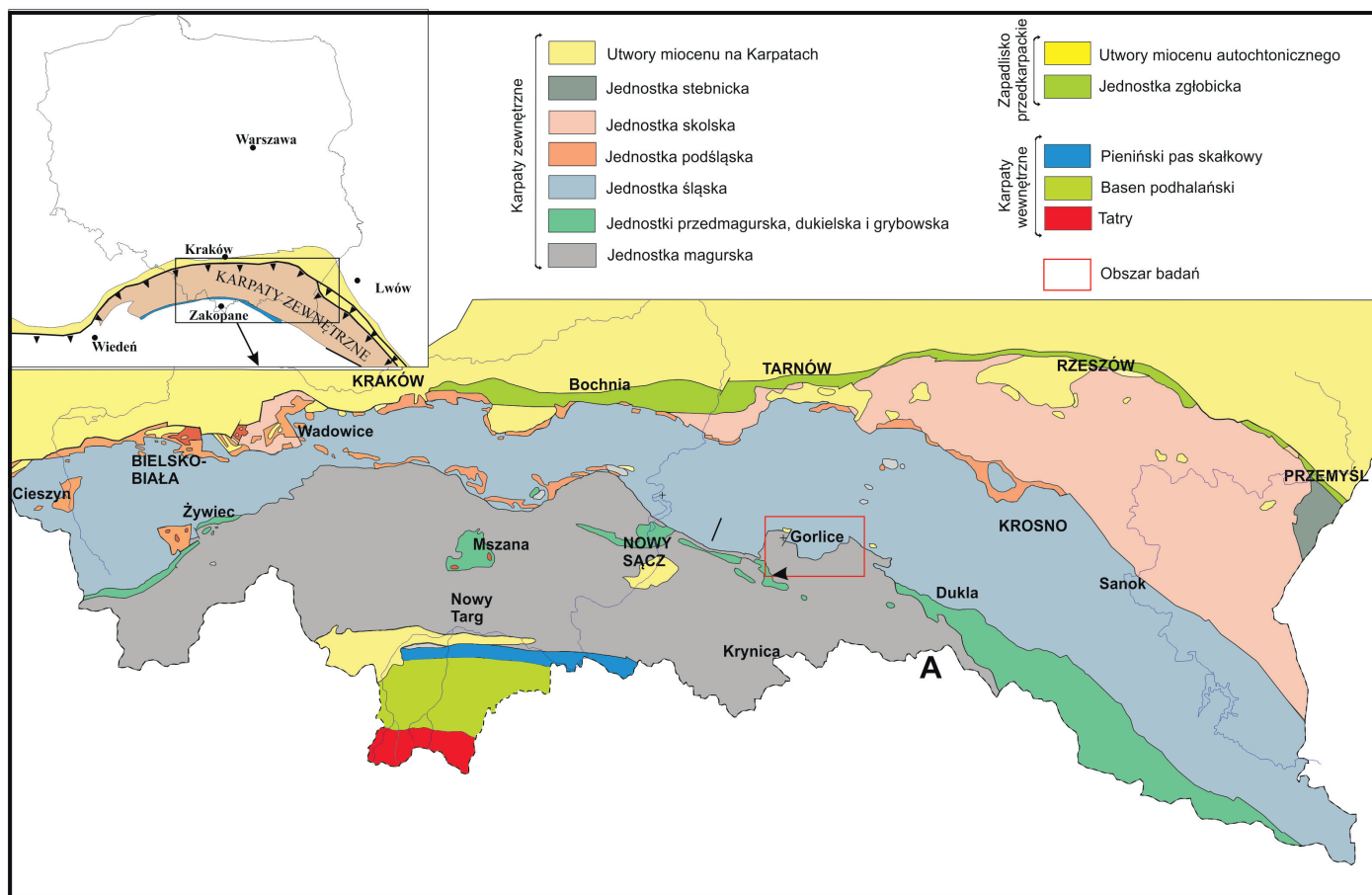
Profil, z którego pochodzą badane próbki, składa się z dwóch wydzieleni litostratygraficznych. Rozpoczyna się od warstw menilitowych o rzeczywistej miąższości 150 metrów, kontaktujących

się z łupkami zielonymi eocenu. Następnie przechodzi w warstwy krośnieńskie o rzeczywistej miąższości 1450 metrów (rys. 2, Dziadzio et al., 2016). Profil kończy się w górnych warstwach krośnieńskich, ograniczonych nasunięciem jednostki magurskiej (informacje uzyskane od Piotra Dziadzio i Arkadiusza Drozda).

**Identyfikacja arylowych izoprenoidów i siarki elementarnej**

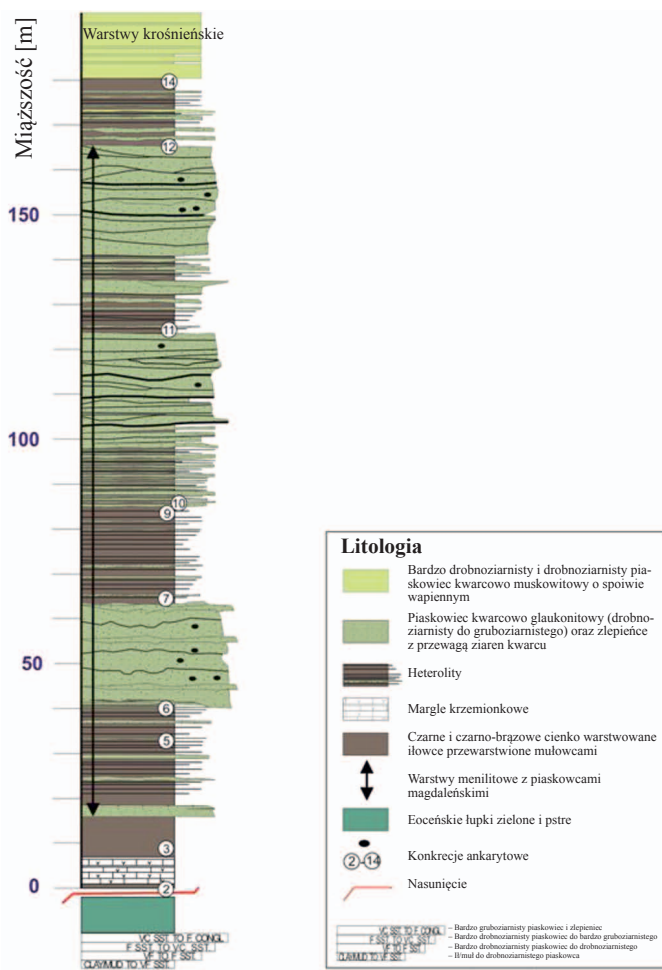
Do badań pod kątem arylowych izoprenoidów i siarki elementarnej wybrano 8 próbek ekstraktów bituminów ze skał, które pochodziły z warstw krośnieńskich, oraz 10 próbek z warstw menilitów oligoceńskich z polskich Karpat. Ostatecznie analizie GC-MS poddano 7 próbek z warstw krośnieńskich (próbka Krosno-5 była bardzo uboga w ekstrahowalną substancję organiczną). Pod kątem identyfikacji wyższych arylowych izoprenoidów, takich jak: diarylowe izoprenoidy C<sub>33</sub> i C<sub>40</sub> czy izorenieratan, zastosowano analizę GC-MS w trybie MS-MS, co z dużym prawdopodobieństwem pozwoliło zidentyfikować dane związki.

Siarka została zidentyfikowana poprzez porównanie widma mas badanej próbki z widmem wzorcowym.



Rys. 1. Mapa lokalizacji obszaru badań na tle Karpat zewnętrznych (Jankowski i Probulski, 2011)

Fig. 1. Map of Polish Outer Carpathians with the location of the area of interest (Jankowski and Probulski, 2011)



Rys. 2. Profil sedymentologiczny warstw menilitów (rejon Gorlic) (Dziazio et al., 2016)

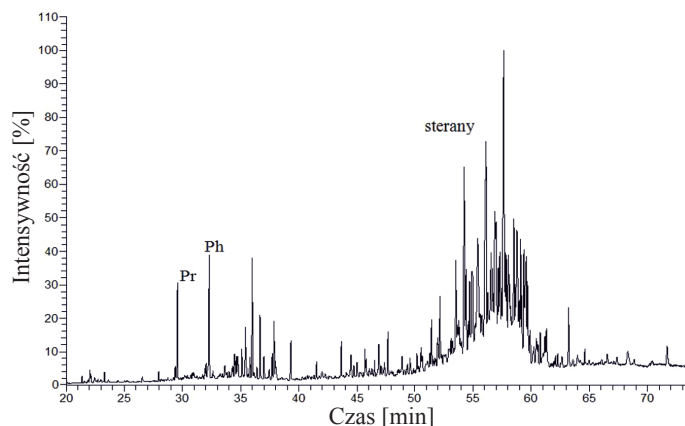
Fig. 2. Sedimentological profile of Menilite Beds (Dziazio et al., 2016)

### Warstwy krośnieńskie

Próbki z warstw krośnieńskich są mocno zdegradowane, o czym świadczą chromatogramy frakcji nasyconej (piki przistanu i fitanu górują nad n-alkanami, w tym wyraźnie nad odpowiednimi n-alkanami: n-C<sub>17</sub> i n-C<sub>18</sub>, rys. 3).

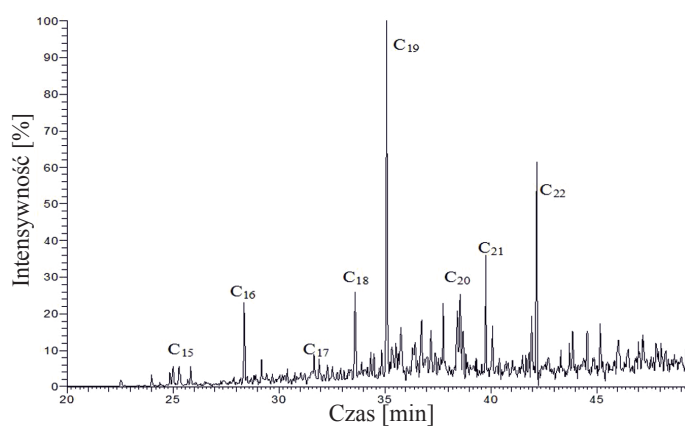
Na rysunku 4 przedstawiono chromatogram trimetylowych arylowych izoprenoidów (m/z = 133, m/z = 134) w zakresie od C<sub>13</sub> do C<sub>22</sub>. Najczęstszym przypadkiem wśród badanych próbek była obecność trimetylowych arylowych izoprenoidów w ograniczonym zakresie homologów. Tylko w próbkach Krosno-2 i Krosno-3 arylowe izoprenoidy występowały w całym zakresie, umożliwiając tym samym wyliczenie wskaźnika AIR (*aryl isoprenoid ratio* = (C<sub>13</sub> + C<sub>14</sub> + C<sub>15</sub> + C<sub>16</sub> + C<sub>17</sub>) / (C<sub>18</sub> + C<sub>19</sub> + C<sub>20</sub> + C<sub>21</sub> + C<sub>22</sub>)) (Schwark i Frimmel, 2004).

Wartości wskaźnika AIR dla tych próbek podano w tabeli 1, w której znajdują się też wartości wskaźnika Pr/Ph (pristan/fitan) dla wszystkich 7 próbek. Wartości wskaźnika Pr/Ph dla próbek Krosno-2 i -3 (poniżej 1) świadczą o redukcyjnym środowisku sedymentacji materii organicznej, co również jest



Rys. 3. Skład węglowodorów frakcji nasyconej wydzielonej z ekstraktu bitumicznego – próbka Krosno-2

Fig. 3. Distribution of hydrocarbons in the saturated fraction of the bitumen extract – the Krosno-2 sample



Rys. 4. Skład arylowych izoprenoidów w zakresie C<sub>13</sub> do C<sub>22</sub> we frakcji aromatycznej wydzielonej z ekstraktu bitumicznego – próbka Krosno-2

Fig. 4. Distribution of aryl isoprenoids (C<sub>13</sub>–C<sub>22</sub> range) in the aromatic fraction of the bitumen extract – the Krosno-2 sample

potwierdzone przez obecność trimetyloarylowych izoprenoidów, a także izomerów C<sub>33</sub> diarylowego izoprenoidu: 2 izomerów C<sub>33</sub>H<sub>52</sub> oraz 2 izomerów C<sub>33</sub>H<sub>44</sub>. We wspomnianych próbkach (Krosno-2 i -3) zidentyfikowano również 2 izomery diarylowego izoprenoidu C<sub>40</sub>H<sub>58</sub> (w próbce Krosno-3 znajduje się 1 izomer) oraz izoreneratan C<sub>40</sub>H<sub>66</sub> (rys. 5). Również w obu próbkach została zidentyfikowana siarka elementarna, oktagonalna S<sub>8</sub>, występująca w dużych ilościach. Obecność wyższych diarylowych izoprenoidów (C<sub>33</sub> i C<sub>40</sub>), a zwłaszcza izoreneratanu oraz siarki świadczą o stratyfikacji kolumny wody oraz silnie redukcyjnych warunkach środowiska sedymentacji osadu (Feng et al., 2011). Wartości wskaźnika AIR dla tych próbek wskazują na długotrwałą fotyczną strefę anoksyczną (tab. 1).

Wartość wskaźnika Pr/Ph dla próbki Krosno-4 wskazuje na redukcyjne środowisko sedymentacji. Zaobserwowano brak związków (lub śladowe ilości nielicznych związków) z grupy trimetyloarylowych izoprenoidów, jak również brak związków

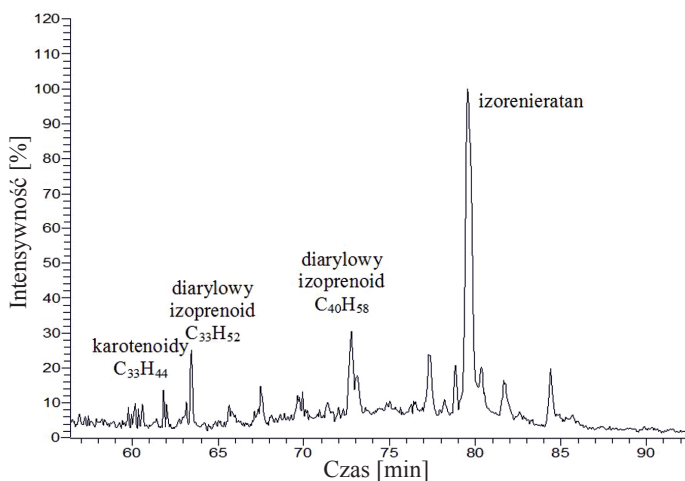


**Tabela 1.** Wskaźniki środowiska sedymentacji dla warstw krośnieńskich

**Table 1.** Indicators of the sedimentation environment for the Krosno Beds

| Próbka   | Pr/Ph | AIR  |
|----------|-------|------|
| Krosno-2 | 0,69  | 0,16 |
| Krosno-3 | 0,51  | 0,66 |
| Krosno-4 | 0,71  | n.o. |
| Krosno-6 | 1,21  | n.o. |
| Krosno-7 | 1,50  | n.o. |
| Krosno-8 | 1,32  | n.o. |
| Krosno-9 | 1,45  | n.o. |

n.o. – nie obliczono ze względu na brak lub śladowe ilości krótko- i średniołańcuchowych arylowych izoprenoidów



**Rys. 5.** Skład diarylowych izoprenoidów we frakcji aromatycznej – próbka Krosno-2

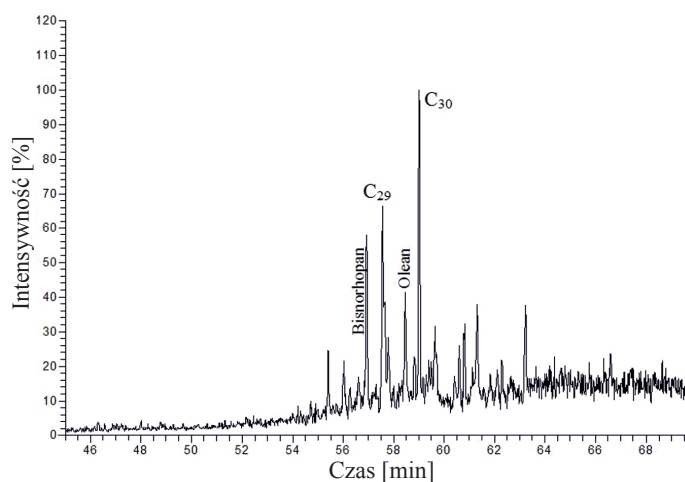
**Fig. 5.** Distribution of diaryl isoprenoids in the aromatic fraction – the Krosno-2 sample

z grupy diarylowych izoprenoidów  $C_{33}H_{52}$  i  $C_{33}H_{44}$ , śladowe ilości jednego z dwóch izomerów diarylowego izoprenoidu  $C_{40}H_{58}$  oraz śladowe ilości izorenieratanu. Wszystkie powyższe obserwacje oraz występowanie siarki  $S_8$  w małej ilości wskazują na słabo redukcyjne środowisko i okresową fotyczną strefę anoksyczną.

W pozostałych próbkach (Krosno-6, -7, -8 oraz -9) wartości wskaźnika Pr/Ph świadczą o słabo tlenowym / subtlenowym charakterze środowiska sedymentacji materii organicznej, co też potwierdza brak lub znikome ilości trimetyloarylowych izoprenoidów. Diarylowe izoprenoidy również nie występują w tych próbkach. Wszystko to świadczy o subtlenowych warunkach środowiska sedymentacji. Na tym tle wyróżnia się nieco próbka Krosno-9, która w swoim składzie, choć w niewielkiej ilości, to jednak zawiera większość związków z grupy trimetyloarylowych izoprenoidów (głównie średniołańcuchowe homologi), co może świadczyć o okresowej fotycznej

strefie anoksycznej. W próbkach Krosno-6, -7, -8 oraz -9 zidentyfikowano siarkę elementarną (w dużych ilościach), a także bisnorhapan, co jest wynikiem działalności bakterii podczas depozycji osadów. Obecność siarki we wszystkich próbkach warstw krośnieńskich może być tłumaczona efektem procesów redukcji siarczanów w środowisku wód brakicznych (Dziadzio i Matyasik, 2018). W żadnej z próbek z warstw krośnieńskich nie stwierdzono obecności beta-karotanu, co potwierdza pochodzenie arylowych izoprenoidów od bakterii *Chlorobiaceae* (Koopmans et al., 1996).

We wszystkich próbkach odnotowano występowanie oleanu, a także dużą względną zawartość procentową steranu  $C_{29}$  (izomer R) pośród steranów  $C_{27}$ ,  $C_{28}$  i  $C_{29}$  (rys. 6), co dowodzi wysokiego udziału materiału lądowego (olean wskazuje na rośliny okrytonasienne), (Matyasik, 2011).



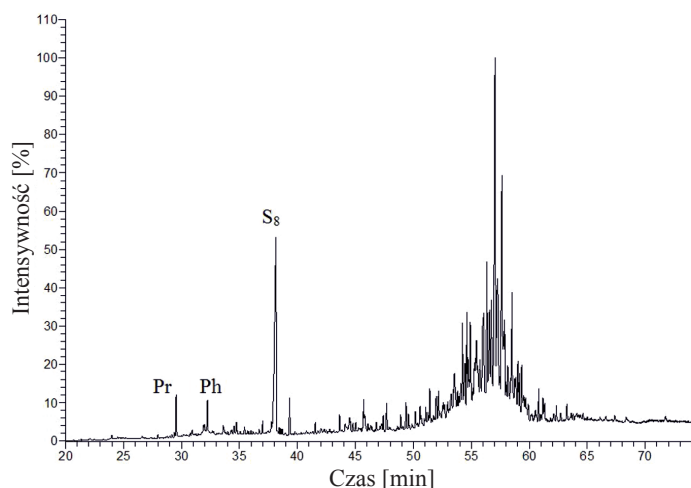
**Rys. 6.** Skład hopenów ( $m/z = 191$ ) we frakcji nasyconej – próbka Krosno-4

**Fig. 6.** Distribution of hopanes ( $m/z = 191$ ) in the saturated fraction – the Krosno-4 sample

We frakcji aromatycznej we wszystkich próbkach zaobserwowano obecność retenu w zmiennych ilościach. Jego najwyższą zawartość stwierdzono w próbkach Krosno-2, -3 i -4. Obecność retenu w próbkach świadczy o znacznym udziale materiału lądowego (wyższe rośliny – drzewa iglaste). Jest to dodatkowym dowodem na udział lądowych roślin w materiale źródłowym.

### Warstwy menilitowe wieku oligoceńskiego

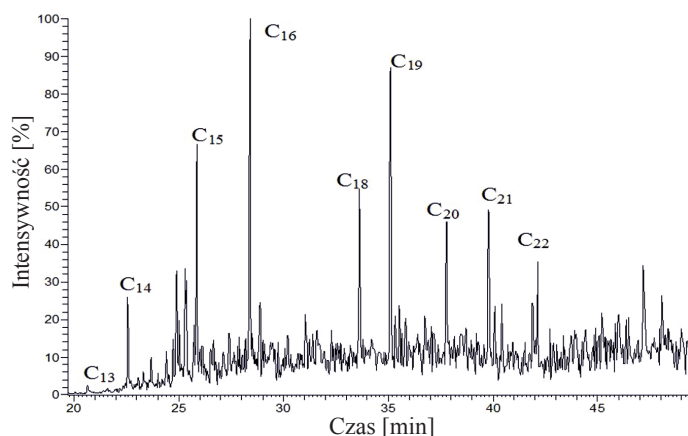
Próbki menilitów oligoceńskich podobnie jak te z warstw krośnieńskich są mocno zdegradowane, o czym świadczą chromatogramy frakcji nasyconej (piki pristanu i fitanu górują nad n-alkanami, w tym wyraźnie nad odpowiednimi n-alkanami: n- $C_{17}$  i n- $C_{18}$ , rys. 7).



Rys. 7. Skład węglowodorów frakcji nasyconej wydzielonej z ekstraktu bitumicznego – próbka Menility-7

Fig. 7. Distribution of hydrocarbons in the saturated fraction of the bitumen extract – the Menility-7 sample

Na rysunku 8 znajduje się chromatogram przedstawiający trimetylowe aryłowe izoprenoidy ( $m/z = 133$ ,  $m/z = 134$ ) w zakresie od  $C_{13}$  do  $C_{22}$ . Najczęstszym przypadkiem wśród badanych próbek była obecność trimetylowych aryłowych izoprenoidów w pełnym zakresie homologów, co odróżnia je od próbek z warstw krośnieńskich. Tylko w próbkach Menility-2, -7 i -11 aryłowe izoprenoidy występowały w ograniczonym zakresie (brak krótkołańcuchowych homologów od  $C_{13}$  do  $C_{17}$ ), uniemożliwiając tym samym wyliczenie wskaźnika AIR (*aryl isoprenoid ratio* =  $(C_{13} + C_{14} + C_{15} + C_{16} + C_{17}) / (C_{18} + C_{19} + C_{20} + C_{21} + C_{22})$ ) (Schwark i Frimmel, 2004).



Rys. 8. Skład aryłowych izoprenoidów w zakresie  $C_{13}$  do  $C_{22}$  we frakcji aromatycznej wydzielonej z ekstraktu bitumicznego – próbka Menility-3

Fig. 8. Distribution of aryl isoprenoids ( $C_{13}$ – $C_{22}$  range) in the aromatic fraction of the bitumen extract – the Menility-3 sample

Wartości wskaźnika AIR dla tych próbek oraz wartości wskaźnika Pr/Ph (pristan/fitan) znajdują się w tabeli 2. Wartości wskaźnika Pr/Ph poniżej 1 (dla większości próbek – z wyjątkiem

Menility-7 i -14) wskazują na redukcyjne środowisko sedymentacji materii organicznej. W przypadku próbek Menility-2, -3, -5, -6, -11 i -12 jest to również potwierdzone obecnością trimetyloarylowych izoprenoidów, a także 2 izomerów diarylowego izoprenoidu  $C_{33}H_{52}$ . Izomery  $C_{33}H_{44}$  nie występowały w zdecydowanej większości badanych próbek. Zidentyfikowano również jeden z izomerów diarylowego izoprenoidu  $C_{40}H_{58}$ . Natomiast obecność izorenieratanu  $C_{40}H_{66}$  (potwierdza on, że źródłem biologicznym krótko- i średniołańcuchowych aryłowych izoprenoidów są bakterie *Chlorobiaceae* (Schwark i Frimmel, 2004)) została stwierdzona we wszystkich próbkach z wyjątkiem Menility-9 i -10. W żadnej z próbek nie odnotowano obecności beta-karotenu, co potwierdza pochodzenie aryłowych izoprenoidów od bakterii *Chlorobiaceae*. Wartości wskaźnika AIR (tab. 2) dla próbek Menility-2, -3, -5, -6, -11 i -12 sugerują długotrwałą fotyczną strefę anoksydacyjną (rys. 9). We wszystkich próbkach została zidentyfikowana siarka elementarna, oktaogonalna  $S_8$ . Występuje ona w dużych ilościach. Obecność wyższych diarylowych izoprenoidów ( $C_{33}$  i  $C_{40}$ ), a zwłaszcza izorenieratanu oraz siarki wskazuje na silnie redukcyjne warunki środowiska sedymentacji osadu dla próbek Menility-2, -3, -5, -6, -11 i -12 (Feng et al., 2011).

Natomiast w próbkach Menility-9 i -10 nie występują wyższe diaryłowe izoprenoidy ( $C_{33}$  i  $C_{40}$ ) oraz izorenieratan, dlatego należy z ostrożnością podchodzić w tym przypadku do wyciągania jednoznacznych wniosków.

Tabela 2. Wskaźniki środowiska sedymentacji dla warstw menilitytowych

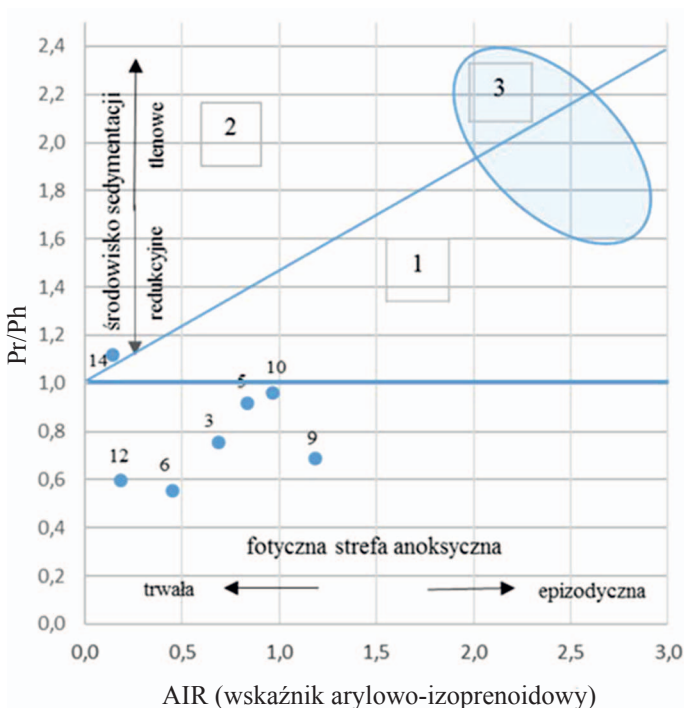
Table 2. Indicators of the sedimentation environment for the Menilite Beds

| Próbka      | Pr/Ph | AIR  |
|-------------|-------|------|
| Menility-2  | 0,25  | n.o. |
| Menility-3  | 0,75  | 0,69 |
| Menility-5  | 0,92  | 0,83 |
| Menility-6  | 0,56  | 0,45 |
| Menility-7  | 1,21  | n.o. |
| Menility-9  | 0,69  | 1,18 |
| Menility-10 | 0,96  | 0,97 |
| Menility-11 | 0,52  | n.o. |
| Menility-12 | 0,60  | 0,18 |
| Menility-14 | 1,12  | 0,15 |

n.o. – nie obliczono ze względu na brak lub śladowe ilości krótko- i średniołańcuchowych aryłowych izoprenoidów

Wartości wskaźników Pr/Ph dla próbek Menility-7 i -14 wynoszą powyżej 1 i sugerują słabo tlenowe warunki środowiska sedymentacji materii organicznej. W próbce Menility-7 występują w składzie trimetyloaryłowe izoprenoidy, ale tylko w zakresie  $C_{18}$ – $C_{22}$ . Stwierdzono brak wyższych diarylowych

izoprenoidów i beta-karotanu. Zidentyfikowano w niewielkiej ilości izorienieratan. Biorąc pod uwagę wszystkie aspekty, próbka Menility-7 wykazuje cechy środowiska subtlenowego z możliwością występowania krótkotrwałej fotycznej strefy anoksydacyjnej. Próbka Menility-14 charakteryzuje się obecnością: trimetyloarylowych izoprenoidów (krótko- i średniołańcuchowych), diarylowych izoprenoidów i izorienieratanu oraz brakiem beta-karotanu. Wynika z tego, że próbka Menility-14 wykazuje cechy środowiska subtlenowego z możliwością występowania względnie dłuższych okresów fotycznej strefy anoksydacyjnej w porównaniu do próbki Menility-7.



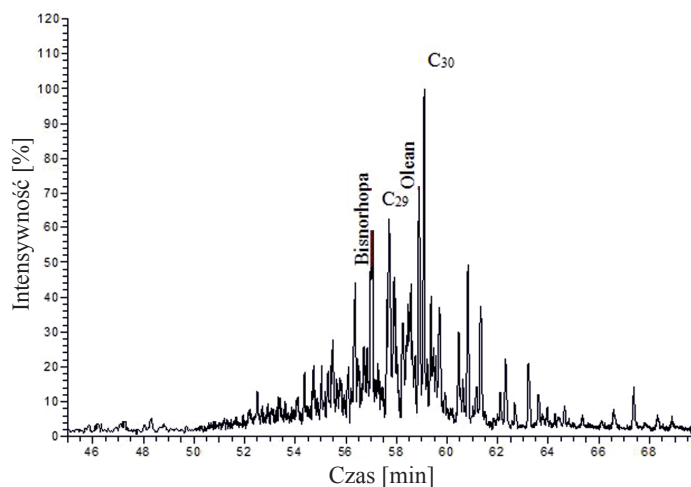
**Rys. 9.** Zależność pomiędzy wskaźnikami AIR i Pr/Ph (zmodyfikowany za: Schwark i Frimmel, 2004)  
**Fig. 9.** Correlation of the AIR and Pr/Ph indicators (modified after Schwark and Frimmel, 2004)

Na rysunku 9 znajduje się diagram z trzema strefami różniącymi się poziomem wód w basenie i typem osadu. Obszar 1 to materia deponowana w przejściowej strefie poziomu morza. Obszar 2 reprezentuje materię organiczną, której deponycja nastąpiła podczas wysokiego stanu wód morskich przy maksimum zalewu. Obszar 3 (znajduje się w górnym prawym rogu diagramu) gromadzi próbki mieszane, deponowane w aerobowych warunkach podczas niskiego poziomu wód morskich i intensywnej wentylacji wód szelfowych (Schwark i Frimmel, 2004; Bieliń et al., 2017). Opierając się na wynikach zamieszczonych na rysunku 9, stwierdza się, że próbki Menility-3, -5, -6, -12 i -14 wykazują, iż materia organiczna była deponowana w środowisku o długotrwałej fotycznej strefie anoksydacyjnej. Obecność izorienieratanu

w próbkach potwierdza występowanie takich warunków w okresach długotrwałych.

We wszystkich próbkach menilitowych (wyjątek stanowią próbki Menility-2 i -14) występuje bisnorhopan (rys. 10), co jest skutkiem działalności bakteryjnej podczas depozycji osadów. We wszystkich próbkach stwierdzono obecność oleaanu (rys. 10), wskazuje on na rośliny okrytonasienne. Pośród steranów zauważalna jest względnie duża procentowa zawartość steranu C<sub>29</sub> (izomer R), co stanowi dowód na wysoki udział materiału lądowego.

We frakcji aromatycznej także we wszystkich próbkach zaobserwowano obecność retenu, potwierdzającą znaczny udział materii pochodzenia lądowego (wyższe rośliny – drzewa iglaste).



**Rys. 10.** Skład hopanów (m/z = 191) we frakcji nasyconej – próbka Menility-9  
**Fig. 10.** Distribution of hopanes (m/z = 191) in the saturated fraction – the Menilite-9 sample

**Podsumowanie**

**Warstwy krośnieńskie**

W większości badanych próbek odnotowano obecność trimetylowych arylowych izoprenoidów w ograniczonym zakresie homologów.

W próbkach Krosno-2 i -3 stwierdzono silnie redukcyjny charakter środowiska sedymentacji (obecność wyższych diarylowych izoprenoidów (C<sub>33</sub> i C<sub>40</sub>), a zwłaszcza izorienieratanu i siarki) oraz długotrwałą fotyczną strefę anoksydacyjną (Schwark i Frimmel, 2004).

Ustalono, że próbka Krosno-4 charakteryzuje się słabo redukcyjnym środowiskiem sedymentacji materii organicznej i okresową fotyczną strefą anoksydacyjną (Schwark i Frimmel, 2004). Próbka Krosno-5 była bardzo uboga w ekstrahowalną substancję organiczną.



W próbkach: Krosno-6, -7, -8 oraz -9 stwierdzono subtelne warunki środowiska sedymentacji. Na tym tle wyróżnia się nieco próbka Krosno-9, wskazująca na prawdopodobieństwo występowania okresowej fotycznej strefy anoksycznej.

W żadnej z próbek z warstw krośnieńskich nie odnotowano obecności beta-karotanu, co jeszcze bardziej potwierdza pochodzenie arylowych izoprenoidów od bakterii *Chlorobiaceae*.

### **Menility oligoceńskie**

W zdecydowanej większości badanych próbek stwierdzono obecność trimetylowych arylowych izoprenoidów w pełnym zakresie homologów, co pozwoliło obliczyć wskaźnik aryloizoprenoidowy (AIR).

W przypadku próbek Menility-2, -3, -5, -6, -11 i -12 stwierdzono silnie redukcyjne warunki środowiska sedymentacji oraz długotrwałą fotyczną strefę anoksyczną.

Próbki Menility-7 i -14 wykazują cechy subtelne środowiska sedymentacji, z możliwością krótkotrwałej fotycznej strefy anoksycznej (próbka Menility-7) oraz względnie dłuższej fotycznej strefy anoksycznej (próbka Menility-14).

W przypadku próbek Menility-9 i -10 trudno o jednoznaczne wnioski uściślające charakter środowiska sedymentacji ze względu na niewystępowanie związków potwierdzających biologiczne pochodzenie krótko- i średniołańcuchowych arylowych izoprenoidów. Ustalono, że aryłowe izoprenoidy w pozostałych próbkach z menilitów oligoceńskich pochodzą od bakterii *Chlorobiaceae* (obecność izorenieratanu, brak beta-karotanu).

Po konsultacji ustnej z Piotrem Dziadzio stwierdzono, że w przypadku próbek Menility-2, -3, -5 i -6 występowały ustabilizowane warunki depozycji i niewielka głębokość wód. Próbka Menility-7 znajduje się w strefie pogłębiania brzegu morza (krótkotrwała fotyczna strefa anoksyczna) i występowania powierzchni zalewu morskiego. Dla próbek Menility-9 i -10 obserwuje się dużą dynamikę sedymentacyjną w strefie podstawy falowania, co jest związane z wkraczaniem utworów deltowych do basenu sedymentacyjnego.

W przypadkach równoczesnej obecności  $C_{33}$  diarylowych izoprenoidów i izorenieratanu oraz siarki (w dużych ilościach) należy brać pod uwagę możliwość występowania wód euksylicznych (El-Shafeiy et al., 2014).

Substancja organiczna występująca w przebadanych warstwach krośnieńskich, jak i menilitach oligoceńskich jest w dużym stopniu pochodzenia lądowego (obecność oleananu, duża procentowa zawartość steranu  $C_{29}$ , obecność retenu), a jej depozycji towarzyszyły procesy degradacji (w tym bakteryjnej – obecność bisnorhopanu – środowisko redukcyjne (Matyasik, 2011), obecność arylowych izoprenoidów)).

Opracowano metodykę identyfikacji: diarylowych izoprenoidów, izorenieratanu, beta-karotanu oraz siarki elementarnej.

Określono typ środowiska sedymentacji materii organicznej, a także uszczegółowiono charakter fotycznej strefy anoksycznej oraz wskazano na udział bakterii (w tym *Chlorobiaceae*) w procesach sedymentacji. Poza tym wskazano dowody na wysoki udział materiału lądowego (typ roślin okrytonasiennych – *Angiospermae* oraz drzew iglastych).

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Związki aryloizoprenoidowe oraz siarka elementarna jako wskaźniki charakteru środowiska sedymentacji* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0049/SG/2018, nr archiwalny: DK-4100-18/2018.

### **Literatura**

- Bieleń W., Matyasik I., Janiga M., 2017. Aryłowe izoprenoidy jako wyznaczniki stref anoksycznych kolumny wody. *Nafta-Gaz*, 11: 857–363. DOI: 10.18668/NG.2017.11.05.
- Brocks J.J., Love G.D., Summons R.E., Knoll A.H., Logan G.A., Bowden S.A., 2005. Biomarker evidence for green and purple sulphur bacteria in a stratified Paleoproterozoic sea. *Nature*, 437: 866–870. DOI: 10.1038/nature04068.
- Brocks J.J., Schaeffer P., 2008. Okenane, A biomarker for purple sulfurbacteria (Chromatiaceae), and other new carotenoid derivatives from the 1640 Ma Barney Creek Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(5): 1396–1414. DOI:10.1016/j.gca.2007.12.006.
- Brocks J.J., Summons R.E., 2013. Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for early life. [W:] H. Holland, K. Turekian (eds.), Treatise on geochemistry: second edition. *Elsevier Ltd.*, 61–103. DOI: 10.1016/B0-08-043751-6/08127-5.
- Casey H., Voordouw G., 2007. Oil field souring control by nitrate-reducing *Sulfurospirillum* spp. that outcompete sulfate-reducing bacteria for organic electron donors. *Appl. Environ. Microbiol.*, 73(8): 2644–2652. DOI: 10.1128/AEM.02332-06.
- Damste J.S.S., Kenig F., Koopmans M.P., Köster J., Schouten S., Hades J.M., Leeuw J.W., 1995. Evidence for gammacerane as an indicator of water column stratification. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(9): 1895–1900. DOI:10.1016/0016-7037(95)00073-9.
- Dziadzio P.S., Matyasik I., 2018. Środowisko sedymentacji i korelacja geochemiczna dolnooligocześskich utworów z obrębu jednostek dukielskiej i grybowskiej. *Nafta-Gaz*, 6: 423–434. DOI: 10.18668/NG.2018.06.02.
- Dziadzio P.S., Matyasik I., Garecka M., Szydło A., 2016. Lower Oligocene Menilite Beds, Polish Outer Carpathians: supposed deep-sea flysch locally reinterpreted as shelfal, based on new sedimentological, micropalaeontological and organic-geochemical data. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*, 213: 1–119.
- El-Shafeiy M., Birgel D., El-Kammar A., El-Barkooky A., Wagreich M., Mohamed O., Peckmann J., 2014. Palaeoecological and post depositional changes recorded in Campanian–Maastrichtian black shales, Abu Tartur plateau, Egypt. *Cretaceous Research*, 50: 38–51. DOI: 10.1016/j.cretres.2014.03.022.
- Feng Z.H., Fang W., Li Z.G., Wang X., Huo Q.L., Huang C.Y., Zhang J.H., Zeng H.S., 2011. Depositional environment of terrestrial petroleum source rocks and geochemical indicators in the Songliao Basin. *Science China Earth Sciences*, 54(9): 1304–1317. DOI: 10.1007/s11430-011-4268-0.
- Frimmel A., Oschmann W., Schwark L., 2004. Chemostratigraphy of the Posidonia Black Shale, SW Germany I. Influence of sea-level



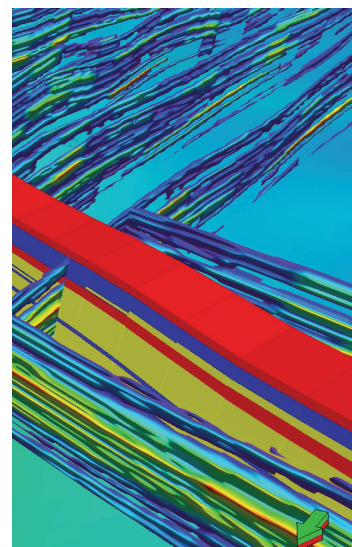
- variation on organic facies evolution. *Chemical Geology*, 206(3–4): 199–230. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.007.
- Grba N., Šajnović A., Stojanović K., Simić V., Jovančićević B., Roglić G., Erić V., 2014. Preservation of diagenetic products of  $\beta$ -carotene in sedimentary rocks from the Lopare Basin (Bosnia and Herzegovina). *Chemie der Erde*, 74: 107–123. DOI: 10.1016/j.chemer.2013.10.002.
- Hu S., Wilkes H., Horsfield B., Chen H., Li S., 2016. On the origin, mixing and alteration of crude oils in the Tarim Basin. *Organic Geochemistry*, 97: 17–34. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2016.04.005.
- Jankowski L., Probulski J., 2011. Rozwój tektoniczno-basenowy Karpat zewnętrznych na przykładzie budowy geologicznej złóż Grabownica, Strachocina i Łodyna oraz ich otoczenia. *Geologia*, 37: 555–583
- Koopmans M.P., Schouten S., Kohnen M.E.L., Damste J.S.S., 1996. Restricted utility of aryl isoprenoids as indicators for photic zone anoxia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4873–4876.
- Lu H., Sun Y.G., Peng P.A., 2004. Occurrences and implications of aryl isoprenoids detected in the crude oils from Lunnan Oilfield, Tarim Basin, NW China (in Chinese). *Geological Journal of China Universities*, 10: 283–289.
- Matyśiak I., 2011. Biomarkery w charakterystyce genetycznej systemów naftowych. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*, 177: 1–220.
- Peng P.A., Sheng G.Y., Jiang J.G., Fu J.M., Bao J.P., Yu Z.Q., 2004. Hydrocarbon compositions of soluble organic matter and characteristics of biomarkers in source rocks in a hypersaline lacustrine basin. In *Generation, Migration and Accumulation of Oils and Gases in Hypersaline Lacustrine Basin, China*. *Guangdong Science and Technology Press: Guangzhou*, 6: 139–188.
- Schwark L., Frimmel A., 2004. Chemostratigraphy of the Posidonia black shale, SW Germany II. Assessment of extent and persistence of photic-zone anoxia using aryl isoprenoid distributions. *Chemical Geology*, 206: 231–248. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2003.12.008.
- Sousa Júnior G.R., Santos A.L.S., de Lima S.G., Lopes J.A.D., Reis F.A.M., Santos Neto E.V., Chang H.K., 2013. Evidence for euphotic zone anoxia during the deposition of Aptian source rocks based on aryl isoprenoids in petroleum, Sergipe–Alagoas Basin, northeastern Brazil. *Organic Geochemistry*, 63: 94–104. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.07.009.
- Summons R.E., Powell T.G., 1987. Identification of aryl isoprenoids in source rocks and crude oils: Biological markers for the green sulphur bacteria. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(3): 557–566. DOI: 10.1016/0016-7037(87)90069-X.
- Sun Y.G., Xu S.P., Lu H., Chai P.X., 2003. Source facies of the Paleozoic petroleum systems in the Tabei uplift, Tarim Basin, NW China: implications from aryl isoprenoids in crude oils. *Organic Geochemistry*, 34: 629–634. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2011.08.012.
- Szymakowska F., 1979. Budowa geologiczna południowego skrzydła fałdu Gorlic między Gorlicami a Krygiem (Karpaty środkowe). *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*: 49(1–2): 85–103.
- Wang L., Song Z.G., Yin Q., George S.C., 2011. Paleosalinity significance of occurrence and distribution of methyltrimethyltridecyl chromans in the Upper Cretaceous Nenjiang Formation, Songliao Basin, China. *Organic Geochemistry*, 42(11): 1411–1419.



Mgr inż. Wojciech BIELEŃ  
 Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geologii i Geochemii  
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
 ul. Lubicz 25 A  
 31-503 Kraków  
 E-mail: [wojciech.bielen@inig.pl](mailto:wojciech.bielen@inig.pl)

## OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU GEOLOGII I GEOCHEMII

- petrofizyczne analizy laboratoryjne: gęstość, porowatość, parametry przestrzeni porowej, analizy przepuszczalności, analiza mikro i makro szczelinowości na płytkach cienkich i fragmentach rdzeni, petrograficzna ocena składu mineralnego, procesów diagenetycznych, analiza rozmieszczenia i geometrii przestrzeni porowej na podstawie płytek cienkich, przepływy fazowe, zwilżalność, ściśliwość;
- geochemiczne analizy laboratoryjne: ocena składu maceratowego i refleksyjności wityrnytu, piroliza Rock-Eval (oznaczenie zawartości TOC, wolnych węglowodorów, węgla rezydualnego), określenie potencjatu węglowodorowego skał macierzystych, analiza elementarna węglowodorów i kerogenu (C,H,N,S, współczynniki H/C i O/C), skład chemiczny i izotopowy gazów, badania gazu wolnego (desorbowanego) i resztkowego, badania ekstrahowalnej substancji organicznej oraz analiza składu grupowego, analiza biomarkerów GC-MS (frakcja nasycona i aromatyczna, analiza GC-FID frakcji nasyconej), korelacja rop ze skałami macierzystymi;
- modelowanie geologiczne 3D złóż i obszarów poszukiwawczych: interpretacja danych geofizyki wiertniczej (petrofizyczna, geochemiczna, geomechaniczna, szczelinowości), modelowanie strukturalne, facjalne i parametrów petrofizycznych z wykorzystaniem danych otworowych i sejsmicznych, modelowanie geomechaniczne, obliczanie zasobów na bazie modeli 3D złóż wraz z analizą niepewności;
- sedimentologia dla geologii naftowej: analizy sedimentologiczne rdzeni wiertniczych, analizy środowisk depozycyjnych facji osadowych, stratygrafia sekwencji, analizy sedimentologiczne odstępów powierzchniowych oraz ich integracja z danymi otworowymi (rdzenie, pomiary geofizyki otworowej) i sejsmicznymi, dystrybucja rozkładu facji w basenach sedimentacyjnych, predykcja występowania ciał zbiornikowych i ich orientacja przestrzenna w skali basenu sedimentacyjnego;
- modelowanie 1D/2D/3D systemów naftowych: odtwarzanie ewolucji strukturalnej, termicznej i parametrycznej basenu sedimentacyjnego w skali czasu geologicznego, rekonstrukcja czasu i przebiegu procesów generowania i ekspulsji węglowodorów, modelowanie dróg migracji węglowodorów i miejsc ich akumulacji, ocena zasobów prognostycznych, analiza niepewności, ranking obiektów poszukiwawczych;
- zintegrowana platforma: Petrel, PetroMod, Techlog, Interactive Petrophysics, ProGeo, Petrel Reservoir Geomechanics (Visage).



Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak Adres: ul. Lubicz 25 A, 31-503 Kraków  
 Telefon: 12 617 76 87 Faks: 12 430 38 85 E-mail: [grzegorz.lesniak@inig.pl](mailto:grzegorz.lesniak@inig.pl)



INSTYTUT NAFTY I GAZU  
 – Państwowy Instytut Badawczy