

## Zastosowanie badań izotopowych do określania pochodzenia wybranych biomarkerów

### Application of isotope analyses for determination of the origin of selected biomarkers

Wojciech Bielań, Marek Janiga

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Badania izotopowe n-alkanów, pristanu (Pr) oraz fitanu (Ph) przeprowadzono przy pomocy aparatu GC-IRMS. Porównanie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  – pristanu do n-C<sub>17</sub> oraz fitanu do n-C<sub>18</sub>, a także zestawienie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  pomiędzy pristanem a fitanem w obrębie jednej próbki pomaga zidentyfikować źródło pochodzenia tych izoprenoidów, co było celem pracy. Ta ostatnia informacja uwiarygadnia lub podaje w wątpliwość wskaźnik środowiska sedimentacji – Pr/Ph. Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  n-alkanów dla rop naftowych z tego samego złoża: Bóbrka 113, Niepodległość 2, Bandrów wskazują na pochodzenie tych rop od roślin C3 (fotosynteza typu C3) oraz z osadów rzecznych lub/i jeziornych. N-alkany występujące w tych trzech ropach naftowych mogą mieć mieszane źródła i pochodzić zarówno od roślin lądowych, jak i wodnych. Ropa naftowa Łodyna 90K może pochodzić z różnorodnych wyższych roślin. Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  n-alkanów z próbek ekstraktów bitumicznych Dukla 2A i Dukla 2D są charakterystyczne dla roślin C3. Pristan i fitan w badanych próbkach rop naftowych i w przypadku dwóch próbek ekstraktów bitumicznych Dukla 2A i Dukla 2D mają wartości  $\delta^{13}\text{C}$  niższe niż wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla n-C<sub>17</sub> i n-C<sub>18</sub>, co sugeruje pochodzenie od organizmów heterotroficznych. We wszystkich badanych próbkach rop naftowych (wyjątki: Łodyna 90K, Osobnica 35) wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla Pr i Ph w obrębie pojedynczej próbki świadczą o tym samym materiale źródłowym dla tych izoprenoidów. Ta informacja potwierdza, że wskaźnik Pr/Ph, mówiący o typie środowiska sedimentacji materii organicznej, jest wiarygodny. W dwóch ekstraktach bitumicznych (Dukla 2D i Krosno 8) wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla Pr i Ph są różne, dlatego istnieje duże prawdopodobieństwo odmiennego pochodzenia dla tych dwóch izoprenoidów (należy być ostrożnym co do wiarygodności wskaźnika środowiska sedimentacji Pr/Ph).

**Słowa kluczowe:** spektrometria masowa, analiza izotopowa, biomarkery, pristan, fitan, substancja źródłowa.

**ABSTRACT:** Isotope analysis of n-alkanes, pristan (Pr) and phytane (Ph), were carried out on the GC-IRMS apparatus. Comparing the  $\delta^{13}\text{C}$  values of pristan to n-C<sub>17</sub>, phytane to n-C<sub>18</sub> and pristan to phytane within one sample helps to identify the source of these isoprenoids. The latter information legitimises or questions the sedimentation environment index – Pr/Ph. The values of  $\delta^{13}\text{C}$  of n-alkanes for crude oil from one field: Bóbrka 113, Niepodległość 2, Bandrów indicate the origin of C3 plants (photosynthesis type C3) and river and / or lake sediments. The N-alkanes found in these three crude oils could have been sourced by organic matter from terrestrial and aquatic plants. Łodyna 90K crude oil was derived from a variety of higher plants. The  $\delta^{13}\text{C}$  values of n-alkanes for samples Dukla 2A and Dukla 2D bituminous extracts are characteristic for C3 plants. Pristan and phytan in the analyzed crude oil samples and in the case of two samples Dukla 2A and Dukla 2D bituminous extracts have  $\delta^{13}\text{C}$  values lower than the values of n-C<sub>17</sub> and n-C<sub>18</sub>, which suggests their origin from heterotrophic organisms. In all analyzed crude oil samples (exceptions: Łodyna 90K, Osobnica 35) the  $\delta^{13}\text{C}$  values of Pr and Ph within a single sample indicate the same source material for these isoprenoids. This information confirms that the Pr/Ph ratio is reliable. In two bituminous extracts (Dukla 2D and Krosno 8) the  $\delta^{13}\text{C}$  values of Pr and Ph are different, therefore there is a high probability of different origins for these two isoprenoids (the Pr/Ph ratio may be unreliable).

**Key words:** mass spectrometry, isotope analysis, biomarkers, pristane, phytane, organic matter.

#### Wstęp teoretyczny

Głównym źródłem pristanu i fitanu jest łańcuch fitolowy chlorofilu. Pristan powstaje w środowisku, w którym przeważają warunki tlenowe, natomiast fitan w środowisku redukcyjnym.

Wartości wskaźnika Pr/Ph poniżej 1 są charakterystyczne dla osadów powstających w środowisku redukcyjnym, a powyżej 1 – w środowisku tlenowym (wartości niewiele większe od 1 odpowiadają warunkom niskotlenowym; im wyższe wartości Pr/Ph, tym bardziej tlenowe środowisko). Wskaźnik

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

Artykuł nadesłano do Redakcji: 27.12.2021 r. Zatwierdzono do druku: 04.05.2022 r.

Pr/n-C<sub>17</sub> informuje o źródle pochodzenia materii organicznej. Wartości wskaźnika Pr/n-C<sub>17</sub> powyżej 1 są charakterystyczne dla detrytusu roślin wyższych, natomiast wartości poniżej 0,5 odpowiadają morskiej materii organicznej. Do szerszego określenia genetyki i warunków środowiska sedimentacji materii organicznej, w tym obecności i charakteru anoksycznej strefy fotycznej, głębokości chemokliny, względnej głębokości zbiornika itp., przydatne są badania przytoczone w artykule Drozda i Bielenia (2020).

Źródło pochodzenia pristanu, fitanu czy n-alkanów (n-C<sub>17</sub> i n-C<sub>18</sub>) determinuje otrzymywane wartości δ<sup>13</sup>C. Dzięki tym badaniom można stwierdzić, czy np. pristan i fitan pochodzą z tego samego źródła, czy też nie. Wartości δ<sup>13</sup>C dla pristanu i fitanu są mniej ujemne niż dla n-C<sub>17</sub> i n-C<sub>18</sub>, w przypadku gdy izoprenoidy te pochodzą od autotrofów. Jeśli wartości δ<sup>13</sup>C dla pristanu i fitanu są bardziej ujemne niż dla n-C<sub>17</sub> i n-C<sub>18</sub>, pristan i fitan są pochodzenia heterotroficznego (wykorzystanie pierwotnych produktów fotosyntezy lub biomasy bakteryjnej) (Grice et al., 2005; Schouten et al., 2008; Nabbefeld et al., 2010).

Paleośrodowisko i paleoklimat są głównymi czynnikami wpływającymi na zmiany wartości δ<sup>13</sup>C (Hasegawa et al., 2003; Xu et al., 2020). Innymi ważnymi czynnikami związanymi z rozwojem roślin są: ciśnienie CO<sub>2</sub>, cechy geometrii komórek (Popp et al., 1998) oraz tempo wzrostu fitoplanktonu (Bidigare et al., 1997). W przypadku roślin wyższych głównym czynnikiem wpływającym na frakcjonowanie izotopowe węgla jest ścieżka fotosyntezy (C3, C4 lub CAM; Farquhar et al., 1989), a zmiana wartości δ<sup>13</sup>C może sięgać nawet do 20‰ (Schouten et al., 1998). Rośliny nagonasienne są wzbogacone w izotop <sup>13</sup>C w porównaniu z roślinami okrytonasiennymi nawet o około 4–5‰ (Chikaraishi et al., 2004). Może to być związane z różną budową aparatów szparkowych (Grice i Brocks, 2011). Z powodu różnego pochodzenia n-alkanów zazwyczaj widoczne są różnice w kształtach krzywych izotopowych (Murray et al., 1994). Uogólniając, wartości δ<sup>13</sup>C krótkołańcuchowych, średniołańcuchowych i długołańcuchowych n-alkanów prawdopodobnie odzwierciedlają typ materii organicznej pochodzącej z bakterii, organizmów wodnych i roślin lądowych (Song et al., 2013). Sun et al. (2000) zbadali izotopy <sup>13</sup>C w węglach i przewarstwionych łupkach i zasugerowali, że udział materii organicznej pochodzenia roślinnego (rośliny lądowe) w węglach spowodował wzbogacenie w izotop <sup>13</sup>C n-alkanów w stosunku do mułowców, w których dominował udział glonów w źródłowej materii organicznej.

Stopień dojrzałości termicznej lub głębokość pograżenia mogą również wpływać na skład δ<sup>13</sup>C kolejnych związków w szeregu homologicznym, lecz w niewielkim zakresie (Bjorøy et al., 1991; Tuo et al., 2003; Song et al., 2013; Cheng et al., 2015). Frakcjonowane

odparowanie może nieznacznie (poniżej 0,5‰) zmienić skład izotopowy δ<sup>13</sup>C rop naftowych i kondensatów pochodzących z rzeczno-deltowej materii organicznej (Dzou i Hughes, 1993). Dla tego typu rop naftowych ujemnie nachylone krzywe izotopu n-alkanu wskazują na duży udział roślin lądowych (Murray et al., 1994). W przypadku materii organicznej pochodzenia lądowego (główny „wkład”) czynniki genetyczne mają znaczący wpływ na wygląd profili (krzywych) izotopowych n-alkanów (od węgla C<sub>13</sub> do C<sub>35</sub>) i izoprenoidów.

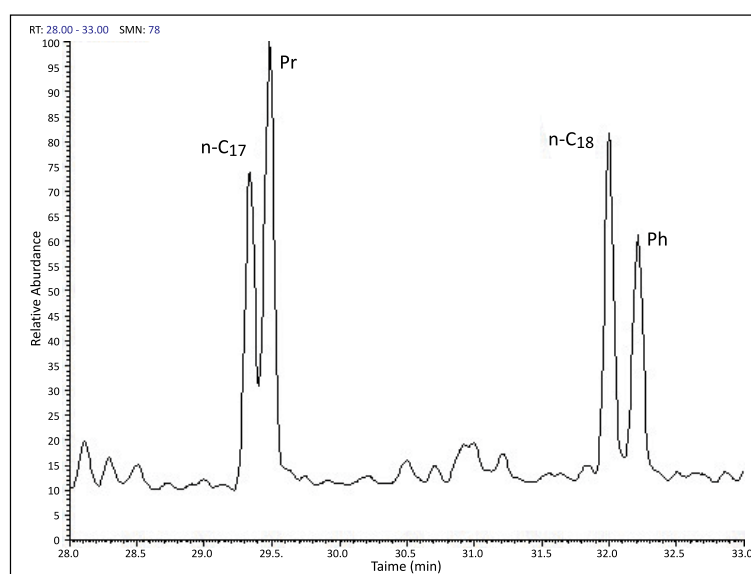
## Wyniki

Do badań pod kątem biomarkerów na aparacie GC-IR/MS wybrano 9 próbek rop naftowych (w tym 4 powierzchniowe wycieki ropy naftowej) i 3 próbki ekstraktów bitumicznych. Analizowano frakcję nasyconą otrzymaną z rop naftowych i ekstraktów bitumicznych. Szczegółową metodykę przygotowania próbek do analiz, jak i samej analizy przedstawiono w pracy Bielenia i Janigi (2021).

Poniżej wymieniono próbki poddane badaniom w ramach niniejszej pracy:

- ekstrakty bitumiczne: Dukla 2D (powierzchniowy), Dukla 2A (powierzchniowy), Krosno 8;
- ropy naftowe: Łodyna 90K, Bóbrka 113, Niepodległość 2, August 64, Osobnica 35;
- ropy naftowe (wycieki powierzchniowe): Bandrów, Łopieńka, Uherce Mineralne, Ropianka.

Na rysunku 1 przedstawiono przykładowy chromatogram z analizy GC-MS frakcji nasyconej ropy naftowej Łodyna 90K.



**Rysunek 1.** Skład frakcji nasyconej otrzymanej z ropy naftowej – zakres n-C<sub>17</sub> do Ph – próbka Łodyna 90K

**Figure 1.** Composition of the saturated fraction obtained from crude oil – range n-C<sub>17</sub> to Ph – Łodyna 90 K sample

## Badania izotopów n-alkanów

Zidentyfikowano n-alkany, a także izoprenoidy (pristan i fitan) i oznaczono ich wartości izotopowe za pomocą aparatu GC-IR/MS, co zostało przedstawione w tabeli 1 (dla rop naftowych i powierzchniowych wycieków ropy naftowej) oraz w tabeli 2 (dla ekstraktów bitumicznych).

W przypadku wycieków powierzchniowych tylko w jednej próbce z czterech analizowanych oznaczono wartości izotopowe dla n-alkanów, ponieważ w pozostałych przypadkach ropy naftowe były tak mocno zdegradowane, że n-alkany występowały w śladowych ilościach, i to tylko niektóre z nich. W przypadku próbki Uherce Mineralne stopień degradacji był tak duży, że nie stwierdzono obecności n-alkanów, natomiast Pr i Ph występowały na bardzo niskim poziomie, co uniemożliwiło określenie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla tych izoprenoidów. Natomiast w próbkach ekstraktów bitumicznych (z wyjątkiem Krosno 8) n-alkany występowały na poziomie umożliwiającym określenie wartości  $\delta^{13}\text{C}$ . Pristan i fitan we wszystkich trzech próbkach ekstraktów bitumicznych występowały na poziomie znacznym, co umożliwiło określenie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla tych izoprenoidów.

## Badania izotopów n-alkanów – ropy naftowe

Wyniki uzyskane z badań GC-MS wskazują w przypadku ropy naftowej Bóbrka 113 ( $\text{Pr/Ph} = 1,57$ , nieznaczna dominacja steranu  $\text{C}_{29}$ ) na lądową źródłową substancję organiczną i niskotlenowe środowisko sedymentacji. W przypadku ropy Niepodległość 2 na podstawie wskaźników ( $\text{Pr/Ph} = 2,2$ ; minimalna dominacja steranu  $\text{C}_{29}$ ) można twierdzić o lądowej substancji źródłowej i niskotlenowym środowisku sedymentacji materii organicznej. Natomiast ropa naftowa Bandrów (wyciek powierzchniowy) wykazuje cechy lądowo-algowej źródłowej materii organicznej (dominujące sterany  $\text{C}_{28}$  i  $\text{C}_{29}$ ) i niskotlenowego środowiska sedymentacji ( $\text{Pr/Ph} = 1,9$ ).

Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla poszczególnych n-alkanów w ropach naftowych i powierzchniowym wycieku ropy naftowej (Bandrów) układają się w spadkowy trend wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego w cząsteczce n-alkanu w przypadku trzech próbek (Bóbrka 113, Niepodległość 2, Bandrów; rysunek 3). Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla tych rop naftowych znajdują się w zakresie pomiędzy  $-23,5\text{‰}$  a  $-30,4\text{‰}$  VPDB (tabela 1) i są charakterystyczne dla roślin  $\text{C}_3$  (fotosynteza typu  $\text{C}_3$ ; Smith i Epstein, 1971) i osadów rzecznych lub/i jeziornych (Murray et al., 1994). Niższe wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla

Tabela 1. Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla n-alkanów, Pr i Ph dla próbek rop naftowychTable 1.  $\delta^{13}\text{C}$  values of n-alkanes, Pr and Ph – crude oil samples

n-alkany	Lodyna 90K	Osobnica 35	Bóbrka 113	Niepodległość 2	August 64	Bandrów	Łopieńka	Ropianka	Uherce Mineralne
	[‰VPDB]								
n-C <sub>12</sub>	n.o.	-25,6	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>13</sub>	n.o.	-27,5	-26,3	-24,6	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>14</sub>	n.o.	-27,6	-27,0	-25,7	-25,4	-23,5	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>15</sub>	-27,2	-27,7	-27,5	-26,6	-26,3	-25,1	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>16</sub>	-27,1	-28,4	-27,5	-26,6	-27,1	-24,5	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>17</sub>	-27,7	-29,8	-27,9	-27,0	-27,5	-24,6	n.o.	n.o.	n.o.
Pr	-29,2	-29,6	-29,7	-29,4	-29,2	-28,4	-29,6	-30,3	n.o.
n-C <sub>18</sub>	-28,0	-30,9	-28,1	-27,3	-27,8	-26,6	n.o.	n.o.	n.o.
Ph	-30,0	-30,1	-29,5	-29,5	-28,9	-28,7	-29,7	-29,8	n.o.
n-C <sub>19</sub>	-28,1	-29,9	-28,3	-26,8	-27,7	-26,3	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>20</sub>	-28,1	-29,9	-28,5	-26,3	-27,6	-26,8	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>21</sub>	-29,1	-29,9	-28,9	-27,7	-29,6	-27,3	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>22</sub>	-27,9	-29,3	-28,6	-27,7	-28,2	-27,0	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>23</sub>	-28,7	-29,0	-29,0	-28,1	-29,5	-26,1	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>24</sub>	-27,5	-28,5	-28,5	-27,9	-28,3	-27,4	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>25</sub>	-27,6	-27,7	-28,4	-27,7	-29,7	-26,4	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>26</sub>	-26,6	-27,9	-28,5	-28,8	-30,4	-28,1	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>27</sub>	-29,4	-27,4	-28,6	-28,4	-29,6	-29,2	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>28</sub>	-27,9	-27,0	-28,4	-27,7	-26,2	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>29</sub>	n.o.	-27,1	-28,9	-29,2	-28,7	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
n-C <sub>30</sub>	n.o.	-27,9	-30,4	n.o.	-26,9	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.

n.o. – nie obliczono ze względu na śladowe ilości związków lub ich brak

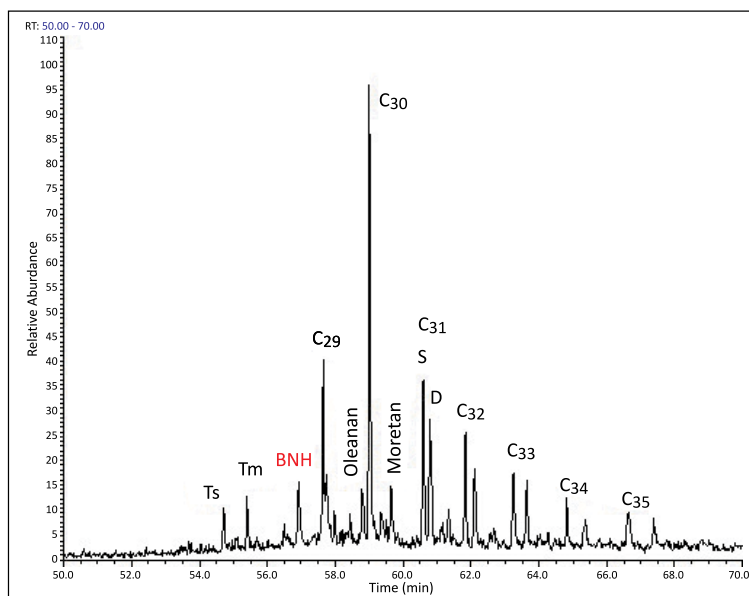
n-alkanów o dłuższym łańcuchu węglowym są typowe dla roślin lądowych C3, a wyższe wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla krótkołańcuchowych n-alkanów sugerują organizmy bakteryjne lub wodne jako pierwotne źródło, stąd n-alkany występujące w tych trzech ropach naftowych mogą mieć mieszane źródła i pochodzić zarówno od roślin lądowych, jak i wodnych (Collister et al., 1994). Natomiast w przypadku ropy naftowej Bandrów obserwuje się wyższe wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla n-alkanów w porównaniu z pozostałymi dwiema ropami, co może być związane z jej degradacją.

Wskaźniki oparte na badaniach GC-MS dla próbki ropy naftowej Łodyna 90K (rysunek 2) wskazują na lądowo-morską źródłową substancję organiczną (obecność BNH, wysoka zawartość  $\text{C}_{28}$  steranu) i niskotlenowe środowisko sedymentacji ( $\text{Pr}/\text{Ph} = 1,9$ ). Ropa naftowa Łodyna 90K charakteryzuje się prawie płaskim trendem wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w zakresie n-alkanów od n- $\text{C}_{15}$  do n- $\text{C}_{25}$  (rysunek 3), co może być związane z pochodzeniem z różnorodnych wosków wyższych roślin. Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla: BNH,  $\text{C}_{30}$  hopenanu,  $\text{C}_{31}$ – $\text{C}_{35}$  homohopenów oraz surowej ropy wskazują na takie samo źródło pochodzenia BNH jak hopenów. Wstępnie można zatem założyć, że BNH w tej ropie nie pochodzi od chemoautotroficznych bakterii (Bieleń i Janiga, 2021).

Dla ropy naftowej Osobnica 35 ( $\text{Pr}/\text{Ph} = 2,35$ , obecność oleananu) lądowa substancja organiczna jest źródłowa, a środowisko sedymentacji tej materii było tlenowe. Ropa naftowa Osobnica 35 charakteryzuje się zmiennym trendem – w zakresie n-alkanów pomiędzy n- $\text{C}_{12}$  a n- $\text{C}_{18}$  następuje obniżanie się wartości  $\delta^{13}\text{C}$ , natomiast w zakresie między n- $\text{C}_{18}$  a n- $\text{C}_{29}$  obserwuje się wzrost wartości  $\delta^{13}\text{C}$  (rysunek 3). Natomiast w przypadku ropy August 64 stwierdza się ( $\text{Pr}/\text{Ph} = 1,75$ , procentowy skład steranów  $\text{C}_{27}$ ,  $\text{C}_{28}$  i  $\text{C}_{29}$ ) lądowo-algową organiczną substancję źródłową i niskotlenowe środowisko sedymentacji. Ropa naftowa August 64 charakteryzuje się trendem spadkowym wartości  $\delta^{13}\text{C}$  w zakresie n-alkanów pomiędzy n- $\text{C}_{14}$  a n- $\text{C}_{20}$ , natomiast w dalszym zakresie wartości  $\delta^{13}\text{C}$  są zmienne i nie wykazują wyraźnego trendu (rysunek 3).

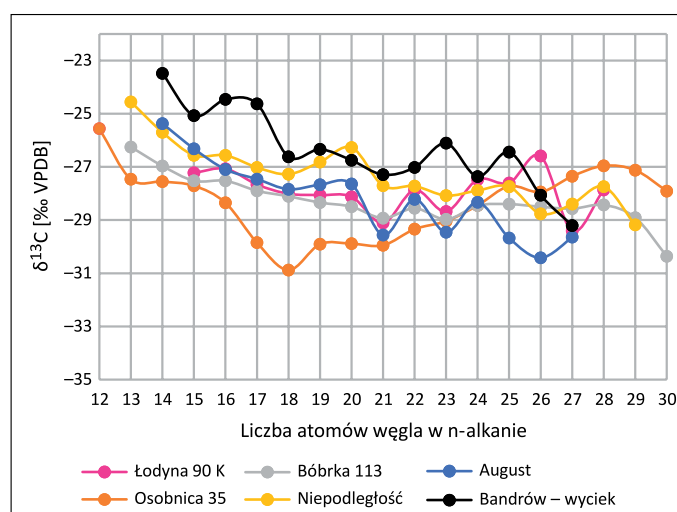
### Badania izotopów n-alkanów – ekstrakty bitumiczne

Próbki Dukla 2A i Dukla 2D są bardzo podobne do siebie i charakteryzują się morsko-lądową substancją źródłową (obecność oleananu i tricyklicznych terpenów), a także wysokim potencjałem ropotwórczym (duża zawartość alginu) oraz niskotlenowym środowiskiem sedymentacji materii organicznej. Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  n-alkanów dla tych ekstraktów bitumicznych znajdują się w zakresie pomiędzy  $-27,9\%$  a  $-31,5\%$  VPDB (tabela 2, rysunek 4) i są charakterystyczne dla roślin C3 (fotosynteza typu C3; Smith i Epstein, 1971).



**Rysunek 2.** Skład hopenów (m/z 191) we frakcji nasyconej ropy naftowej – próbka Łodyna 90K

**Figure 2.** Composition of hopenes (m/z 191) in the saturated fraction of crude oil – Łodyna 90K sample



**Rysunek 3.** Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla indywidualnych n-alkanów w ropach naftowych

**Figure 3.**  $\delta^{13}\text{C}$  values of individual n-alkanes in the crude oil samples

**Tabela 2.** Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla n-alkanów, Pr i Ph dla próbek ekstraktów bitumicznych

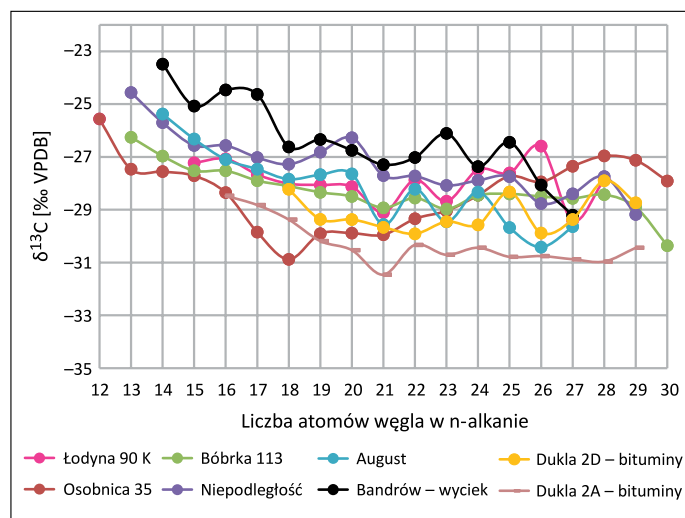
**Table 2.**  $\delta^{13}\text{C}$  values of n-alkanes, Pr and Ph – bituminous extract samples

n-alkany	Dukla 2A	Dukla 2D	Krosno 8
	[%VPDB]		
n- $\text{C}_{14}$	n.o.	n.o.	n.o.
n- $\text{C}_{15}$	n.o.	n.o.	n.o.
n- $\text{C}_{16}$	-28,5	n.o.	n.o.
n- $\text{C}_{17}$	-28,8	n.o.	n.o.

cd. Tabela 2/cont. Table 2

n-alkany	Dukla 2A	Dukla 2D	Krosno 8
	[‰VPDB]		
Pr	-29,6	-28,1	-24,4
n-C <sub>18</sub>	-29,4	-28,2	n.o.
Ph	-30,2	-29,1	-26,1
n-C <sub>19</sub>	-30,2	-29,4	n.o.
n-C <sub>20</sub>	-30,5	-29,4	n.o.
n-C <sub>21</sub>	-31,5	-29,7	n.o.
n-C <sub>22</sub>	-30,3	-29,9	n.o.
n-C <sub>23</sub>	-30,7	-29,5	n.o.
n-C <sub>24</sub>	-30,4	-29,6	n.o.
n-C <sub>25</sub>	-30,8	-28,3	n.o.
n-C <sub>26</sub>	-30,8	-29,9	n.o.
n-C <sub>27</sub>	-30,9	-29,4	n.o.
n-C <sub>28</sub>	-31,0	-27,9	n.o.
n-C <sub>29</sub>	-30,4	-28,7	n.o.
n-C <sub>30</sub>	n.o.	n.o.	n.o.

n.o. – nie obliczono ze względu na śladowe ilości związków lub ich brak



Rysunek 4. Wartości δ<sup>13</sup>C dla indywidualnych n-alkanów w ropach naftowych i ekstraktach bitumicznych

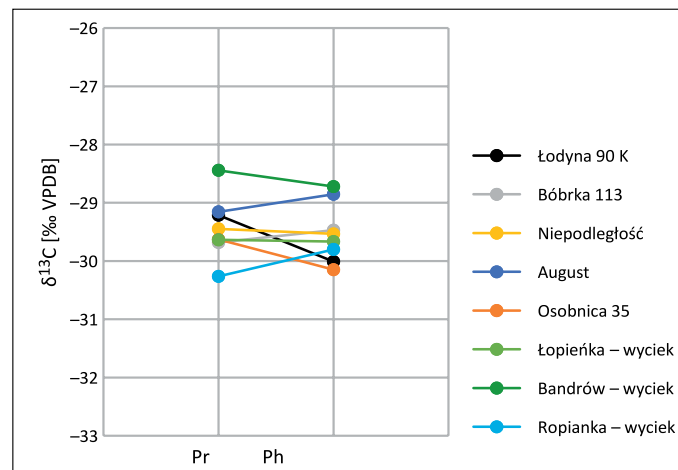
Figure 4. δ<sup>13</sup>C values of individual n-alkanes in the crude oil and bituminous extract samples

**Badania izotopów Pr i Ph – ropy naftowe i bituminy**

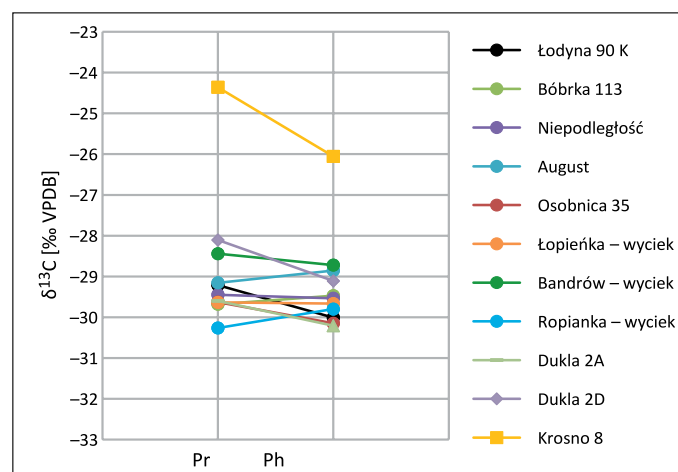
Różnice w wartościach między δ<sup>13</sup>C Pr a δ<sup>13</sup>C Ph świadczą o różnym pochodzeniu tych izoprenoidów. W przypadku gdy wartości δ<sup>13</sup>C dla pristanu i fitanu są wyższe niż wartości δ<sup>13</sup>C dla n-C<sub>17</sub> i n-C<sub>18</sub>, pochodzenie izoprenoidów (Pr i Ph) jest autotroficzne. Przy odwrotnej zależności pochodzenie Pr i Ph jest heterotroficzne (Grice et al., 2005; Schouten et al., 2008; Nabbefeld et al., 2010).

Pristan i fitan w badanych próbkach rop naftowych, jak też w przypadku dwóch próbek ekstraktów bitumicznych Dukla 2A i Dukla 2D, mają wartości δ<sup>13</sup>C niższe niż wartości δ<sup>13</sup>C dla n-C<sub>17</sub> i n-C<sub>18</sub>, co sugeruje pochodzenie od organizmów heterotroficznych. We wszystkich badanych próbkach rop naftowych z wyjątkiem Łodyny 90K i Osobnicy 35 wartości δ<sup>13</sup>C dla Pr i Ph w obrębie pojedynczej próbki są równe lub bardzo zbliżone (rysunki 5 i 6), co świadczy o tym samym materiale źródłowym dla tych dwóch związków chemicznych i potwierdza, że wskaźnik Pr/Ph, mówiący o typie środowiska sedimentacji materii organicznej, jest wiarygodny w tych przypadkach.

Wartości δ<sup>13</sup>C dla Pr i Ph w ropie naftowej Łodyna 90K różnią się o 0,8‰ VPDB, co może sugerować różne pochodzenie Pr i Ph. Wartość δ<sup>13</sup>C dla Ph jest mniejsza względem wartości δ<sup>13</sup>C dla Pr. Freeman et al. (1990) sugerowali, że w łupkach Messel było to spowodowane dodatkowym udziałem bakterii metanogennych.



Rysunek 5. Wartości δ<sup>13</sup>C dla Pr i Ph w ropach naftowych  
Figure 5. δ<sup>13</sup>C values of Pr and Ph in the crude oil samples



Rysunek 6. Wartości δ<sup>13</sup>C dla Pr i Ph w ropach naftowych i ekstraktach bitumicznych  
Figure 6. δ<sup>13</sup>C values of Pr and Ph in the crude oil and bituminous extract samples

Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla Pr i Ph w ropie naftowej Osobnica 35 różnią się, jednak nieznacznie (0,5‰ VPDB), co może sugerować różne pochodzenie Pr i Ph, ale nie musi tak być.

W badanej próbce ekstraktu bitumicznego (Dukla 2A) wartości  $\delta^{13}\text{C}$  Pr i Ph są zbliżone (rysunek 6, tabela 2), co świadczy o tym samym materiale źródłowym dla tych dwóch związków chemicznych (wskaźnik Pr/Ph jest wiarygodny). W pozostałych dwóch ekstraktach bituminów (Dukla 2D i Krosno 8) wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla Pr i Ph są różne. W przypadku Dukla 2D różnica pomiędzy wartościami  $\delta^{13}\text{C}$  wynosi 1‰ VPDB, a dla Krosna 8 wynosi 1,7‰ VPDB. W obu przypadkach wartość  $\delta^{13}\text{C}$  dla Ph jest mniejsza od wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla Pr. Istnieje prawdopodobieństwo różnego pochodzenia pristanu i fitanu, a zatem należy być ostrożnym co do wiarygodności wskaźnika Pr/Ph dla próbek Dukla 2D i Krosno 8.

### Podsumowanie

Oznaczono wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla wybranych n-alkanów, pristanu i fitanu. Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  n-alkanów dla rop naftowych z tego samego złoża: Bóbrka 113, Niepodległość 2, Bandrów wskazują na pochodzenie od roślin C3 (fotosynteza typu C3) i z osadów rzecznych lub/i jeziornych. N-alkany występujące w tych trzech ropach naftowych mogą mieć mieszane źródła i pochodzić zarówno od roślin lądowych, jak i wodnych.

Ropa naftowa Łodyna 90K może pochodzić z różnorodnych wyższych roślin. Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  wskazują na takie samo źródło pochodzenia BNH, jak i hopanów. Można zatem założyć, że BNH w tej ropie nie pochodzi od chemoautotroficznych bakterii (Bieleń i Janiga, 2021).

Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  n-alkanów dla próbek ekstraktów bitumicznych Dukla 2A i Dukla 2D są charakterystyczne dla roślin C3.

Pristan i fitan w badanych próbkach rop naftowych oraz w przypadku dóch próbek ekstraktów bitumicznych Dukla 2A i Dukla 2D mają wartości  $\delta^{13}\text{C}$  niższe niż wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla n-C<sub>17</sub> i n-C<sub>18</sub>, co sugeruje pochodzenie od organizmów heterotroficznych.

We wszystkich badanych próbkach (wyjątki: Łodyna 90K, Osobnica 35) rop naftowych wartości  $\delta^{13}\text{C}$  Pr i Ph w obrębie pojedynczej próbki świadczą o tym samym materiale źródłowym dla tych izoprenoidów. Ta informacja potwierdza, że wskaźnik Pr/Ph, mówiący o typie środowiska sedymentacji materii organicznej, jest wiarygodny w tych przypadkach.

Wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla Pr i Ph w ropie naftowej Łodyna 90K różnią się, co może sugerować różne pochodzenie Pr i Ph. Wartość  $\delta^{13}\text{C}$  dla Ph jest mniejsza od wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla Pr.

W przypadku próbki ekstraktu bitumicznego (Dukla 2A) wartości  $\delta^{13}\text{C}$  Pr i Ph są na tyle zbliżone, że można założyć, że Pr i Ph pochodzą z tego samego materiału źródłowego

(wskaźnik Pr/Ph jest wiarygodny). Dla pozostałych dwóch ekstraktów bituminów (Dukla 2D i Krosno 8) wartości  $\delta^{13}\text{C}$  dla Pr i Ph są różne (sugerują udział bakterii metanogennych), dlatego istnieje duże prawdopodobieństwo różnego pochodzenia tych dwóch izoprenoidów, a zatem należy być ostrożnym co do wiarygodności wskaźnika Pr/Ph.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Zastosowanie badań izotopowych do określania pochodzenia wybranych biomarkerów*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0074/SG/2021, nr archiwalny: DK-4100-0062/2021.

### Literatura

- Bigdare R.R., Fluegge A., Freeman K.H., Hanson K.L., Hayes J.M., Hollander D., Jasper J.P., King L.L., Laws E.A., Milder J., 1997. Consistent fractionation of  $^{13}\text{C}$  in nature and in the laboratory: growth-rate effects in some haptophyte algae. *Global Biogeochemical Cycles*, 11: 279–292. DOI: 10.1029/96GB03939.
- Bieleń W., Janiga M., 2021. Spektrometria masowa i analiza izotopowa biomarkerów frakcji nasyconej. *Nafta-Gaz*, 77(8): 512–520. DOI: 10.18668/NG.2021.08.02.
- Bjorøy M., Hall K., Gillyon P., Jumeau J., 1991. Carbon isotope variations in n-alkanes and isoprenoids of whole oils. *Chem. Geol.*, 93: 13–20. DOI: 10.1016/0009-2541(91)90061-U.
- Cheng P., Xiao X.M., Gai H.F., Li T.F., Zhang Y.Z., Huang B.J., Wilkins R.W.T., 2015. Characteristics and origin of carbon isotopes of n-alkanes in crude oils from the western Pearl River Mouth Basin, South China sea. *Marine and Petroleum Geology*, 67: 217–229. DOI: 10.1016/j.marpetgeo.2015.05.028.
- Chikaraishi Y., Naraoka H., Poulson S.R., 2004. Hydrogen and carbon isotopic fractionations of lipid biosynthesis among terrestrial (C3, C4 and CAM) and aquatic plants. *Phytochemistry*, 65: 1369–1381. DOI: 10.1016/j.phytochem.2004.03.036.
- Collister J.W., Rieley G., Stern B., Eglinton G., Fry B., 1994. Compound-specific  $\delta^{13}\text{C}$  analyses of leaf lipids from plants with differing carbon dioxide metabolisms. *Organic Geochemistry*, 21: 619–627. DOI: 10.1016/0146-6380(94)90008-6.
- Drozd A., Bieleń W., 2020. Sedymentologiczna i geochemiczna charakterystyka dolnych warstw krośnieńskich fałdu Gorlic i łuski Stróż (jednostka śląska, Karpaty zewnętrzne). *Nafta-Gaz*, 76(12): 877–894. DOI: 10.18668/NG.2020.12.01.
- Dzou L.I.P., Hughes W.B., 1993. Geochemistry of oils and condensates, K Field, offshore Taiwan – a case-study in migration fractionation. *Organic Geochemistry*, 20: 437–462. DOI: 10.1016/0146-6380(93)90092-P.
- Farquhar G.D., Ehleringer J.R., Hubick K.T., 1989. Carbon isotope discrimination and photosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, 40: 503–537.
- Freeman K.H., Hayes J.M., Trendel J.M., Albrecht P., 1990. Evidence from carbon isotope measurements for diverse origins of sedimentary hydrocarbons. *Nature*, 343: 254–256. DOI: 10.1038/343254a0.
- Grice K., Backhouse J., Alexander R., Marshall N., Logan G.A., 2005. Correlating terrestrial signatures from biomarker distributions,  $\delta^{13}\text{C}$ , and palynology in fluvio-deltaic deposits from NW Australia (Triassic–Jurassic). *Organic Geochemistry*, 36: 1347–1358. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2005.06.003.
- Grice K., Brocks J.J., 2011. Biomarkers (organic, compound-specific isotopes). [W:] Reiter J., Thiel V. (eds.). *Encyclopedia of Geobiology*. Springer, Netherlands: 167–182.

- Hasegawa T., Pratt L.M., Maeda H., Shigeta Y., Okamoto T., Kase T., Uemura K., 2003. Upper Cretaceous stable carbon isotope stratigraphy of terrestrial organic matter from Sakhalin, Russian Far East: a proxy for the isotopic composition of paleoatmospheric CO<sub>2</sub>. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 189: 97–115.
- Murray A.P., Summons R.E., Boreham C.J., Dowling L.M., 1994. Biomarker and n-alkane isotope profiles for Tertiary oils – relationship to source-rock depositional setting. *Organic Geochemistry*, 22(3–5): 521–542. DOI: 10.1016/0146-6380(94)90124-4.
- Nabbefeld B., Grice K., Twitchett R.J., Summons R.E., Hays L., Botcher M.E., Asif M., 2010. An integrated biomarker, isotopic and palaeoenvironmental study through the Late Permian event at Lusitaniadalen, Spitsbergen. *Earth and Planetary Science Letters*, 291: 84–96. DOI: 10.1016/j.epsl.2009.12.053.
- Popp B.N., Laws E.A., Bidigare R.R., Dore J.E., Hanson K.L., Wakeham S.G., 1998. Effect of phytoplankton cell geometry on carbon isotopic fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 69–77. DOI: 10.1016/S0016-7037(97)00333-5.
- Schouten S., Breteler W.C.M.K., Blokker P., Schogt N., Rijpstra W.I.C., Grice K., Baas M., Sinninghe Damste J.S., 1998. Biosynthetic effects on the stable carbon isotopic compositions of algal lipids: implications for deciphering the carbon isotopic biomarker record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62: 1397–1406. DOI: 10.1016/S0016-7037(98)00076-3.
- Schouten S., Özdirekcan S., van der Meer M.T.J., Blokker P., Baas M., Hayes J.M., Sinninghe Damste J.S., 2008. Evidence for substantial intramolecular heterogeneity in the stable carbon isotopic composition of phytol in photoautotrophic organisms. *Organic Geochemistry*, 39: 135–146. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2007.09.002.
- Smith B.N., Epstein S., 1971. Two categories of <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ratios for higher plants. *Plant Physiology*, 47: 380–384. DOI: 10.1104/pp.47.3.380.
- Song Z., Qin Y., George S.C., Wang L., Guo J., Feng Z., 2013. A biomarker study of depositional paleoenvironments and source inputs for the massive formation of Upper Cretaceous lacustrine source rocks in the Songliao Basin, China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 385: 137–151. DOI: 10.1016/j.palaeo.2012.12.007.
- Sun Y., Sheng G., Peng P., Fu J., 2000. Compound-specific stable carbon isotope analysis as a tool for correlating coal-sourced oils and interbedded shale-sourced oils in coal measures: an example from Turpan basin, north-western China. *Organic Geochemistry*, 31: 1349–1362. DOI: 10.1016/S0146-6380(00)00069-3.
- Tuo J., Wang X., Chen J., Simoneit B.R.T., 2003. Aliphatic and diterpenoid hydrocarbons and their individual carbon isotope compositions in coals from the Liaohe Basin, China. *Organic Geochemistry*, 34: 1615–1625. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2003.08.004.
- Xu H., George C.S., Hou D., Cao B., Chen X., 2020. Petroleum sources in the Xihu Depression, East China Sea: Evidence from stable carbon isotopic compositions of individual n-alkanes and isoprenoids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 190: 1–16. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107073.



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)



Mgr inż. Marek JANIGA  
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [marek.janiga@inig.pl](mailto:marek.janiga@inig.pl)