

Dystrybucja biomarkerów i dojrzałość termiczna materii organicznej w tonsteinie i węglu kamiennym z pokładu 385/2 z kopalni *Bogdanka* (Lubelskie Zagłębie Węglowe)

Marek R. Gola¹, Michał Karger¹, Lucjan Gazda²



M.R. Gola



M. Karger



L. Gazda

Biomarker's distribution and thermal maturity of organic matter from tonstein and bituminous coal from coal seam no. 385/2, from "Bogdanka" mine (Lublin Coal Basin). *Prz. Geol.*, 59: 777–784.

Abstract: The paper presents results of geochemical analyses of organic matter (OM) in a tonstein bed and surrounding bituminous coal from the Upper Carboniferous (Westphalian B) coal seam no. 385/2 from the Bogdanka mine, Lublin Coal Basin. In all studied samples, including those of tonstein and bituminous coal, OM was found to be very similar in composition. Distribution of hydrocarbons in investigated rocks is characterized by strong predominance with odd-number

carbon-atom of the long-chain *n*-alkanes in comparison to the even-number and high concentration of C_{29} steranes, what implies relatively high input of higher-plant OM in these samples. Minor concentration of C_{28} steranes and perylene points at presence of fungi. In all extracts, the tri- and tetracyclic diterpanes co-occur with their aromatized derivatives, what suggests presence of the tap resin species – precursors of the conifer families in the plant community. The abundance of sesquiterpanes, pentacyclic triterpanes and benzohopanes indicates a significant bacterial input, most possibly connected with bacterial activity after deposition of terrestrial OM.

The original material of tonstein was pyroclastic in origin, and deposited directly on plants living at the surface of a mire. That material hadn't had any direct influence on chemical OM transformation. The biomarker data, both for coals and tonstein, reveals that sedimentary organic matter was heated up to a temperature corresponding to the level of immature/start of oil window. On the other hand, the increase in thermal maturity value, based on distribution of the aromatic hydrocarbons in organic matter in tonstein (theoretical vitrinite values – R_c , R_{cs}) are probably due to the presence of incompletely burned organic remains (charcoals), transported to the sedimentary basin along with volcanic ashes.

Keywords: Lublin Coal Basin, tonstein, biomarkers, thermal maturity of organic matter

Biomarkery, tzw. skamieniałości molekularne (Peters & Moldowan, 1993), są to charakterystyczne związki organiczne, których obecność i ich względne stosunki ilościowe, występujące w sedimentacyjnej materii organicznej, pozwalają odpowiedzieć na wiele pytań związanych z procesem formowania się skał osadowych. Badania biomarkerów obecnych w wyekstrahowanych bituminach są doskonałym narzędziem do wyjaśnienia szeregu zagadnień geologicznych takich jak: identyfikacja typu deponowanej materii organicznej, warunków w jakich ten proces się odbywał czy też określenie stopnia przeobrażenia termicznego kerogenu (m.in.: Simoneit, 1977; Didyk i in., 1978; Huang & Meinshein, 1979; Tissot & Welte, 1984; Radke i in., 1986; van Aarsen i in., 1992; Otto & Simoneit, 2001).

Przedmiotem zainteresowania autorów niniejszej pracy jest charakterystyka molekularna oraz analiza dojrzałości termicznej materii organicznej, pochodzącej z trzech skał biogenicznych: bardzo cienkich (do kilku milimetrów) wkładki węglistej obecnych w tonsteinie, stanowiącym przerost płonny w obrębie pokładu węgla kamiennego 385/2, eksploatowanego w kopalni *Bogdanka* w Lubelskim Zagłębiu Węglowym (LZW) oraz węglach kamiennych otaczających tonstein (ze stropowego i spągowego jego kontaktu z węglem). Obok ogólnej charakterystyki składu związków organicznych obecnych w bada-

nych próbkach, skupiono się również na zbadaniu, w jakim stopniu depozycja materiału piroklastycznego miała wpływ na przeobrażenia materii organicznej zawartej w tonsteinie i otaczających go węglach.

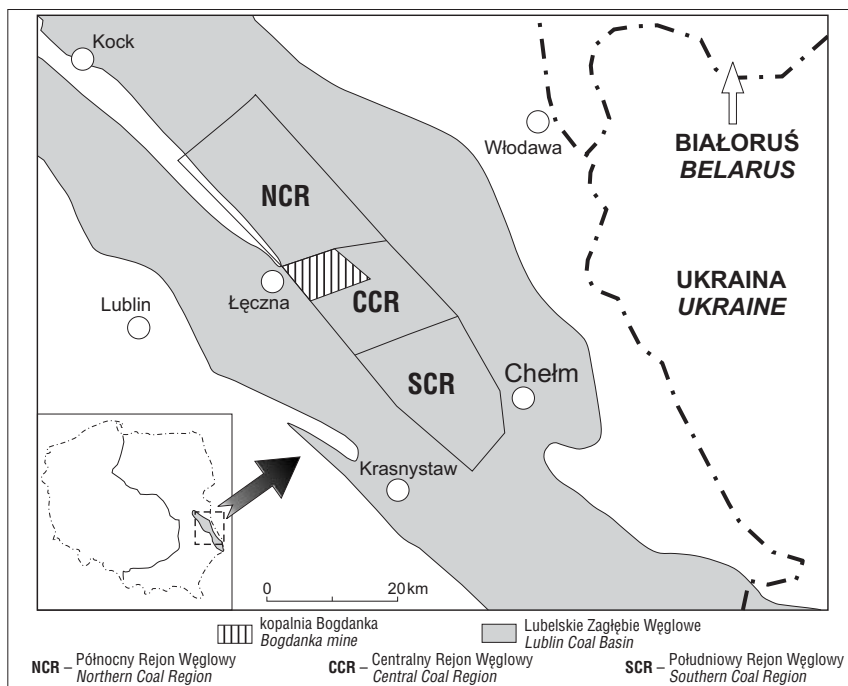
Na obecną chwilę, literatura dotycząca badań z zakresu geochemii organicznej w węglach kamiennych z LZW jest stosunkowo uboga. Na szczególną uwagę zasługują prace: Kotarby i in. (2002), Kotarby & Claytona (2003), Kotarby & Lewana (2004). Biomarkerom poświęcona jest praca Kotarby & Claytona (2003), dotycząca charakterystyki geochemicznej węgla kamiennych i ich skał otaczających z Polskich Zagłębi Węglowych, w której autorzy analizują m.in. dwie próbki z pokładu węgla kamiennego 382 z LZW. Opierając się na wynikach zawartości skamieniałości molekularnych oraz stabilnych izotopów węgla, Kotarba & Clayton (2003) wskazują na terygeniczne źródło materii organicznej w węglach z LZW. Według nich relatywnie niski stopień refleksyjności zawartego w nich wityrinitu świadczy o niewielkim zaangażowaniu termicznym materii organicznej, odpowiadającym początkowej fazie okna ropnego.

Geologia

Kopalnia Lubelski Węgiel *Bogdanka* S.A. jest zlokalizowana w Centralnym Rejonie Węglowym LZW (ryc. 1.).

¹Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrografii, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, 02-089 Warszawa, ul. Żwirki i Wigury 93; mgola@uw.edu.pl.

²Wydział Inżynierii Budowlanej i Sanitarnej, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 40, 20-618 Lublin.



Ryc. 1. Lokalizacja kopalni *Bogdanka* (wg Bieńko, 2004, nieznacznie zmodyfikowana)
 Fig. 1. The location of *Bogdanka* Mine (after Bieńko, 2004, slightly modified)

Strukturalnie kopalnia znajduje się w osiowej części synkliny Radzyń Podlaski–Bogdanka. Obecnie kopalnia eksploatuje dwa pokłady węgla kamiennego o najbardziej optymalnych parametrach złożowych, wybrane spośród kilkunastu tworzących dwie, wyraźnie wykształcone wiązki (Olszówka, 1989). Eksploatowane pokłady węgla leżą prawie poziomo – najczęściej o nachyleniu do 2° . Pokład 382 zalega na głębokości 920 m, a pokład 385/2 na głębokości 960 m (Bieńko, 2004), wśród utworów klastycznych warstw lubelskich. Warstwy lubelskie stanowią główną serię produktywną w obrębie osadów karbońskich rowu lubelskiego. Badania stratygraficzne utworów górno-karbońskich LZW zarówno na podstawie makrofauny (Musiał & Tabor, 1988), jak i mikrofauny (Soboń-Podgórska, 1988) wskazują, że w obrębie warstw lubelskich zaznacza się granica między westfalem A i B, stanowiąca jednocześnie granicę sedimentacji paralicznej (westfal A) i limnicznej (westfal B). Wyznacza ją ławica wapienia S w poziomie Dunbarella. Jest to ostatni typowy osad morski w profilu warstw lubelskich. Powyżej tego poziomu nad grubym i stałym pokładem węgla 391 stwierdzono wyraźne odmłodzenie zespołu roślinnego, co uzasadnia wyznaczenie granicy między westfalem A i B w spągu pokładu 391 i określenie wieku eksploatowanych pokładów węgla 382 i 385 jako westfal B (Migier, 1988). Osady powyżej poziomu Dunbarella, uznane za kontynentalne na podstawie nielicznie występującej fauny słodkowodnej, stanowią poziomy korelacyjne w stropach pokładów węgla 391, 389, 385 i 384. Pokłady węgla warstw lubelskich powstawały w warunkach stopniowego wypełniania i wysładzania się zbiornika sedimentacyjnego karbonu lubelskiego, z czym związany był wzrost potencjału węglotwórczego w górę profilu stratygraficznego oraz możliwość ich rozwoju we wszystkich trzech odmianach facji telmatycznej (Kmieciak & Knafel, 1988).

W obrębie węgla z pokładu 385/2 występują przerosty zwięzłej skały płonnej barwy ciemnoszarej do czarnej o strukturze afanitowej. Miąższość tej skały jest zmienna od kilku do około 20 cm. Badania Lipiarskiego i in. (1993) wykazały, że jest to tonstein zbudowany głównie z kaolinitu, stwierdzany powszechnie w różnych częściach profilu pokładu węgla 385/2 w otworach wiertniczych wykonanych w LZW. Jego rozprzestrzenienie horyzontalne w obrębie warstw lubelskich jest zdecydowanie rozleglejsze niż tonsteinów związanych z młodszymi pokładami węgla 383 i 377 (Lipiarski & Muszyński, 1997). W tonsteinie z pokładu węgla 385/2 wyróżniają się wystąpienia materii węglistej o bardzo zróżnicowanej formie i wielkości. W skrajnym przypadku są to nieregularne pokłady (soczewy?) węgla, dzielące lokalnie tonstein na ławice o różnej miąższości.

Metodyka badań

Badane próbki pobrano z 2960 m.b. chodnika nadściannowego 4/IV/385 w kopalni *Bogdanka*. W wyrobisku tym odsłania się pokład węgla kamiennego 385/2 o ogólnej miąższości 1,59 m, z przecinającą węgiel warstwą tonsteinu o grubości 11 cm. Pobrane trzy próbki reprezentowały: tonstein (Ton), warstwę węgla kamiennego o miąższości 0,54 m zalegającą nad tonsteinem (385/2-up) oraz warstwę węgla kamiennego o miąższości 0,94 m znajdującą się poniżej tonsteinu (385/2-dow) (ryc. 2).

Pobrane do badań próbki rozdrobniono w łamarcze szczękowej, a następnie utarto w moździerz agatowym. Rozdrobnione próbki umieszczono w gilzach celulozowych w aparacie Soxhleta i ekstrahowano mieszaniną dichlorometanu-metanolu (93:7), przez minimum 72 godziny. Ekstrakty rozdzielano na płytkach chromatograficznych (20 x 20 cm, Kieseler 60 F254, Merck) na trzy frakcje: alifatyczną, aromatyczną i polarną, z użyciem eluentu – n-hexanu. Frakcja alifatyczna i aromatyczna zostały poddane analizie na chromatografie gazowym połączonym ze spektrometrem masowym (GC-MS), typu Clarus 500 firmy Perkin Elmer, w Laboratorium Chemii Wód, Gleb i Skał Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Badania wykonane na kolumnie kapilarnej Elite – 5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μ m). Zastosowano nastrzyk na kolumnę w ilości 1 μ l. Gazem nośnym był hel. Temperatura linii transferowej wynosiła 300°C , natomiast temperatura źródła 200°C .

Dla frakcji alifatycznej początkowa temperatura pieca chromatograficznego wynosiła 40°C , utrzymywana była przez 1 min., a następnie podgrzano go w tempie $20^\circ\text{C}/\text{min}$ do 120°C , a następnie w tempie $3^\circ\text{C}/\text{min}$ aż do osiągnięcia temperatury końcowej 300°C . Temperatura ta była utrzymywana przez 30 min. Całkowity czas analizy wyniósł 95 minut.

Dla frakcji aromatycznej początkowa temperatura pieca wynosiła 40°C, utrzymywana była przez 2 minuty, następnie 10°C/min do 120°C i dalej 4°C/min do osiągnięcia 300°C. Temperatura końcowa była utrzymywana przez 35 minut. Całkowity czas analizy dla tej frakcji wyniósł 90 minut. Częstotliwość skanowania wynosiła 1s, skanowano masy od 40 do 600 Da.

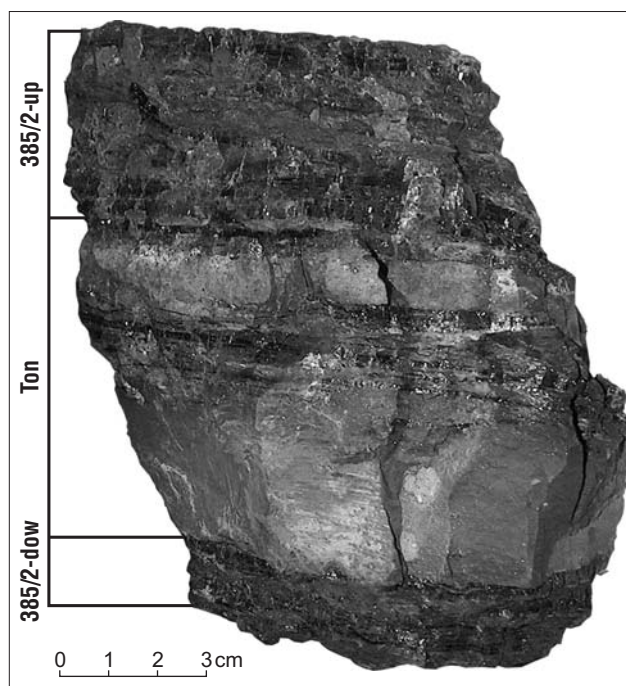
Do zbierania danych, jak i obróbki widm, użyto oprogramowania firmy Perkin Elmer – TURBO MASS 5.1. W celu identyfikacji związków organicznych posłużono się danymi z biblioteki NIST (wersja 2.0). Pomocne również były informacje zawarte w publikacjach (m.in. Philp, 1985; Peters & Moldowan, 1993). Dodatkowo w celu poprawnej identyfikacji związków z grupy WWA (wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych) wykorzystano metodę wzorca zewnętrznego, nastrzykując w tym samym czasie co frakcja aromatyczna wzorec Ultra Scientific PM-525, zawierający acenaften, fenantren, antracen, fluoren, piren, chryzen, benzo[*k*]fluoranten, benzo[*b*]fluoranten, benzo[*ghi*]perylene, benzo[*a*]piren, indeno[1,2,3-*cd*]piren oraz dibenzo[*a,h*]antracen.

Dla próbek Ton i 385/2-up, wykonano dodatkowo badania na analizatorze pirolitycznym Rock-Eval-6 model Standard, w którym oznaczono również zawartość węgla organicznego (TOC). W procesie analitycznym wykorzystano zmielone próbki skał o masach 100 mg, które były spalane w atmosferze azotu w temperaturze programowanej do 650°C o przyroście 25°C/min.

Wyniki badań geochemicznych

Próbka węgla 385/2-up zawiera 61,63% wag. węgla organicznego, natomiast w pobranym do dalszych badań geochemicznych tonsteinie wartość TOC wynosi 4,47% wag. (tab. 1). Różnice w zawartości TOC mają również odzwierciedlenie w zawartości bituminów – w węglach stanowią one powyżej 1% wag. ekstrahowanej substancji organicznej, natomiast w tonsteinie jest ich ponad 5-krotnie mniej (0,16% wag.). Bituminy we wszystkich próbkach składają się głównie z frakcji polarnej, której zawartość dochodzi do 75%. Dodatkowo koncentracja frakcji aromatycznej jest wyższa niż frakcji alifatycznej. Brak garbu (tzw. humpu) na chromatogramach jest jednym ze wskaźników niewystąpienia w analizowanych osadach procesu biodegradacji materii organicznej (m.in. Peters & Moldowan, 1993).

Dystrybucja szeregu związków organicznych takich jak *n*-alkany, triterpeny, sterany zarówno w tonsteinie, jak i w węglu kamiennym jest bardzo zbliżona do siebie. Wśród *n*-alkanów nieznacznie dominują związki średniołańcuchowe (*n*-C₂₀ – *n*-C₂₅) nad krótko- (*n*-C₁₂ – *n*-C₂₀) i długołańcuchowymi (*n*-C₂₆ – *n*-C₃₄) (ryc. 3A). Pentacykliczne triterpeny wyraźnie dominują nad związkami tricyklicznymi, obecnymi w śladowych ilościach. Wśród hopenów dominuje hopen C₂₉αβ, natomiast wśród moretanów C₂₇βα (ryc. 3B). Dystrybucja homohopenów jest również typowa dla węgla, co odzwierciedla się w wyraźnej dominacji homohopenów C₃₁ nad pozostałymi związkami z tej grupy oraz gwałtownym zubożeniu w zakresie wyższych homologów. Wśród steranów przeważa nad pozostałymi związkami o 29 atomach węgla w cząsteczce (ryc. 3C).



Ryc. 2. Fragment tonsteinu (TON) i węgla otaczającego (385/2-dow, 385/2-up)

Fig. 2. The fragment of tonstein (TON) and its coal surrounding (385/2-dow, 385/2-up)

Typ materii organicznej

Uzyskane dzięki analizie pirolitycznej wartości wskaźników: wodorowego (HI) i tlenowego (OI) znajdują się na podobnym poziomie zarówno dla próbki tonsteinu, jak i węgla (tab. 1). Wartość HI > 200 mg HC/g TOC sugeruje obecność w obydwu próbkach kerogenu typu II-III (Hunt, 1996; Kotarba i in., 2002; Jasper i in., 2009). Wyniki pirolizy są zbliżone do danych uzyskanych przez Kotarbę i in. (2002) dla węgla z pokładu 382 z LZW.

W badanych próbkach obserwuje się wyraźną dominację związków nieparzystowęglowych nad parzystowęglowymi w zakresie od *n*-C₂₅ do *n*-C₃₃ (CPI wynosi od 1,45 do 1,53; tab. 1) (ryc. 3A). Taka dystrybucja *n*-alkanów jest charakterystyczna dla materii organicznej, której źródłem były rośliny wyższe. Związane jest to z faktem, iż długołańcuchowe *n*-alkany powstają w wyniku diagenetycznego przekształcenia parzystowęglowych kwasów karboksylowych i alkoholi, obecnych w liściach i woskach kutykularnych (Tissot & Welte, 1984). Na znaczny udział roślin wyższych (telomowych) i grzybów w badanej materii organicznej wskazuje szereg biomarkerów, m.in.: wysoka koncentracja 24-etylocholestanu (od 52 do 56%) i 24-metylocholestanu (od 37 do 40%), w porównaniu z cholestanem (poniżej 10%) (ryc. 3C) (Huang & Meinschein, 1979; Moldowan i in., 1985), obecność eudesmanu (ryc. 3D) (Philp, 1985), kadalanu (ryc. 3E) (Simoneit, 1986); perylenu (Jiang i in., 2000).

Na szczególną uwagę zasługuje fakt stwierdzenia obecności w badanych próbkach związków z grupy tri- i tetracyklicznych diterpenów. Wśród nich dominuje 16β(H)-fyllokladan oraz 16β(H)-kauran (ryc. 3F). Biologicznym prekursorem tych związków są rośliny iglaste z rzędów: *Araucariaceae*, *Podocarpaceae*, *Cupressaceae* i

Tab. 1. Wyniki analiz geochemicznych
Table 1. The results of geochemical studies

Próbka Sample		385/2-up	Ton	385/2-dow
Litologia Lithology		węgiel coal	tonstein tonstein	węgiel coal
TOC [% wag] TOC [wt %]		61,63	4,47	n.a
Tmax [°C] Tmax [°C]		425	433	n.a.
HI [mg HC/g TOC] HI [mg HC/g TOC]		226	211	n.a.
OI [mg CO ₂ /g TOC] OI [mg CO ₂ /g TOC]		4	3	n.a.
EOM [%] EOM [%]		1,32	0,16	2,22
Fracje Fraction	Alifatyczna [%] Aliphatic [%]	15,00	8,00	13,00
	Aromatyczna [%] Aromatic [%]	22,00	17,00	18,00
	Polarna [%] Polar [%]	63,00	75,00	69,00
Pr/n-C ₁₇ Pr/n-C ₁₇		6,42	1,55	15,29
Ph/n-C ₁₈ Ph/n-C ₁₈		0,44	0,29	1,08
Pr/Ph Pr/Ph		17,73	12,89	22,57
CPI CPI		1,45	1,45	1,53
Sterany C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉ Steranes C ₂₇ :C ₂₈ :C ₂₉	C ₂₇ [%] C ₂₇ [%]	16,00	16,00	8,00
	C ₂₈ [%] C ₂₈ [%]	37,00	35,00	40,00
	C ₂₉ [%] C ₂₉ [%]	46,00	49,00	52,00
Diasterany/Sterany Diasteranes/Steranes		0,29	0,33	0,24
22S [%] 22S [%]		53,00	51,00	56,00
αββ [%] αββ [%]		20,00	19,00	19,00
R _{cs} [%] R _{cs} [%]		0,71	1,10	0,61
R _c [%] R _c [%]		0,93	1,06	0,77

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego; Tmax – temperatura maksymalna; HI – wskaźnik wodorowy; OI – wskaźnik tlenowy; EOM – ekstrahowalna materia organiczna; Pr/n-C₁₇ – pristan/n-heptadekan; Ph/n-C₁₈ – fitan/n-oktadekan; Pr/Ph – pristan/fitan; CPI – Carbon Preference Index = $\frac{[(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} - n-C_{33}) / (n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34})] + [(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} - n-C_{33}) / (n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32})]}{2}$; Sterany C₂₇:C₂₈:C₂₉ – względna zawartość regularnych steranów C₂₇, C₂₈, C₂₉ 5α,14α,17α(H) 20R; Diasterany/Sterany – diasterany C₂₇, C₂₈, C₂₉/regularne sterany C₂₇, C₂₈, C₂₉; 22S – 100*(17α(H),21β(H)-29-bishomohopan 22S/ 17α(H),21β(H)-29-bishomohopan 22S + 17α(H),21β(H)-29-bishomohopan 22R); αββ – 100*(5α,14β,17β(H)-stigmastan 20R i 20S/5α,14β,17β(H)-stigmastan 20R i 20S + 5α,14α,17α(H)-stigmastan 20R i 20S); R_{cs} – obliczona refleksyjność wityritu, oparta na koncentracji izomerów metyldibenzotiofenu MDBT = 0.51 + 0.073(MDR); MDR = (4-MDBT)/(1-MDBT); R_c – obliczona refleksyjność wityritu oparta na koncentracji fenantrenu (P) i izomerach metylofenantrenu MP = 0.40 + 0.60(MPI₁); MPI₁ = 1.5(2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP); n.a. – nie analizowano

TOC – total organic carbon; Tmax – maximum temperature; HI – hydrogen index; OI – oxygen index; EOM – extractable organic matter; Pr/n-C₁₇ – pristane/n-heptadecane; Ph/n-C₁₈ – phytane/n-octadecane; Pr/Ph – pristane/phytane; CPI – Carbon Preference Index = $\frac{[(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} - n-C_{33}) / (n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32} + n-C_{34})] + [(n-C_{25} + n-C_{27} + n-C_{29} + n-C_{31} - n-C_{33}) / (n-C_{24} + n-C_{26} + n-C_{28} + n-C_{30} + n-C_{32})]}{2}$; Steranes C₂₇:C₂₈:C₂₉ – relative abundances of C₂₇, C₂₈, C₂₉ regular steranes 5α,14α,17α(H)20R; Diasteranes/Steranes – diasteranes C₂₇, C₂₈, C₂₉/regular steranes C₂₇, C₂₈, C₂₉; 22S – 100*(17α(H),21β(H)-29-bishomohopane 22S/ 17α(H),21β(H)-29-bishomohopane 22S + 17α(H),21β(H)-29-bishomohopane 22R); αββ – 100*(5α,14β,17β(H)-stigmastane 20R i 20S/5α,14β,17β(H)-stigmastane 20R i 20S + 5α,14α,17α(H)-stigmastane 20R i 20S); R_{cs} – calculated vitrinite reflectance based on distribution of methylthiophene isomers MDBT = 0.51 + 0.073(MDR); MDR (methylthiophene ratio) = (4-MDBT)/(1-MDBT); R_c – calculated vitrinite reflectance based on distribution of phenantrene (P) and methylphenantrene isomers (MP) = 0.40 + 0.60(MPI₁); MPI₁ (methylphenanthrene index) = 1.5(2-MP + 3-MP)/(P + 1-MP + 9-MP); n.a. – not analysed

Taxodiaceae (Simoneit, 1977; Noble i in., 1985; van Aarsen i in., 1992; Philp, 1994; Otto i in., 1997). Obecność tri- i tetracyklicznych diterpenów stwierdzono w wielu górno-paleozoicznych węglach, jak np. karbońskich węglach z Nigerii (Disnar & Harouna, 1994), Polski (Fabińska i in., 2003) czy też permskich węglach z Brazylii (Miranda i in., 1999). Najbardziej prawdopodobnym źródłem tych związków są paleozoiczni przodkowie roślin iglastych *Voltziales* lub *Cordaitales* (Schultze & Michaelis, 1990; Philp, 1994; Rothwell i in., 1997; Rothwell i in., 2005). W każdej z badanych próbek stwierdzono obecność retenu (ryc. 3E), będącego diagenetyczną, zaromatywowaną pochodną kwasu abietynowego. Związek ten jest charakterystyczny dla żywic roślin iglastych (Otto & Simoneit, 2001), co jest zgodne z danymi pochodzącymi z analizy biomarkerów alifatycznych. Dodatkowo zaobserwowano podwyższoną koncentrację *n*-alkanu o 24 atomach węgla w cząsteczce w stosunku do sąsiadujących z nim *n*-alkanów (ryc. 3A). Otto & Simoneit (2001) zaobserwowali dominację tegoż tetra-kozanu w materiale roślinnym z rodzaju *Athrotaxis* i *Pinus*.

Warto jednak zauważyć, że szereg związków sugerujących występowanie przodków roślin iglastych może mieć również inną genezę. Philp (1994) wskazuje, że związki o budowie pimaranu i kauranu mogą pochodzić również od paprotników i mchów. Badania Wen i in. (2000) udowodniły, że źródłem retenu może być także fitoplankton.

Niewielka dominacja *n*-alkanów średniołańcuchowych, nad krótko- i długołańcuchowymi może mieć związek z charakterem materii organicznej obecnej w osadzie. Nott i in. (2000) zaobserwowali relację pomiędzy podwyższoną koncentracją związków średniołańcuchowych, a roślinnością budującą torfowiska ombrotroficzne, m.in. mszaków z rodziny torfowcowatych. Jednak w tym przypadku obecna byłaby wyraźna dominacja *n*-alkanów nieparzystowęgłowych (szczególnie trikozanu i pentakozanu) nad sąsiadującymi związkami parzystowęgłowymi (Nott i in., 2000). Biorąc pod uwagę niski stopień przeobrażenia termicznego kerogenu (dane poniżej) wydaje się, iż procesy diagenetyczne nie mogły znacząco wpłynąć na zmianę pierwotnej dystrybucji *n*-alkanów.

Podwyższoną koncentrację związków średniołańcuchowych oraz nieco niższą krótkołańcuchowych należy raczej wiązać z obecnością materiału bakteryjnego obecnego w pierwotnej biomacie tworzącej ówczesne torfowisko. Potwierdzeniem tego jest brak dominacji *n*-alkanów długołańcuchowych, które prawdopodobnie uległy bakteryjnej degradacji w czasie akumulacji materii organicznej (Peters & Moldowan, 1993). Na znaczny udział materii mikrobialnej wskazuje również szereg biomarkerów, m.in.: obecność seskwiterpenów (głównie drimanu i homodrimanu) (Philp, 1985), hopanów (Ourisson i in., 1979) oraz benzohopanów (Hussler i in., 1984).

Warunki depozycji materii organicznej

Wysoka koncentracja pristanu w porównaniu z sąsiadującym z nim *n*-alkanem w próbkach węgla ($Pr/n-C_{17} > 6$; tab. 1) wskazuje na depozycję materii organicznej w środowisku typowo bagiennym (Didyk i in., 1978; Volkman & Maxwell, 1986) (ryc. 4). W tonsteinie, niska wartość parametru $Pr/n-C_{17}=1,54$ (tab. 1) jest prawdopodobnie związana

z nieco większym udziałem materiału mikrobialnego w pierwotnej biomacie organicznej, będącej źródłem dla heptadekanu (Didyk i in., 1978; Peters & Moldowan, 1993). Niższa w tym przypadku koncentracja pristanu jest związana z mniejszym udziałem organizmów fotosyntetycznych, będących głównym źródłem tego związku (Mello & Maxwell, 1991).

W badanych utworach brak jest związków typowych dla materiału algowego, m.in. wysokiej koncentracji długołańcuchowych tricyklicznych triterpenów, wysokiej koncentracji steranu C_{27} czy obecności steranu C_{30} . Wskazuje to na typowo lądowe środowisko depozycyjne o niskim stopniu wilgotności, niesprzyjające rozwojowi słodkowodnej roślinności. Niski stosunek parametru Diasterany/Sterany od 0,24 do 0,33 (tab. 1) sugeruje depozycję materii organicznej w środowisku ubogim w minerały ilaste, które są katalizatorami reakcji przemian steroli w diastereny i diasterany (Sieskind i in., 1979). Wysoka wartość wskaźnika Diasterany/Sterany jest charakterystyczna dla skał klastycznych, zasobnych w minerały ilaste, natomiast niska dla skał węglanowych (Peters & Moldowan, 1993). Van Kaam-Peters i in. (1998) wskazują jednak, iż wzrost koncentracji diasteranów nie jest bezpośrednio związany z zawartością minerałów ilastych, lecz jest wprost proporcjonalny do wartości ilorazu stosunku minerałów ilastych i węgla organicznego.

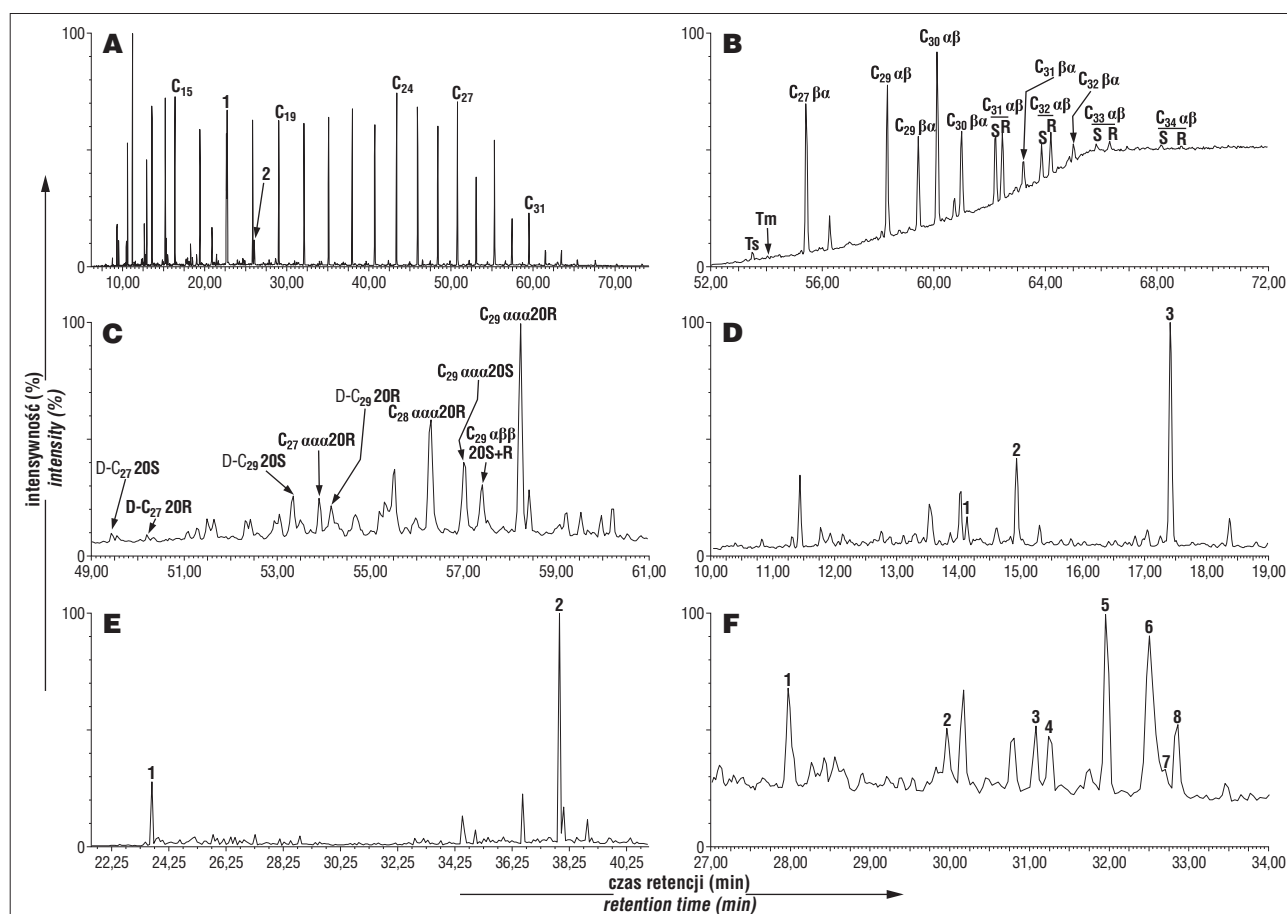
Obliczona wartość parametru Pr/Ph dla węgla jest bardzo wysoka i wynosi od 17,73 (385/2-up) do 22,57 (385/2-dow) (tab. 1). W próbce tonsteinu, w której koncentracja fitanu jest nieco wyższa, wskaźnik Pr/Ph wynosi 12,89. Uzyskane wartości są charakterystyczne dla materii organicznej deponowanej w środowisku utleniającym (Didyk i in., 1978; Hughes i in., 1995).

Dojrzałość materii organicznej

Do obliczenia stopnia dojrzałości termicznej kerogenu wykorzystano dwa parametry oparte na związkach pochodzących z frakcji alifatycznej – 22S i $\alpha\beta\beta$ oraz dwa z frakcji aromatycznej – R_c i R_{cs} .

Parametr 22S obliczono na podstawie dystrybucji bis-homohopanów (22S/22S+22R), natomiast $\alpha\beta\beta$ na podstawie koncentracji izomerów steranu C_{29} ($\alpha\beta\beta$ 20R i S/ $\alpha\beta\beta$ 20R i S+ $\alpha\alpha\alpha$ 20R i S) (Seifert & Moldowan, 1980; Peters & Moldowan, 1993). Wartość parametru 22S zmienia się od 51% do 56%, natomiast $\alpha\beta\beta$ od 19% do 20% (tab. 1). Wysokość obydwu parametrów odpowiada refleksyjności wityrynytu nieco poniżej 0,6% (Peters & Moldowan, 1993), tym samym wskazując, iż badane osady znajdują się na końcowym etapie procesów mikrobialnych/początkowym etapie okna ropnego. Wartości te są nieznacznie niższe w porównaniu z refleksyjnością wityrynytu (telokolinitu) obliczoną dla węgla kamiennego z pokładu 382 z kopalni *Bogdanka*, gdzie Kotarba & Clayton (2003) uzyskali wartości 0,66–0,68%.

Analiza dystrybucji związków aromatycznych – metylodibenzotiofenów, fenantrenu i metylofenantrenów – dowodzi zróżnicowania wartości refleksyjności wityrynytu. Tak zwana obliczona refleksyjność wityrynytu – R_{cs} , do której wykorzystano dystrybucję metylodibenzotiofenów, wynosi 0,61% dla węgla z próbki 385/2-dow i 0,71% z próbki 385/2-up (tab. 1). Natomiast znacznie wyższe war-



Ryc. 3. Chromatogramy masowe z próbki tonsteinu. **A** – całkowity chromatogram jonowy (TIC), frakcja alifatyczna, 1 – pristan, 2 – fitan, C_{15} , C_{19} ... – *n*-alkany C_{15} , C_{19} itd.; **B** – dystrybucja triterpenów pentacyklicznych (m/z 191), Ts – $C_{27}18\alpha(H),22,29,30$ -trisorneohopane, Tm – $C_{27}17\alpha(H),22,29,30$ -trisorhopane, $C_{30}\alpha\beta$ – $C_{30}17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopane itd., $C_{27}\beta\alpha$ – $C_{27}17\beta(H),21\alpha(H)$ -moretane itd.; **C** – dystrybucja steranów (m/z 217), D- $C_{27}20S$ – diasteran $C_{27}20S$ itd., $C_{27}aaa20R$ – steran $C_{27}aaa$ 20R itd.; **D** – dystrybucja seskwiterpenów (m/z 123), 1 – eudesman, 2 – driman, 3 – homodriman; **E** – dystrybucja kadalanu i retenu (m/z 183+ m/z 219), 1 – kadalane, 2 – retene; **F** – dystrybucja diterpenów tri- i tetracyklicznych, 1 – 19-norisopimarane, 2 – norpimarane, 3 – ent-beyerane, 4 – isopimarane, 5 – 16 β (H)phyllokladane, 6 – 16 β (H)kaurane, 7 – 16 α (H)phyllokladane, 8 – 16 α (H)kaurane

Fig. 3. Mass chromatograms of the tonstein sample. **A** – total ion chromatogram (TIC), aliphatic fraction, 1 – pristane, 2 – phytane, C_{15} , C_{19} ... – *n*-alkane C_{15} , C_{19} etc.; **B** – distribution pentacyclic triterpenes (m/z 191), Ts – $C_{27}18\alpha(H),22,29,30$ -trisorneohopane, Tm – $C_{27}17\alpha(H),22,29,30$ -trisorhopane, $C_{30}\alpha\beta$ – $C_{30}17\alpha(H),21\beta(H)$ -hopane etc., $C_{27}\beta\alpha$ – $C_{27}17\beta(H),21\alpha(H)$ -moretane etc.; **C** – distribution of steranes (m/z 217), D- $C_{27}20S$ – diasterane $C_{27}20S$ etc., $C_{27}aaa20R$ – sterane $C_{27}aaa$ 20R etc.; **D** – distribution of sesquiterpenes (m/z 123), 1 – eudesmane, 2 – drimane, 3 – homodrimane; **E** – distribution of kadalane and retene (m/z 183+ m/z 219), 1 – kadalene, 2 – retene; **F** – distribution of tri- and tetracyclic diterpenes, 1 – 19-norisopimarane, 2 – norpimarane, 3 – ent-beyerane, 4 – isopimarane, 5 – 16 β (H)phyllokladane, 6 – 16 β (H)kaurane, 7 – 16 α (H)phyllokladane, 8 – 16 α (H)kaurane

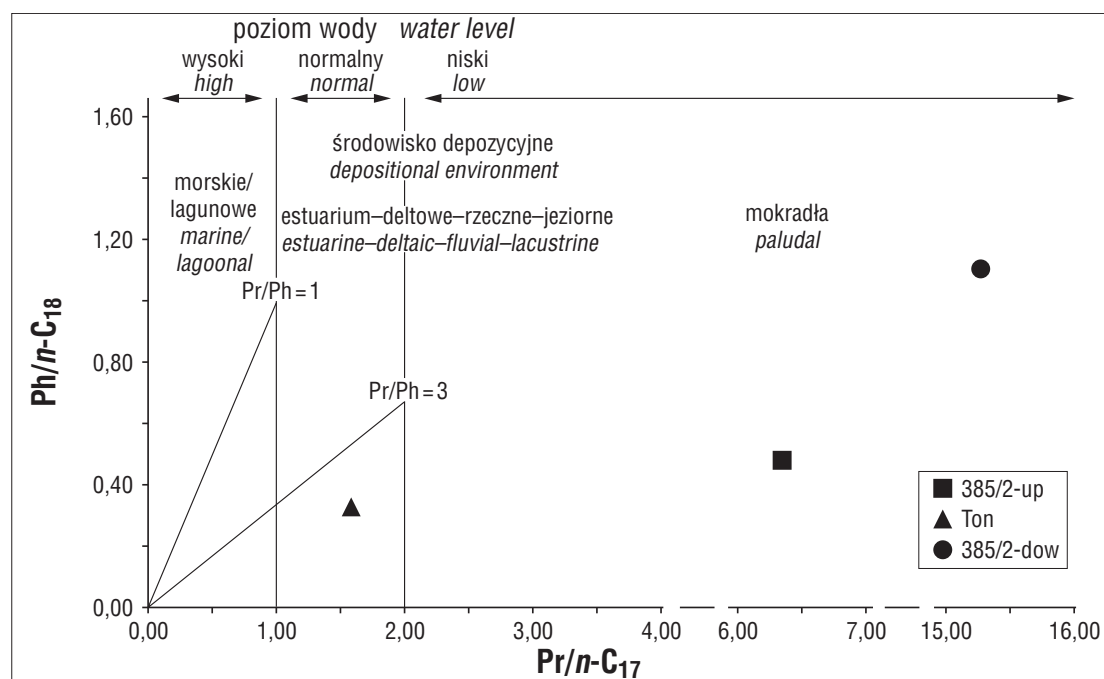
tości tego parametru obliczono dla bituminów obecnych w samym tonsteinie – 1,10%. Podobnie wysokie wartości refleksyjności wityrnytu stwierdzono w tonsteinie przy wykorzystaniu koncentracji fenantrenu i jego metylowych pochodnych, gdzie obliczona refleksyjność wityrnytu wynosi 1,06% R_c . Wartość $T_{max} = 433$ °C dla próbki tonsteinu sugeruje, podobnie jak dla wskazań parametrów opartych na dystrybucji frakcji alifatycznej, niski stopień zaawansowania diagenetycznego materii organicznej.

Trudno na obecnym etapie badań stwierdzić, dlaczego w przypadku tonsteinu obliczone wartości parametrów dojrzałości są odmienne dla frakcji alifatycznej i aromatycznej. Jednym z potencjalnych wyjaśnień może być obecność redeponowanej materii organicznej w tonsteinie. Prawdopodobnie popiół wulkaniczny transportował do basenu sedymentacyjnego fragmenty nie do końca przepalonych szczątków organicznych, których skład molekularny nie uległ całkowitemu zatarciu. Przesłanką ku temu, iż

w środowisku otaczającym basen depozycyjny mogły występować naturalne pożary zbiorowisk roślinnych, jest obecność podwyższonych koncentracji wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, np. koronenu, którego zawartość w tonsteinie jest kilkakrotnie wyższa od koncentracji tego związku w otaczających węglach.

Wnioski

1. Skład molekularny materii organicznej zarówno w tonsteinie, jak i w otaczającym go węglu kamiennym jest bardzo podobny. Stwierdzono obecność związków organicznych typowych dla węgla tworzących się w środowisku bagiennym, powstałych w wyniku przeobrażeń roślin wyższych (telomowych) i grzybów, którym towarzyszyła materia mikrobialna (jej obecność jest związana z pierwotną dostawą do basenu depozycyjnego lub z bakteryjną degradacją osadzonej już materii organicznej).



Ryc. 4. Diagram $Pr/n-C_{17}$ vs. $Ph/n-C_{18}$. (wg Schefflera, 2004, zmodyfikowane)

Fig. 4. The $Pr/n-C_{17}$ vs. $Ph/n-C_{18}$ diagram (after Scheffler, 2004, modified)

2. Stwierdzono obecność tri- i tetracyklicznych diterpenów oraz ich aromatycznych pochodnych. Źródłem tych związków są prawdopodobnie rośliny żywicujące, przodkowie roślin iglastych.

3. Materia organiczna zarówno w tonsteinie, jak i w otaczających go węglach znajduje się na podobnym etapie przeobrażenia – koniec procesów mikrobialnych/początek okna ropnego. Parametry biomarkerowe wskazują na dojrzałość odpowiadającą około 0,6% refleksyjności wityrinitu. Pierwotny materiał piroklastyczny tonsteinu nie miał bezpośredniego wpływu na stopień przeobrażenia związków organicznych w zespołach roślinnych, stanowiących materiał wyjściowy, z którego utworzyły się otaczające węgle. Zaobserwowano różnice w wartościach wskaźników przeobrażenia termicznego materii organicznej w tonsteinie, opartych na dystrybucji frakcji alifatycznej i aromatycznej. Mają one prawdopodobnie związek z obecnością w tonsteinie fragmentów nie do końca przepalonych materii organicznej. Szczątki te powstawały w wyniku pożarów zbiorowisk roślinnych i były transportowane wraz z materiałem piroklastycznym do basenu depozycyjnego.

Autorzy pragną serdecznie podziękować pracownikom Kopalni Lubelski Węgiel *Bogdanka* S.A. za opróbowanie i przekazanie materiałów do badań. Specjalne podziękowania autorzy składają Krystynie Skorek za wykonanie analiz GC-MS. Badania były finansowane z grantu BW 1797/13 Instytutu Geochemii, Mineralogii i Petrologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Literatura

VAN AARSEN B.G.K., HESSELS J.K.C., ABBINK O.A. & DE LEEUW J.W. 1992 – The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from resinous polymeric cadinene in crude oil from southeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (3): 1231–1246.

BIEŃKO W. 2004 – Lubelski Węgiel *Bogdanka* S.A. – process engineering of the coal preparation plant. *Inżynieria Mineralna*, July–December: 45–49.

DIDYK B.M., SIMONEIT B.R.T., BRASSEL S.C. & EGLINTON G. 1978 – Organic geochemical indicators of paleoenvironmental conditions of sedimentation. *Nature*, 272 (5650): 216–222.

DISNAR J.R. & HAROUNA M. 1994 – Biological origin of tetracyclic diterpanes, n-alkanes and other biomarkers in Lower Carboniferous Gondwana coals (Niger). *Organic Geochemistry*, 21(2): 143–152.

FABIAŃSKA M., BZOWSKA G., MATUSZEWSKA A., RACKA M. & SKRĘT U. 2003 – Gas Chromatography-Mass Spectrometry in geochemical investigation of organic matter of the Grodziec Beds (Upper Carboniferous), Upper Silesian Coal Basin, Poland. *Chemie der Erde (Geochemistry)*, 63 (1): 63–91.

HUANG W.-Y. & MEINSCHEN W.G. 1979 – Steroles as source indicators of organic materials in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40 (3): 323–330.

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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (17): 3581–3598.

HUNT J.M. 1996 – *Petroleum geochemistry and geology*. 2nd Edition, W.H. Freeman Company, New York: 1–743.

HUSSLER G., CONNAN J. & ALBRECHT P. 1984 – Novel families of tetra- and hexacyclic aromatic hopanoids predominant in carbonate rocks and oils. *Organic Geochemistry*, 15 (6): 39–49.

JASPER K., KROSS B.M., FLAJS G., HARTKOPF-FRÖDER C. & LITTKER R. 2009 – Characteristic of type III kerogen in coal-bearing strata from the Pennsylvanian (Upper Carboniferous) in the Ruhr Basin, Western Germany: Comparison of coals, dispersed organic matter, kerogen concentrates and coal-mineral mixtures. *International Journal of Coal Geology*, 80 (1): 1–19.

JIANG C., ALEXANDER R., KAGI R.I. & MURRAY A.P. 2000 – Origin of perylene in ancient sediments and its geological significance. *Organic Geochemistry*, 31(12): 1545–1559.

VAN KAAM-PETERS, KÖSTER J., VAN DER GAAST S.J., DEKKER M., DE LEEUW J.W. & SINNINGHE DAMSTÉJ.S. 1998 – The effect of clay minerals on diasterane/sterane ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62 (17): 2923–2929.

KMIECIK H. & KNAPFEL S. 1988 – Karbon Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *Geneza węgla*. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 72: 160–167.

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. *International Journal of Coal Geology*, 184 (1–2): 11–35.

- KOTARBA M.J. & CLAYTON J.L. 2003 – A stable carbon isotope and biological marker study of Polish bituminous coals and carbonaceous shales. *International Journal of Coal Geology*, 55 (2–4): 73–94.
- KOTARBA M.J. & LEWAN M.D. 2004 – Characterizing thermogenic coalbed gas from Polish coals of different ranks by hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry*, 35 (5): 615–646.
- LIPIARSKI I. & MUSZYŃSKI M. 1997 – Tonsteins from the Westphalian B from the Lublin Coal Basin (Poland). *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 157: 267–273.
- LIPIARSKI I., MUSZYŃSKI M. & STOLECKI J. 1993 – Tonstein from the coal seam no. 385 in the Lublin Formation (Lower Westphalian) from the Lublin Coal Basin. *Geological Quarterly*, 37 (4): 537–564.
- MELLO M.R. & MAXWELL J.R. 1991 – Organic geochemical and biological marker characterization of source rocks and oils derived from lacustrine environments in the Brazilian Continental Margin. [In:] *Lacustrine basin exploration – case studies and modern analogies* (ed. B.J. Katz). *AAPG Memoir* 50: 77–98.
- MIGIER T. 1988 – Karbon Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *Stratygrafia karbonu na podstawie makroflory*. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 72: 120–131.
- MIRANDA A.C.M.L., LOUREIRO M.R.B. & CARDOSO J.N. 1999 – Aliphatic and aromatic hydrocarbons in Candiotia coal samples: novel series of bicyclic compounds. *Organic Geochemistry*, 30 (9): 1027–1038.
- MOLDOWAN J.M., SEIFERT W.K. & GALLEGOS E.J. 1985 – Relationships between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. *AAPG Bulletin*, 69 (8): 1255–1268.
- MUSIAŁ Ł. & TABOR M. 1988 – Karbon Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *Stratygrafia karbonu na podstawie makrofauny*. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 72: 88–112.
- NOBLE R.A., ALEXANDER R.I., KAGI R.I. & KNOX J. 1985 – Tetracyclic diterpenoid hydrocarbons in some Australian coals, sediments and crude oils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49 (10): 2141–2147.
- NOTT C.J., XIE S., AVSEJS L.A. & MADDY D. 2000 – n-Alkane distributions in ombrotrophic mires as indicators of vegetation change related to climatic variation. *Organic Geochemistry*, 31 (2–3): 231–235.
- OLSZÓWKA A. 1989 – Warunki hydrogeologiczne Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *Górnictwo węgla kamiennego*. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 75: 64–66.
- OTTO A., WALTHER H. & PÜTTMANN W. 1997 – Sesqui- and diterpenoid biomarkers preserved in *Taxodium* rich Oligocene oxbow lake clays, Weissselster basin, Germany. *Organic Geochemistry*, 26 (1–2): 105–115.
- OTTO A. & SIMONEIT B.R. 2001 – Chemosystematic and diagenesis of terpenoids in fossil conifer species and sediment from the Eocene Zeititz formation, Saxony, Germany. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 (20): 3505–3527.
- OURISSON G., ALBRECHT P. & ROHMER M. 1979 – The hopanoids: Palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. *Pure and Applied Chemistry*, 51 (4): 709–729.
- PETERS K.E. & MOLDOWAN J.M. 1993 – *The biomarker guide. Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ: 1–363.
- PHILIP R.P. 1985 – Fossil fuel biomarkers. *Methods in Geochemistry and Geophysics*. Elsevier, 23: 1–294.
- PHILIP R.P. 1994 – Geochemical characteristic of oils derived predominantly from terrigenous source materials. In: *Coal and coal-bearing strata as oil-prone source rocks?* (eds. A.C. Scott and A.J. Fleet), *Geological Society Special Publication*, 77: 71–91.
- RADKE M., WELTE D.H. & WILSCH H. 1986 – Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of organic matter type. *Organic Geochemistry*, 10 (1–3): 51–63.
- ROTHWELL G.W., MAPES G. & MAPES R.H. 1997 – Late Paleozoic conifers of North America: structure, diversity and occurrences. *Review of Palaeobotany and Palynology*, 95 (1–4): 95–113.
- ROTHWELL G.W., MAPES G. & HERNANDEZ-CASTILLO G.R. 2005 – *Hanskerpia* gen. nov. and phylogenetic relationships among the most ancient conifers (Voltziales). *Taxon*, 54 (3): 733–750.
- SCHULTZE T. & MICHEALIS W. 1990 – Structure and origin of terpenoid hydrocarbons in some German coals. *Organic Geochemistry*, 16 (4–6): 1051–1058.
- SCHEFFLER K. 2004 – Reconstruction of sedimentary environment and climate conditions by multi-geochemical investigations of Late Palaeozoic glacial to postglacial sedimentary sequences from SW-Gondwana. *Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn*, <http://deposit.ddb.de>.
- SEIFERT W.K. & MOLDOWAN J.M. 1980 – The effect of thermal stress on source-rock quality as measured by hopane stereochemistry. *Physics and Chemistry of the Earth*, 12: 229–237.
- SIESKIND O., JOLY G. & ALBRECHT P. 1979 – Simulation of the geochemical transformation of sterols: superacid effect of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43 (10): 1675–1680.
- SIMONEIT B.R.T. 1977 – Diterpenoid compounds and other lipids in deep-sea sediments and their geochemical significance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41 (4): 463–476.
- SIMONEIT B.R.T. 1986 – Cyclic terpenoids of the geosphere. [In:] *Johns, R.B. (Ed.), Biological Markers in the Sedimentary Record*. Elsevier, Amsterdam: 43–99.
- SOBÓŃ-PODGÓRSKA J. 1988 – Karbon Lubelskiego Zagłębia Węglowego. *Stratygrafia karbonu na podstawie mikrofauny (otwornice)*. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 72: 112–120.
- TISSOT B.P. & WELTE D.H. 1984 – *Petroleum formation and occurrence*. 2nd Edition. Springer Verlag: 1–699.
- VOLKMAN J.K. & MAXWELL J.R. 1986 – Acyclic isoprenoids as biological markers. [In:] *Biological markers in the sedimentary record*. (ed. R.B. Johns). *Methods in Geochemistry and Geophysics*. Elsevier, 24: 1–42.
- WEN Z., RUIYONG W., RADKE M., QINGYU W., GUOYING S. & ZHILI L. 2000 – Retene in pyrolysates of algal and bacterial organic matter. *Organic Geochemistry*, 31 (7–8): 757–762.

Praca wpłynęła do redakcji: 12.10.2010 r.

Po recenzji akceptowano do druku: 30.11.2010 r.