Terfenyle — nowa grupa biomarkerów występująca w osadach paleozoiku Gór Świętokrzyskich

Leszek Marynowski*, Franciszek Czechowski**

Stwierdzono występowanie nowej grupy węglowodorów aromatycznych, mianowicie struktur terfenylowych, w ekstraktach wydzielonych z paleozoicznych skał macierzystych z obszaru Gór Świętokrzyskich. Wszystkie analizowane skały powyższego obszaru zawierały orto-, meta- i para-terfenyl. Ich analizy dokonano przy użyciu GC-MS (m/z 230), natomiast identyfikacji przez porównanie czasów retencji i spektrów masowych dla odpowiednich struktur syntetycznych. Ponadto w badanych skałach stwierdzono obecność innych nowych serii węglowodorów, tj. fenylonaftalenów i fenylofenantrenów oraz ich metylopochodnych. Postulowany jest wspólny geochemiczny proces tworzenia się powyższych struktur przez rodnikowe przyłączenie fenylu do odpowiednich WWA (bifenylu, naftalenu, fenantrenu). Wzrostowi dojrzałości kerogenu towarzyszy spadek względnej koncentracji orto-terfenylu w odniesieniu do koncentracji izomerów meta- i para-terfenylu. Zaproponowano dwa nowe parametry oceny dojrzałości kerogenu oparte o skład izomeryczny terfenyli: TrP1 = p-TrP/o-TrP, and TrP2 = (m-TrP + p-TrP)/o-TrP. Wartości tych parametrów korelują z wartościami parametrów dojrzałości opartych o skład innych biomarkerów jak np. Ts/Tm i MDR.

Słowa kluczowe: *paleozoiczne skaly macierzyste, terfenyle, parametry dojrzalosci kerogenu*

Leszek Marynowski & Franciszek Czechowski — **Terphenyls — a novel group of biomarkers from Palaeozoic deposits of the Holy Cross Mountains (Central Poland)**. Prz. Geol., 47: 87–92.

S u m m a r y. Novel series of aromatic hydrocarbons i.e. three isomers of terphenyl, apparently geochemical products, were identified by GC–MS analysis (m/z 230) of extracts from Palaeozoic source rocks of the Holy Cross Mountains (Central Poland), using authentic standards. All samples from the region contained ortho-, meta-, and para-terphenyl. Further new series appended to be composed of phenylnaphthalenes and phenylphenanthrenes and their methyl derivatives. Common geochemical process on the formation of these compounds via radical addition of phenyl to the respective PAH is proposed. The relative abundance of ortho- isomer decrease with increasing maturity of the sediments. Two thermal maturity parameters of the kerogen based on terphenyl isometric composition are proposed: TrP1 = p-TrP/o-TrP, and TrP2 = (m-TrP + p-TrP)/o-TrP. Their values positively correlate with the other biomarkers maturity parameters like Ts/Tm and MDR.

Key words: *Palaeozoic source rocks, terphenyls, kerogen maturity*

Struktury alkiloaromatyczne i aromatyczne są intensywnie generowane w procesie przeobrażeń katagenetycznych kerogenu skał osadowych. Od początku lat 80. rośnie zainteresowanie geochemii organicznej tymi związkami. Głównie wiąże się to z tym, że powyższe struktury, oraz aromatyczne związki siarki, są bardzo użyteczne do oceny stopnia termalnego przeobrażenia kerogenu (Alexander i in., 1986; Chakhmakhchev i in., 1997; Chakhmakhchev & Suzuki, 1995b; Garrigues i in., 1988; Hughes, 1984; Radke, 1987, 1988; Radke i in., 1986; Radke & Willsch, 1994; Schou & Myhr, 1988; Yawanarayah & Kruge, 1994), oraz warunków depozycji materii organicznej (Chakhmakhchev & Suzuki, 1995a; Hughes i in., 1995; Requejo i in., 1996).

Szczególną i dobrze poznaną grupą węglowodorów aromatycznych występujących w ropie naftowej, skałach macierzystych oraz w węglach są alkilobifenyle (Alexander i in., 1986, 1988, 1991; Cumbers i in., 1986, 1987; White & Lee, 1980; Yew & Mair, 1966). Stosowane są one z powodzeniem jako wskaźniki stopnia dojrzałości materii organicznej (Alexander in., 1990; Cumbers i in., 1987; Püttman & Schaefer, 1989). W przeciwieństwie do powszechnie występyjących w osadach organicznych i szczegółowo opisanych bifenyli, obecność w nich terfenyli nie była obserwowana. Jedynie Radke i in. (1982) wzmiankują o występowaniu o-terfenylu w węglach. W niniejszej pracy przedstawiono opis występowania i identyfikacji terfenyli w materii organicznej skał osadowych paleozoiku Gór Świętokrzyski możliwoch orazści ich zastosowania do oceny dojrzałości kerogenu.

Charakterystyka geologiczna rejonu badań

Rejonem badań były Góry Świętokrzyskie, które zajmują stosunkowo niewielki obszar (90 x 30 km) Wyżyny Małopolskiej. Leżą one między waryscydami Europy Środkowej a platformą wschodnioeuropejską, stosunkowo blisko strefy Tornquist–Teissere. Zbudowane są ze skał paleozoicznych (głównie kambryjskich i dewońskich) odsłoniętych w tym rejonie spod mezozoicznego i kenozoicznego nadkładu. Uproszczoną mapę geologiczną rozpatrywanego obszaru wraz z naniesionymi punktami poboru próbek przedstawiono na ryc. 1. Bardziej szczegółowy opis stratygrafii paleozoiku Gór Świętokrzyskich zaprezentowano w przeglądowym opracowaniu (Szulczewski, 1996) podsumowującym dotychczasowe wyniki badań geologicznych.

W dotychczas przeprowadzonych badaniach stopień termalnego przeobrażenia materii organicznej zawartej w skałach paleozoiku Gór Świętokrzyskich został oceniony metodą CAI (Belka, 1990) oraz w oparciu o dystrybucję biomarkerów i pomiar refleksyjności witrynitu (Marynowski, 1997; 1998), jak również za pomocą badań izotopowych (Migaszewski, 1990). Wyniki badań zawarte w powyższych pracach odzwierciedlają sytuację paleoter-

*Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 42-200 Sosnowiec, e-mail: MARYNOWS@ultra.cto.us.edu.pl
**Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii Organicznej, Biochemii i Biotechnologii, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: CZECHOWSKI@nafta1.nw.pwr.wroc.pl

Tab. 1. Strukturalne wskaźniki przeobrażenia kerogenu badanych próbek

Lokalizacja	Litologia	Wiek	CAI*	Ro [%]	Ts/Tm	MDR	TrP1	TrP2
Gałęzice	wapień	cechsztyn	–	0,56	0,21	2,00	0,30	0,81
Kajetanów	wapień	cechsztyn	–	0,90	1,20	4,40	9,71	22,86
Ostrówka	łupek	wizen	1,5–2	0,85	2,51	3,13	0,94	3,44
Jabłonna IG 1 – 52,0 m	łupek	turnej	1–1,5	0,53	0,69	0,76	0,13	0,50
Góra Łgawa	wapień	famen	1	0,52	0,10	1,47	0,19	0,81
Besówka	wapień	famen	1–1,5	0,67	0,67	1,92	0,41	1,19
Kadzielnia	wapień	famen	1,5	0,82	1,38	2,78	1,11	3,42
Góra Zamkowa	wapień	fran	1	–	0,55	1,71	0,55	1,82
Sitkówka Kowala	wapień	fran	–	0,63	0,16	1,39	0,81	2,90
Wietrznia	wapień	fran	–	0,79	2,51	3,57	0,56	1,56
Jaworznia	wapień	fran	–	0,63	1,29	2,27	0,34	0,88
Górno	wapień	fran	2	0,85	3,08	5,00	1,90	6,30
Józefka	wapień	fran	1,5	0,74	1,47	2,50	0,18	0,51
Dębska Wola	dolomit	fran	1	–	0,35	1,92	0,96	2,48
Śluchowice	łupek	fran	1,5	0,96	–	12,50	2,40	5,60
Kostomloty	łupek	fran	3	1,2	6,56	6,25	2,50	4,33
Wymysłów	wapień	żywet	–	0,76	1,30	3,43	0,63	1,76
Budy	wapień	żywet	2	–	0,27	1,39	0,61	1,68
Laskowa Góra	dolomit	żywet	–	1,22	–	25,00	28,00	101,00
Łabędziów	dolomit	żywet	–	–	0,26	1,44	0,92	2,72
Radkowice	łupek	eifel	1	–	0,50	0,64	0,10	0,31
Doły Opacie	dolomit	eifel	–	–	0,78	2,17	2,00	9,17
Zachełmie	dolomit	eifel	–	–	0,79	8,33	3,43	8,00
Mójcza	wapień	lanwirn	1	–	1,00	5,00	2,93	5,33
Wiśniówka	łupek	górny kambr	–	–	–	4,70	10,50	16,00
Janczyce IG 1, gł. 73,7 m	wapień	famen	–	0,85	1,72	1,79	0,81	1,48
Janczyce IG1, gł. 229,7 m	wapień	fran	–	0,86	2,84	4,17	1,56	4,31
Janczyce IG 1, gł. 705,1 m	dolomit	żywet	–	0,99	–	8,33	1,37	2,83
Janczyce IG 1, gł. 943,0 m	dolomit	żywet	–	–	–	4,17	1,04	2,59
Janczyce IG 1, gł. 951,5 m	dolomit	żywet	–	–	–	8,33	1,00	2,25
Janczyce IG 1, gł. 1239,3 m	łupek	eifel	–	1,15	–	25,00	50,00	114,00
Kowala–1, gł. 633,2 m	dolomit	żywet	–	0,64	0,26	1,50	0,57	1,14
Kowala–1, gł. 955,5 m	dolomit	eifel	–	0,73	0,72	1,79	1,14	4,21

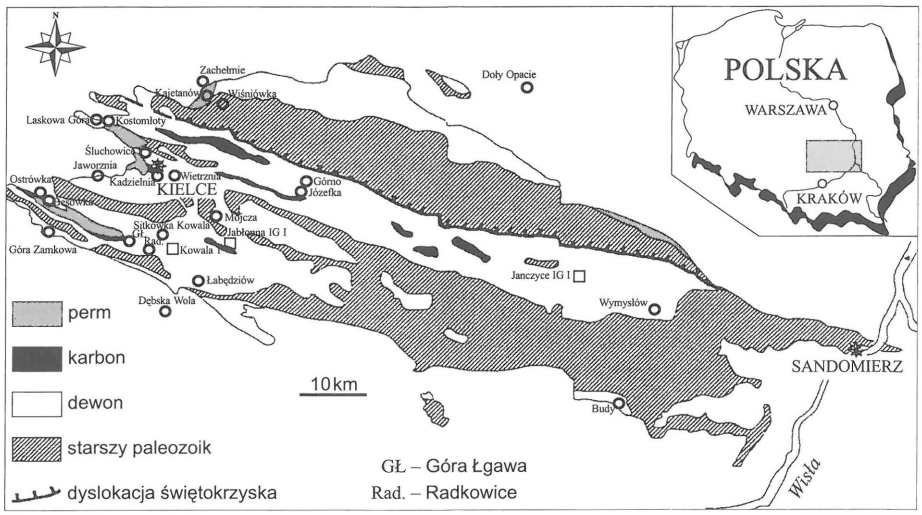
*Dane zaczerpnięto z pracy Belki (1990)

miczną rozpatrywanego rejonu ze szczególnym uwzględnieniem sekwencji dewońskich.

Próbki do badań oraz metodyka analizy GC–MS

Próbki do badań stanowią skały pochodzące z rdzeni trzech otworów wiertniczych: Jabłonna IG 1, Janczyce IG1 i Kowala 1 oraz z odsłonięć czynnych i nieczynnych kamieniołomów (tab. 1). Większość analizowanych próbek reprezentuje dewońskie skały margliste i węglanowe, które stanowią typowo morski materiał depozycyjny, tj. Kerogen II typu (Racki, 1993; Szulczewski, 1995). Wszystkie badane skały, po rozdrobnieniu do uziarnienia poniżej 0,2 mm, poddano wyczerpującej ekstrakcji w aparacie Soxhleta mieszaniną dwuchlorometanu i metanolu w proporcji objętościowej 93 : 7. Otrzymane ekstrakty, po oddzieleniu asfaltenów przez ich wytrącenie n-heksanem, rozdzielono przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej (płyty TLC 20 x 20 cm pokryte silikażelem 60 H o grubości warstwy silikażelu 0,25 mm) na frakcje alifatyczne, aromatyczne i polarne. Węglowodory frakcji n-heksanowych naniesionych na płyty TLC rozwijano n-heksanem.

Badaniom GC-MS poddano węglowodory alifatyczne i aromatyczne wydzielone z frakcji n-heksanowych. Ich rozdziału dokonano przy użyciu chromatografu HP 5890 na kolumnie kapilarnej HP-5 (średnica wewnętrzna 0,32 mm, grubość filmu fazy aktywnej 0,25 μm) o długości 30 m. Roztwór do analizy GC-MS przygotowano rozcieńczając 3 mg określonej frakcji w 1 ml dwuchlorometanu, a na kolumnę nastrzykiwano 1 μl roztworu. Stosowano split



Ryc. 1. Lokalizacja punktów poboru próbek na tle budowy geologicznej rejonu Gór Świętokrzyskich (wg Szulczewskiego, 1996). Kółkami zaznaczono kamieniołomy i naturalne odsłonięcia, kwadratami — otwory wiertnicze

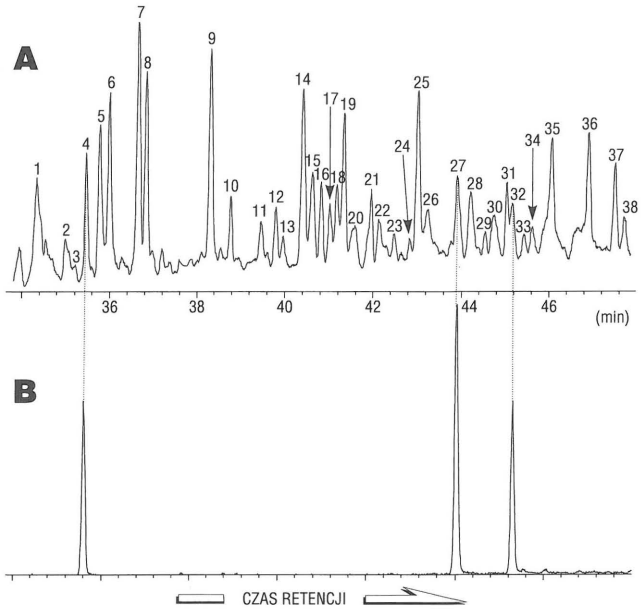
Fig. 1. Locality of sampling points on the geological sketch map of the Holy Cross Mountains region (after Szulczewski, 1996). Circles indicate quarries and natural outcrops, square points indicate boreholes

kolumny 30. Detekcję rozdzielanych składników prowadzono przy użyciu quadrupola masowego 5971A pracującego przy energii jonizacji 70 eV. Skanowanie prowadzono w interwale mas od 45 do 550 z częstością 1 s. Skład węglowodorów poszczególnych grup biomarkerów scharakteryzowano na podstawie ekstrakcji selektywnych jonów m/z z całkowitego chromatogramu masowego TIC.

Identyfikacji poszczególnych izomerów terfenyli zawartych w analizowanych próbkach dokonano przez porównanie ich czasów retencji i spektrów masowych z czasami retencji (koelucja) i spektrami masowymi odpowiednich struktur syntetycznych (Aldrich).

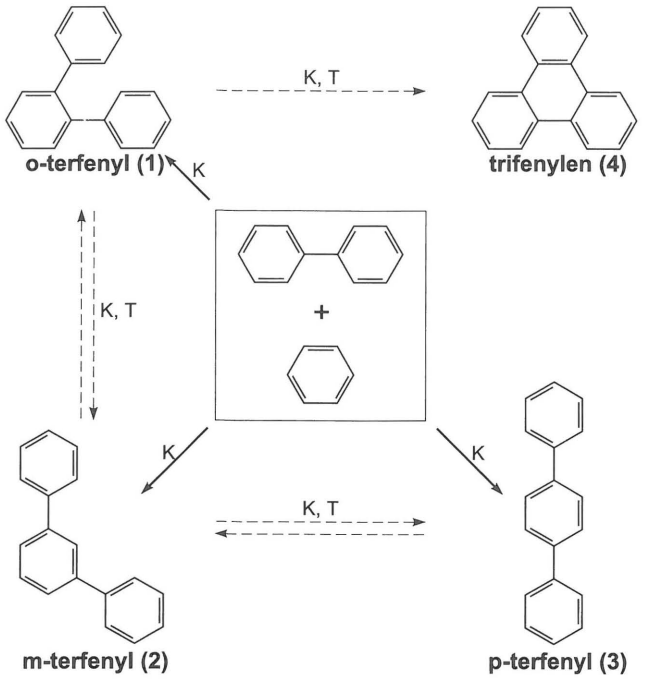
Analiza i omówienie wyników badań

Analiza wyników GC-MS frakcji aromatyczych bituminów wydzielonych z morskich skał węglanowych i ilastych paleozoiku Gór Świętokrzyskich (tab. 1) pozwoliła na stwierdzenie w nich trzech nowych składników charakteryzowanych przez jon bazowy m/z 230, których występowanie dotychczas nie jest opisane w literaturze (ryc. 2B). Ich położenie na chromatogramie węglowodorów aromatycznych ilustruje ryc. 2A, natomiast przypisanie struktur poszczególnym pikom ich najbliższego otoczenia zawarte jest w tab. 2. Bardzo podobna fragmentacja spektrów masowych obserwowanych nowych trzech składników pokazanych na ryc. 2B (m/z 230, 202, 152, 115, 101, 76, oraz kolejno ich relatywne intensywności 100, 8, 8, 25, 10, 6) uzasadniała przypuszczenie, że jest to grupa związków o podobnym



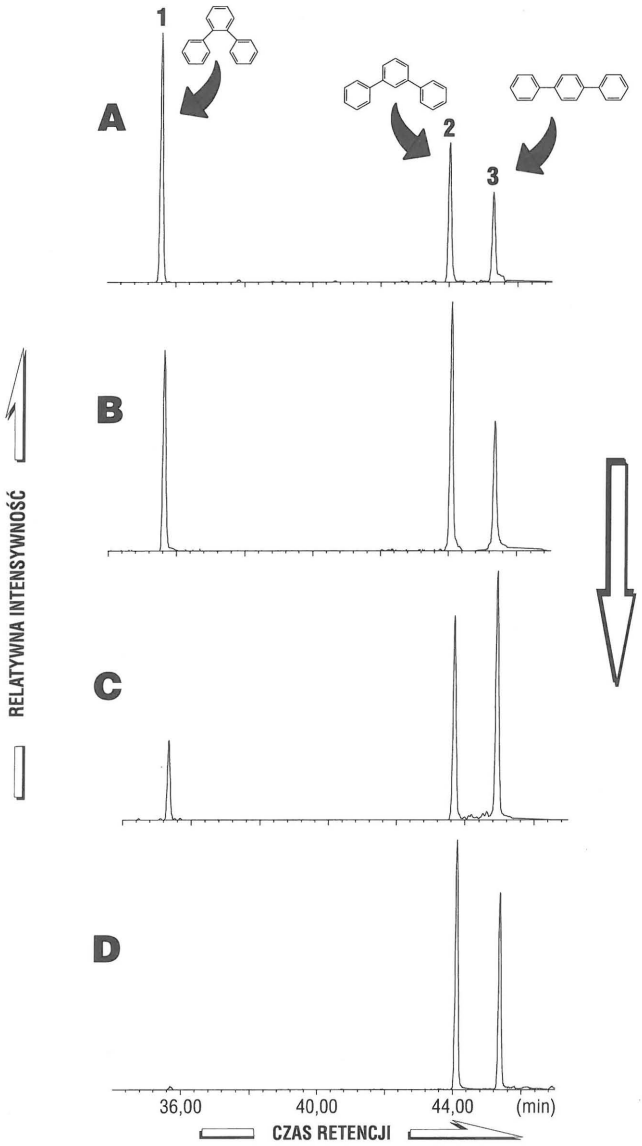
Ryc. 2. Częściowy chromatogram masowy TIC węglowodorów aromatycznych wydzielonych z próbki Janczyce IG 1, gł. 943,0 m (A) oraz chromatogram masowy m/z 230 pokazujący położenie terfenyli w mieszaninie węglowodorów aromatycznych (B). Opis pików tab. 2

Fig. 2. Partial mass chromatogram TIC of aromatic hydrocarbons isolated from sample Janczyce IG 1, depth 943,0 m (A) and mass chromatogram m/z 230 showing position of terphenyls in the mixture of aromatic hydrocarbons (B). Peak assignation in tab.2



Ryc. 3. Proponowany schemat tworzenia się terfenyli na drodze przeobrażeń geochemicznych. Przerywanymi strzałkami zaznaczo dalsze przeobrażenia katagenetyczne o-terfenylu (1) do m- (2) i p-terfenylu (3) oraz trifenylenu (4). K — składniki mineralnej matriks działające jako katalizator, T — efekt działania termalnego

Fig. 3. Proposed scheme of terphenyls generation upon geochemical transformations. Arrows with broken lines indicate further steps of o-terphenyl (1) transformation to m- (2), and p-terphenyl (3) as well as to triphenylene (4). K — indicates catalytic effect of mineral matrix, T — thermal effect

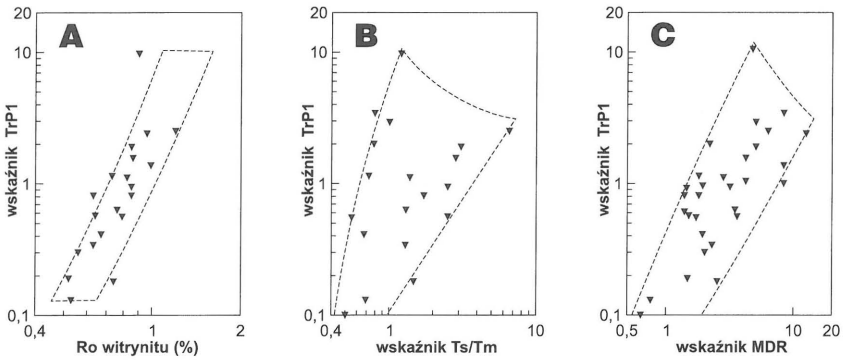


Ryc. 4. Zmiany dystrybucji terfenyli w próbkach o wzrastającej termalnej dojrzałości kerogenu (kierunek zaznaczony dużą strzałką). Opis próbek: A — Góra Łgawa, B — Wymysłów, C — Mójcza, D — Janczyce IG 1, gł. 1239,3 m. Opis pików: 1 — o-terfenyl, 2 — m-terfenyl, 3 — p-terfenyl

Fig. 4. Changes of terphenyls distribution in the samples of increasing kerogen maturity (increase of maturity is indicated by arrow downwords). Sample assignation: A — Góra Łgawa, B — Wymysłów, C — Mójcza, D — Janczyce IG 1, depth 1239,3 m. Peak assignation: 1 — o-terphenyl, 2 — m-terphenyl, 3 — p-terphenyl

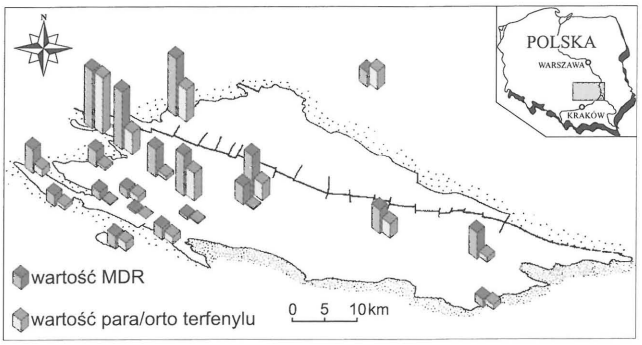
charakterze chemicznym. Ponadto, mając na uwadze, że struktury te są składnikami frakcji aromatycznej, oraz uwzględniając dominację intensywności największego jonu bazowego m/z 230, i w następnej kolejności jonu podwójnego m/z 115, z dużym prawdopodobieństwem można było przyjąć, że jon m/z 230 jest jonem molekularnym stwierdzonych struktur. Biblioteka danych *Chem Station* wskazywała, ze współczynnikiem wierności powyżej 85%, że strukturami tymi mogą być terfenyle. W istocie, struktury terfenyli stanowią trzy izomery: *orto* (1,1';2'1''–terfenyl), meta (1,1';3'1''–terfenyl) i para (1,1';4'1''–terfenyl), co pozostaje w pełnej zgodności z obserwowaną liczbą składników charakteryzowanych przez jon m/z 230 (ryc. 2B). Ich masa molekularna wynosi 230. Stąd wydawało się konieczne potwierdzenie identyfikacji orto-, meta- i para-terfenylu na podstawie porównania czasów retencji tych składników oraz ich spektrów masowych z takimi samymi danymi dla odpowiednich struktur syntetycznych (Aldrich).

Zarówno czasy retencji trzech struktur (m/z 230) rozpoznanych w próbkach bituminów pochodzących ze skał paleozoicznych Gór Świętokrzyskich (ryc. 2) jak i ich spektra masowe są zgodne kolejno, ze wzrostem czasu elucji, dla izomerów orto-, meta- i para-terfenylu. Stwierdzona kolejność czasów retencji izomerów terfenyli jest taka sama jak została określona przez Lee i in. (1979) w pracy odnoszącej się do badań chromatograficznych wielopierścieniowych związków aromatycznych. Niezmiernie istotnym jest wskazanie pochodzenia zidentyfikowanej grupy związków aromatycznych — **terfenyli**. Uważa się, że tylko niewielka ilość struktur aromatycznych zawartych w kerogenie bezpośrednio koreluje z prekursorami biologicznymi. Powszechnie uznanym jest, że bezpośrednie struktury macierzyste większości policyklicznych związków aromatycznych nie są generowane przez żywe organizmy (Grimmer & Düevel, 1970;



Ryc. 5. Korelacje między terfenylowym wskaźnikiem dojrzałości kerogenu TrP1 a refleksyjnością witrynitu Ro (A), wskaźnikiem dojrzałości Ts/Tm (B) i wskaźnikiem dojrzałości MDR (C). Dla osi pionowej i poziomej zastosowano skalę logarytmiczną, podobnie jak w pracy Chakhmakchev & Suzuki (1997) dla wskaźników z grupy alkilodibenzotiofenów

Fig. 5. Correlations between terphenyl maturity parameter TrP1 and vitrinite reflectance Ro (A), triterpenoid parameter Ts/Tm (B), and parameter MDR (C). Similarly as was illustrated for maturity parameters based on alkyldibenzothiophenes (Chakhmazkchev & Suzuki, 1997) logarithmic scales on both axes are applied



Ryc. 6. Przestrzenny obraz kształtowania się wartości wskaźników dojrzałości kerogenu MDR i TrP1 dla wybranych próbek z rejonu Gór Świętokrzyskich

Fig. 6. Spatial distribution of kerogen maturation parameters MDR and TrP1 of selected samples from the Holy Cross Mountains region

Grimmer i in., 1972; Hase & Hites, 1976). Główna część węglowodorów aromatycznych zawartych w kerogenie to produkty złożonych geochemicznych przeobrażeń, które nie mają bezpośredniego związku z prekursorami biologicznymi. Stąd przeobrażenia geochemiczne prowadzące do powstania terfenyli wymagają wyjaśnienia. Autorzy sugerują, że w utworach paleozoiku Gór Świętokrzyskich panowały sprzyjające warunki do tworzenia się terfenyli (duża koncentracja struktur pierwotnych, działanie katalityczne mineralnej matrix). Strukturami pierwotnymi mogły być, występujące w dużej ilości na etapie wczesnokatagenetycznych przeobrażeń kerogenu, bifenyl oraz benzen lub jego pochodne. W obecności domieszek glinokrzemianów (minerałów ilastych) w mineralnej matrix, tj. składników pełniących funkcję kwasów Lewisa, których obecność stwierdzono w badanych próbkach, następowało przyłączenie fenylu do bifenylu (ryc. 3). Obserwowany

Tab.2. Nazwy związków przypisane pikom na częściowym chromatogramie masowym TIC węglowodorów aromatycznych z próbki Janczyce IG 1, gł. 943,0 m ryc. 2A.

Numer piku	Przypisana nazwa związku
1	4-metylodibenzotiofen + 1-fenylonaftalen
2	3 & 2-metylodibenzotiofen
3	1-metylodibenzotiofen
4	**o-terfenyl** + n-alkan (C_{19})
5	3-metylofenantren
6	2-metylofenantren
7	9 & 4-metylofenantren
8	1-metylofenantren
9	2-fenylonaftalen
10	n-alkan (C_{20})
11	9 & 2-etylofenantren
12	2,6-dimetylofenantren
13	2,7-dimetylofenantren
14	3,10 & 3,9 & 2,10 & 1,3-dimetylofenantren
15	1,6 & 2,9-dimetylofenantren
16	1,7-dimetylofenantren
17	2,3-dimetylofenantren
18	1,9-dimetylofenantren
19	fluoranten
20	1,8-dimetylofenantren + trimetylodibenzotiofen
21	n-alkan (C_{21}) + benzonaftofuran
22	1,2-dimetylofenantren + benzonaftofuran
23 i 24	benzonaftofuran
25	piren
26	benzonaftofuran
27	**m-terfenyl**
28 do 31	trimetylofenantreny
32	**p-terfenyl**
33 i 34	trimetylofenantreny
35	metylopiren
36	metylobenzoantracen
37 i 38	metylopireny

skład terfenyli utworzonych w warunkach geochemicznych na etapie wczesnokatagenetycznym stanowi przede wszystkim *orto*-terfenyl (próbki o niskim Ro, tab. 1, ryc. 4), i stopniowo w mniejszej relatywnej koncentracji izomery *meta* i *para*. Mechanizm tworzenia się trzech izomerów terfenyli o obserwowanej relatywnej koncentracji *orto* > *meta* > *para* jest, na obecnym etapie badań, trudny do wyjaśnienia na podstawie elektrofilowego bądź rodnikowego przyłączenia fenylu do bifenylu i wymaga potwierdzenia eksperymentalnego. Mechanizm rodnikowego przyłączenia fenylu do bifenylu wydaje się najbardziej prawdopodobny. Jeśli tak, to jeszcze bardziej trudne do wyjaśnienia byłoby założenie selektywnego przyłączanie się fenylu tylko do jednego wielocyklicznego aromatu występującego w bogatej mieszaninie struktur aromatycznych kerogenu, tj. bifenylu. Po bardziej wnikliwej analizie wyników GC–MS okazało się, że w analizowanych próbkach występują również fenylonaftaleny i fenylofenantreny oraz ich alkilopochodne, jak też quaterfenyle. Wyszczególnione powyżej grupy związków utworzyły się również przez rodnikowe przyłączenie fenylu do struktur aromatycznych naftalenu, fenantrenu oraz ich alkilopochodnych. W utworach paleozoiku Gór Świętokrzyskich panowały więc generalnie sprzyjające warunki do tworzenia się fenylopochodnych z wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi oraz ich alkilopochodnymi (ryc. 3). Wyszczególnione ostatnio grupy związków fenylopochodnych są obecnie przedmiotem intensywnych badań identyfikacyjnych.

Podobnie jak w przypadku metylobifenyli (Cumbers i in., 1987), terfenyle (lub przez analogię do metylobifenyli — „fenylobifenyle") również wykazują zmiany relatywnej koncentracji poszczególnych izomerów od stopnia dojrzałości kerogenu w badanych próbkach. Mianowicie, wraz ze wzrostem termalnego przeobrażenia kerogenu zmniejsza się stężenie najmniej termicznie stabilnego izomeru *orto*-terfenylu na rzecz izomerów bardziej stabilnych tj. *meta*- i *para*-terfenylu (ryc. 4). W dużej mierze spadek koncentracji *orto*-terfenylu, obok migracji podstawnika fenylowego w inne, bardziej stabilne położenia na pierścieniu aromatycznym, może być spowodowany jego łatwym przejściem do stabilniejszej struktury o głębszej aromatyzacji tj. trifenylenu (ryc. 3, przeobrażenia późnokatagenetyczne). Autorzy proponują przyjęcie dwóch wskaźników opisujących stopień termalnego przeobrażenia kerogenu w oparciu o relatywną koncentrację izomerów terfenyli. Pierwszy to wskaźnik TrP1, przedstawiający iloraz relatywnej koncentracji izomeru *para* do izomeru *orto*. Drugi to wskaźnik TrP2, wyrażający iloraz sumy relatywnej koncentracji izomerów *meta* i *para* do izomeru *orto*. Ich zapis matematyczny przedstawiają poniższe równania:

$$TrP1 = \frac{[p-TrP]}{[o-TrP]} \qquad TrP2 = \frac{[m-TrP]+[p-TrP]}{[o-TrP]}$$

Zakres stosowalności obu proponowanych parametrów obejmuje cały przedział przeobrażeń katagenetycznych kerogenu, w tym, co jest szczególnie użyteczne, zakres okna ropnego. Ze wzrostem dojrzałości kerogenu ich wartości rosną. Uzyskane wartości wskaźników terfenylowych skorelowano z wartościami refleksyjności witrynitu Ro (ryc. 5A), i z wartościami najlepiej sprawdzających się biomarkerowych wskaźników przeobrażenia dla kerogenu z rejonu Gór Świętokrzyskich (Marynowski,

1998). Wykorzystano wskaźnik oparty na strukturach trisnorhopanowych Ts i Tm przedstawiający iloraz Ts/Tm (ryc. 5B), oraz wskaźnik bardzo przydatny do opisu stopnia termalnego przeobrażenia z grupy alkilodibenzotiofenów MDR (Radke i in., 1986), przedstawiający iloraz relatywnej koncentracji 4-metylodibenzotiofenu do 1-metylodibenzotiofenu (ryc. 5C). Dla porządku należy zaznaczyć, że wszystkie przedstawione wskaźniki dojrzałości kerogenu wykazują tendencję wzrostową wraz z głębokoscią zalegania próbki (otwór Kowala 1 i Janczyce IG 1, tab. 1). Przestrzenna ilustracja proponowanego terfenylowego wskaźnika dojrzałości kerogenu TrP1 w zestawieniu z wskaźnikiem MDR jest zilustrowana na ryc. 6. Ogólnie dojrzałość kerogenu w utworach paleozoiku wzrasta w kierunku północno-zachodnim i północnym rejonu Gór Świętokrzyskich. Świadczy to o większej intensywności dopływu geotermalnej energii do warstw paleozoiku w północno-zachodniej części rejonu Gór Świętokrzyskich i stopniowym jej zmniejszaniu się w kierunku wschodnim i południowym.

Autorzy wyrażają wdzięczność Pani Profesor Krystynie Kruszewskiej za pomoc w wykonaniu pomiarów refleksyjności witrynitu oraz cenne wskazówki przy interpretacji wyników badań, Panu Profesorowi Łukaszowi Karwowskiemu za pomoc i owocne rady udzielane podczas realizacji niniejszej pracy, dr hab. Markowi Narkiewiczowi za udostępnienie próbek z otworów Janczyce IG 1 i Kowala 1 oraz mgr Markowi Hojniakowi za wykonanie pomiarów GC-MS.

Literatura

ALEXANDER R., CUMBERS K.M. & KAGI R.I. 1986 — Alkylbiphenyls in ancient sediments and petroleums. Org. Geochem., 10: 841–845.

ALEXANDER R., FISHER S.J. & KAGI R.I. 1988 — 2,3-Dimethylbiphenyl: Kinetics of its cyclisation reaction and effects of maturation upon its relative concentration in sediments — Advances in Org. Geochem. 1987 (Mattavelli, Novelli eds.). Org. Geochem., 13: 833–837.

ALEXANDER R., NGO S.H. & KAGI R.I. 1991 — Identification and analysis of trimethylbiphenyls in petroleum. J. Chromatography, 538: 424–430.

ALEXANDER R., MARZI R. & KAGI R.I. 1990 — A new method for assessing the thermal history of sediments: a case study from the Exmouth Plateau in Northwestern Australia. The APEA Journal: 364–372.

BELKA Z. 1990 — Thermal Maturation and Burial History from Conodont Colour Alteration Data. Holy Cross Mountains, Poland Courier Forschung. Inst. Senckenberg, 118: 241–251.

CHAKHMAKHCHEV A., SUZUKI M. & TAKAYAMA K. 1997 — Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessment. Org. Geochem., 26: 483–490.

CHAKHMAKHCHEV A. & SUZUKI N. 1995a — Saturate biomarkers and aromatic sulfur compounds in oils and condensates from different source rock lithologies of Kazakhstan, Japan and Russia, Org. Geochem., 23: 289–299.

CHAKHMAKHCHEV A. & SUZUKI N. 1995b— Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleums from the Buzuluk depression, Russia. Org. Geochem., 23: 617–625.

CUMBERS K.M., ALEXANDER R. & KAGI R.I. 1986 — Analysis of methylbiphenyls, ethylbiphenyls and dimethylbiphenyls in crude oils,. J. Chromatography, 361: 385–390.

CUMBERS K.M., ALEXANDER R. & KAGI R.I. 1987 — Methylbiphenyl, ethylbiphenyl and dimethylbiphenyl isomer distributions in some sediments and crude oils. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 3105–3111.

GARRIGUES P., DE SURY R., ANGELIN M.L., BELLOCQ J., OUDIN L. & EWALD M. 1988 — Relation of the methylated aromatic hydrocarbon distribution pattern to the maturity of organic matter in ancient sediments from the Mahakam delta. Geochim. Cosmochim. Acta, 52: 375–384.

GRIMMER G. & DÜEVEL D. 1970 — Biosynthetic formation of polycyclic hydrocarbons in higher plants. VIII Carcinogenic hydrocarbons in human environment. Z. Naturforsch. B, 25: 1171–1175.

GRIMMER G., JACOB J. & HILDEBRANDT A. 1972 — Hydrocarbons in human environment. IX Content of polycyclic hydrocarbons in Iceland soil. Z. Krebsforsch., 76: 65–72.

HASE A. & HITES R. A. 1976 — On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments: biosynthesis by anaerobic bacteria. Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 1141–1143.

HUGHES W.B. 1984 — Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliciclastic sources. In Petroleum Geochemistry and Source Rocks Potential of Carbonate Rocks (Palacas J.G. Ed.), AAPG Memoir, Tulsa, 9: 181–196.

HUGHES W.B., HOLBA A.G. & DZOU L.I.P. 1995 — The ratios of diobenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. Geochim. Cosmochim. Acta, 59: 3581–3598.

LEE M.L., VASSILAROS D.L., WHITE C.M. & NOVOTNY M. 1979 — Retention indices for programmed — temperature capilary—column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. Analytical Chemistry, 51: 768–773.

MARYNOWSKI L. 1997 — Stopień dojrzałości materii organicznej ze skał węglanowych dewonu Gór Świętokrzyskich. Prz. Geol., 45: 899–904.

MARYNOWSKI L. 1998 — Stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej ze skał dewonu Gór Świętokrzyskich, analiza biomarkerów metodą GC–MS — praca doktorska, Uniwersytet Śląski, Sosnowiec: 169.

MIGASZEWSKI Z. 1990 — Synsedymentacyjne utwory hydrotermalne dewonu środkowego i górnego Gór Świętokrzyskich. Pr. Państw. Inst. Geol., 79: 5–55.

PÜTTMAN W. & SCHAEFER R.G. 1989 — The composition of aromatic hydrocarbons trapped in coals and its relation to carbonization properties, International Conference on Coal Science, Procedings, Tokyo, Japan, 1: 7–78.

RAĆKI G. 1993 — Evolution of the bank to reef complex in the Devonian of the Holy Cross Mountains. Acta Palaeont. Pol., 37: 87–182.

RADKE M. 1987 — Org. Geochem. of aromatic hydrocarbons. Advances in Petroleum Geochemistry, 2: 141–207.

RADKE M. 1988 — Application of aromatic compounds as marurity indicators in source rocks and crude oils. Marine and Petroleum Geology, 5: 224–236.

RADKE M.&WELTE D. H.& WILLSCH H. 1986 — Maturity Parameters Based on Aromatic Hydrocarbons: Influence of the Organic Matter Type. Org. Geochem., 10: 51–63.

RADKE M. & WILLSCH H. 1994 — Extractable alkyldibenzothiophenes in Posidonia shale (Toarcian) source rocks: Relationship of yields to petroleum formation and expulsion. Geochim. Cosmochim. Acta, 58: 5223–5244.

RADKE M., WILLSCH H., LEYTHAEUSER D. & TEICHMÜLLER M. 1982 — Aromatic components of coal: relation of distribution pattern to rank. Geochim. Cosmochim. Acta, 46: 1831–1848.

REQUEJO A.G., SASSEN R., McDONALD T., DENOUX G., KENNICUTT II M.C.& BROOKS J.M. 1996 — Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH) as indicators of the source and maturity of marine crude oils. Org. Geochem., 24: 1017–1033.

SCHOU L. & MYHR M.B. 1988 — Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. Advances in Org. Geochem. 1987 (Mattavelli, Novelli eds.) Org. Geochem., 13: 61–66.

SZULCZEWSKI M. 1995 — Depositional evolution of the Holy Cross Mts. (Poland) in the Devonian and Carboniferous — a review. Geol. Quart., 39: 471–488.

SZULCZEWSKI M. 1996 — Outline of the Holy Cross Mountains geology. Sixth European Conodont Symposium, Ecos VI (Szulczewski M. & Skompski S. eds.): 5–11.

WHITE C.M. & LEE M.L. 1980 — Identification and geochemical significance of some aromatic components of coal. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 1825—1832.

YAWANARAJAH S.R. & KRUGE M.A. 1994 — Larine shales and oil shales from Stellarton Basin, Nova Scotia, Canada: organofacies variations and use of polyaromatic hydrocarbons as maturity indicators. Org. Geochem., 21: 153–170.

YEW F.F. & MAIR B.J. 1966 — Isolation and identification of C_{13} to C_{17} alkylnaphthalenes, alkylbiphenuls, and alkyldibenzofurans from the 275 to 305°C dinuclear aromatic fraction of petroleum. Analytical Chemistry, 38: 231–237.