

Irena Matyasik, Wojciech Bielań  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Oznaczanie jakościowe i ilościowe (za pomocą pułapki jonowej Polaris Q) związków chemicznych: oleananu i bisnorhopanu, stosowanych w interpretacji geochemicznej

### Wprowadzenie

Biomarkery to związki organiczne pochodzące od żywych organizmów zachowujące podstawowy szkielet węglowy (lub z niewielkimi zmianami) swoich biologicznych prekursorów. Występują one w macierzystej osadowej materii organicznej, z której generowane są ropy naftowe. Biomarkery występują także we wszystkich produktach będących efektem przeobrażeń termicznych osadowej materii organicznej (w kerogenie, węglu brunatnym czy kamiennym). Do podstawowych grup biomarkerów stosowanych w interpretacji geochemicznej systemów naftowych należą m.in.: hopany, sterany, diterpeny, izoprenoidy.

Biomarkery tego typu posiadają szereg zastosowań w geochemii naftowej, m.in. do określania środowiska depozycji materii organicznej, stopnia dojrzałości termicznej, cech genetycznych, litologicznych lub wieku geologicznego.

Potwierdzenie obecności ze stuprocentową pewnością konkretnych związków chemicznych (np. oleananu) ułatwia znacznie korelację w układach: skała macierzysta–ropa naftowa, jak i ropa naftowa–ropa naftowa. W dotychczasowej praktyce laboratoryjnej, realizując prace badawcze

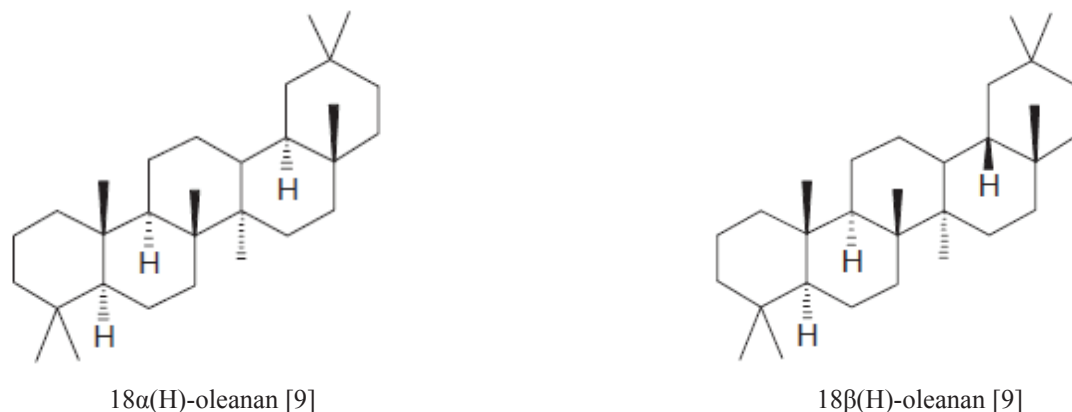
dla potrzeb geologii poszukiwawczej i złożowej, napotymano na próbki sprawiające szczególną trudność w identyfikacji interesujących biomarkerów. Te próbki wykorzystano w obecnej pracy do potwierdzenia obecności oleananu i bisnorhopanu lub jej wykluczenia, stosując ich wzorce. Do takich próbek należą w pierwszym rzędzie próbki rop naftowych z przedgórza Karpat, gdzie w przeszłości, dysponując jedynie aparaturą GC/MS z pojedynczą jonizacją, rozpoznawano pik występujący bezpośrednio przed  $C_{30}$  hopanem jako oleanan. Dla potwierdzenia jego obecności wykonano w dalszych pracach (po zakupie pułapki jonowej) analizę z podwójną jonizacją i wówczas pojawiły się wątpliwości co do identyfikacji tego związku. Dlatego zakupiono wzorzec oleananu, którego widmo masowe miało być podstawą w analizie chromatogramów jonowych m/z 191.

Drugim aspektem pracy była identyfikacja innego związku z grupy pentacyklicznych triterpenów – bisnorhopanu, który także sprawia trudności w identyfikacji, a może on być szczególnie przydatny w korelacji niektórych rop karpackich.

### Identyfikowane biomarkery zastosowane do interpretacji geochemicznej

Oleanan jest diagenetycznym produktem powstałym ze specyficznych związków występujących w żywych roślinach. Oleanan, będący składnikiem glikozydów roślinnych, znajduje się w tysiącach gatunków roślin typu *An-*

*giospermae*. Współczesne badania wykazały, że należą one do jednego kladu (pochodzą z jednej taksonomicznej grupy o wspólnym przodku), którego bujny rozkwit przypada na okres środkowej kredy (turon). W związku z tym



Rys. 1. Wzory strukturalne izomerów oleananu

obecność oleananu w próbkach geologicznych wskazuje na udział materii organicznej typu lądowego związanego z roślinami *Angiospermae* oraz na ich wiek geologiczny (kreda lub młodsze osady). Co ważne, procesy chemiczne prowadzące do powstawania oleananu są odmienne od procesów tworzenia innych triterpenoidów, będących szeroko rozpowszechnionymi w zielonych roślinach lądowych, bakteriach czy grzybach [8].

Oleanan ma dwa stereoizomery: 18α(H)-oleanan i 18β(H)-oleanan (rysunek 1), z których pierwszy jest bardziej stabilny termodynamicznie i przez to znacznie częściej spotykany w próbkach geologicznych (zwłaszcza w próbkach dojrzałych rop naftowych i ekstraktów bituminów). Oba izomery są odporne na procesy wtórne zachodzące w złożach (np. na biodegradację), co czyni je bardzo użytecznymi w pracach korelacyjnych. W celu określenia udziału materiału roślinnego typu *Angiospermae* do osadów stosuje się wskaźnik: (18α(H)-oleanan + 18β(H)-oleanan)/17α(H)-hopan. Wartość tego wskaźnika dla skał macierzystych trzeciorzędowych powinna być wyższa niż 0,2 [4]. Trzeba jednak brać pod uwagę fakt, że na wyższych stopniach dojrzałości termicznej wpływ na wzrost wartości wskaźnika oleananowego może mieć proces rozkładu hopanu. Z tego powodu wysoko przeobrażone ropy mogą mieć wyższą wartość tego wskaźnika niż źródłowa materia organiczna. Równowaga termodynamiczna między 18α(H)-oleananem i 18β(H)-oleananem jest osiągnięta przy  $R_0 = 0,6\%$ , tak więc dla stopnia dojrzałości termicznej mierzonej w skali refleksyjności wityrynytu  $< 0,8\%$  oba izomery oleananu powinny być brane pod uwagę podczas obliczania tego wskaźnika. Poza tym środowisko depozycji osadów jest dodatkowym czynnikiem, który wpływa na rozkład oleananu. Oleanan nie jest spotykany w niektórych kredowych i trzeciorzędowych morskich ewaporatowych lub węglanowych skałach macierzystych, a także w ropach naftowych generowanych z tychże utworów ze względu

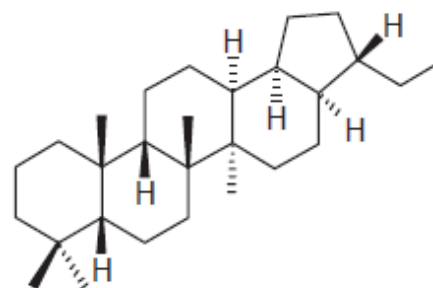
na nieobecność terygenicznego materiału roślinnego podczas depozycji osadów. Oleanan najlepiej zachowuje się w osadach deltowych, na które wpływ miały prądy morskie w czasie wczesnej diagenety.

Oleanan wobec takiej charakterystyki ma podwójne znaczenie w określaniu wieku geologicznego oraz udziału terygenicznego materiału roślinnego (rośliny kwitnące).

W związku z tym w przypadku prac badawczych prowadzonych dla systemów naftowych mezozoicznych i młodszych jego obecność lub brak ma istotne znaczenie dla typowania źródeł generacji węglowodorów.

Według doniesień literaturowych, często równoległe z oleananem występuje lupan (spektra masowe oleananu i lupanu są bardzo podobne do siebie z wyjątkiem występowania w przypadku lupanu jonu fragmentacyjnego m/z 369), którego obecność w próbkach geologicznych jest bardziej powszechna, niż sądzono. Jego występowanie jest szczególnie charakterystyczne w basenach naftowych położonych na wysokich szerokościach geograficznych [5].

Innym związkiem chemicznym, który także okazał się istotnym dla prac korelacyjnych w ropach naftowych karpackich, jest bisnorhopan, występujący na chromatogramie jonowym m/z = 191 wśród grupy pentacyklicznych triterpenów. Wzór strukturalny tego biomarkera przedstawiono



Rys. 2. Wzór strukturalny 17α(H),21β(H)-28,30-bisnorhopanu

na rysunku 2. Jest on znacznikiem świadczącym prawdopodobnie o działalności bakterii podczas depozycji materii organicznej w środowisku anoksycznym. Relatywna zawartość bisnorhopanu w ropach naftowych wzrasta wraz ze wzrostem zawartości siarki, a maleje ze wzrostem przeobrażenia termicznego. Temperatura to jeden z czynników determinujących jego relatywną koncentrację [2].

### Metodyka badań

Ekstrakcję bituminów ze skały prowadzono w Soxletach przez około 24 godziny, a jako czynnik ekstrahujący stosowano dichlorometan. Otrzymane próbki ekstraktów bitumicznych były pozabawiane asfaltenów poprzez zastosowanie n-heksanu, a następnie na kolumnach pakowanych były rozdzielane na frakcje węglowodorów nasyconych, aromatycznych i żywic. Kolumnę wypełniano mieszaniną silikażelu i tlenku glinu (2:1). Węglowodory nasycone wymywano n-heksanem, węglowodory aromatyczne mieszaniną n-heksan/toluen (1:3), a żywice mieszaniną dichlorometan/metanol (1:1). Rozdział na frakcje próbek rop naftowych był wykonywany w identyczny sposób jak próbek ekstraktów bitumicznych [3].

Analizy przeprowadzono na chromatografie gazowym Trace GC Ultra sprzężonym z pułapką jonową Polaris Q. Do oznaczeń GC/MS stosowano kolumnę chromatograficzną kapilarną RTX-5MS, o parametrach: długość 30 m; średnica wewnętrzna 0,25 mm; grubość filmu 0,25  $\mu\text{m}$ . Użyty program temperaturowy był następujący:

- początkowa temp. 60°C – izoterma 1 min,
- następnie wzrost temperatury do 310°C z szybkością przyrostu 4°C/min,
- izoterma w 310°C – 15 min.

### Identyfikacja

Izomery oleananu i bisnorhopan analizowane techniką GC/MS identyfikowane były we frakcji nasyconej rop naftowych i ekstraktów bitumicznych. Izomery oleananu były identyfikowane przy fragmentacji  $m/z = 191$  (jon potomny) i  $m/z = 412$  (jon macierzysty), natomiast 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopan przy fragmentacji  $m/z = 191$  (jon potomny) i  $m/z = 384$  (jon macierzysty). Oleanan jest wymywany z kolumny chromatograficznej tuż przed 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-C<sub>30</sub>H<sub>52</sub> hopanem, natomiast 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopan ma nieznacznie krótszy czas retencji od czasu retencji C<sub>29</sub> hopanu, co przedstawiono na rysunku 3 [5]. Użycie czasu retencji jako kryterium identyfikacji jest w tego typu analizach

Stosowanie tego związku w powyższym kontekście jest problematyczne w przypadku próbek o wyższej dojrzałości termicznej. Związek ten został zidentyfikowany w większości badanych próbek ekstraktów bituminów z warstw menilitowych jednostki skolskiej. Jego identyfikacja jest kluczowym punktem w pracach korelacyjnych w układzie skała macierzysta–ropa naftowa.

Stosowanym rozpuszczalnikiem próbek był n-heksan. Każdorazowo dozowano 1  $\mu\text{l}$  roztworu próbki.

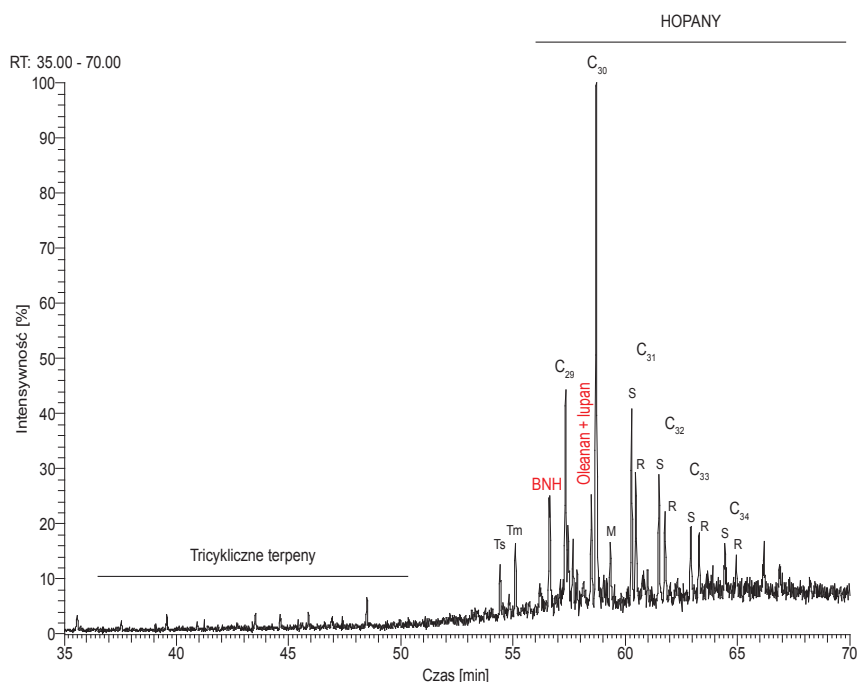
Otrzymane spektrogramy masowe frakcji nasyconej analizowanych próbek w trybie pełnego skanowania (TIC) oraz w trybie wybranych jonów fragmentacyjnych (SIM), w interwale mas 50 do 650, poddawano obróbce komputerowej, wybierając do identyfikacji spektrogramy masowe konkretnych klas biomarkerów.

Przy analizie chromatogramów jonowych i widm masowych wybranych związków wykorzystano wzorce następujących związków chemicznych:

- 18 $\alpha$ (H)-oleananu,
- 18 $\beta$ (H)-oleananu,
- 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopanu.

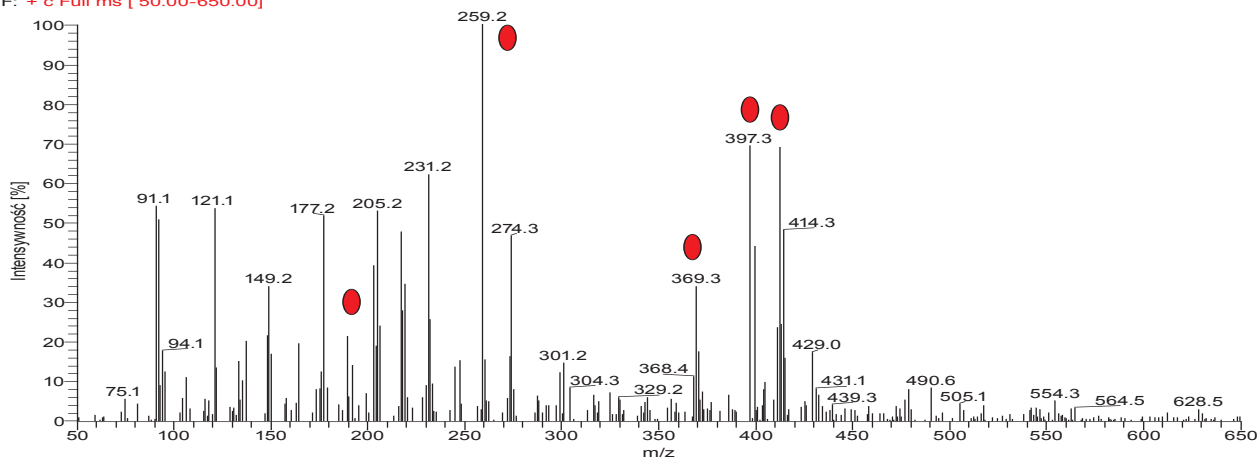
W pracy skupiono się głównie na oznaczeniach jakościowych powyższych biomarkerów ze względu na fakt, iż obecność danego biomarkera, jak i jego względna ilość ma zasadnicze znaczenie. Poprzez porównanie widm masowych analizowanych próbek geologicznych i wzorców potwierdzono lub wykluczono obecność danych biomarkerów w badanych ropach naftowych i ekstraktach bitumicznych. Oznaczenie ilościowe potraktowano drugorzędnie z uwagi na jego mniejszą użyteczność w interpretacji geologicznej.

pomocne, ale niewystarczające. W celu poprawnej identyfikacji stosuje się porównania widm masowych związków oznaczanych z widmami masowymi wzorców. Widma masowe otrzymane podczas analiz zostały przedstawione na rysunku 4, na którym widmo oznaczone jako „A” przedstawia oleanan z próbki ropy naftowej Łodyna-90K, natomiast „B” to widmo wzorca oleananu. Jonami charakterystycznymi dla oleananu są jon macierzysty  $m/z$  412, jon  $m/z$  397, jon  $m/z$  259 oraz jon potomny  $m/z$  191. Jak widać na rysunku 4 (widmo A), widmo masowe oleananu z próbki różni się nieco od wzorcowego – w widmie z próbki jest więcej jonów pochodzących np. od steraanów.

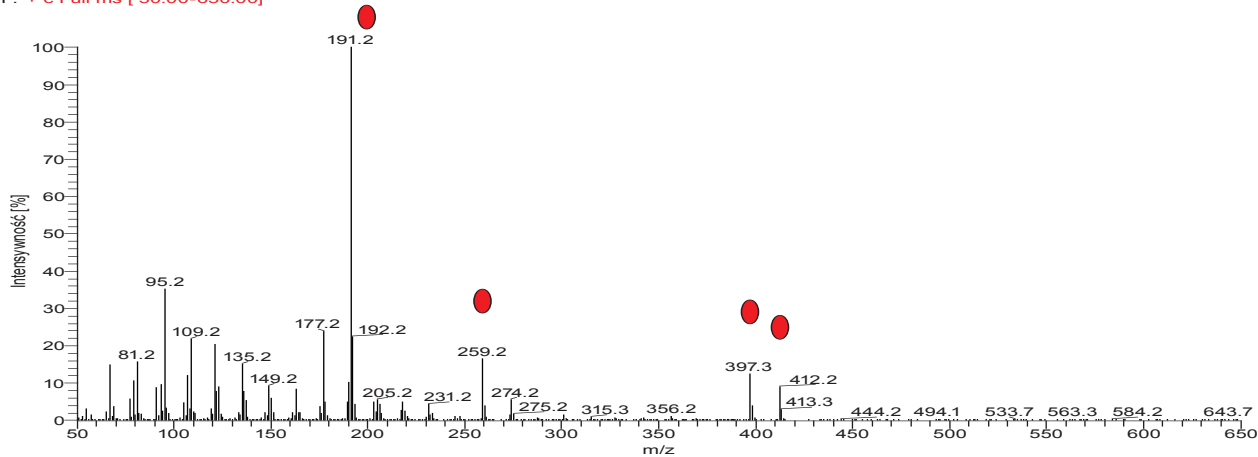


Rys. 3. Rozkład węglowodorów z grupy hopenów ( $m/z = 191$ ) we frakcji nasyconej ropy naftowej z odwiertu Łodyna-90K

129-11 #5921-5939 RT: 58.40-58.57 AV: 19 SB: 123 57.76-58.34, 58.61-59.18 NL: 8.53E3  
F: + c Full ms [ 50.00-650.00]



Wzorzec-18aOleananSt4 #6475-6519 RT: 58.03-58.30 AV: 15 SB: 74 57.46-58.01, 58.33-59.36 NL: 7.52E6  
F: + c Full ms [ 50.00-650.00]



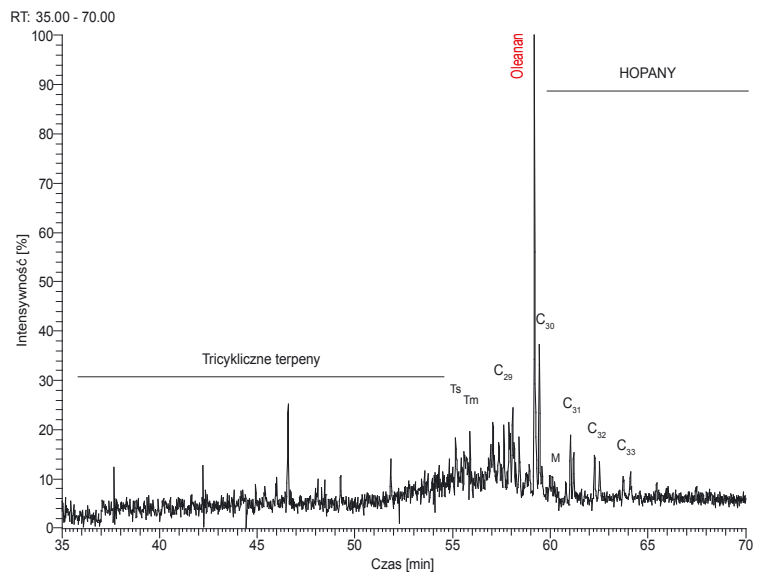
Rys. 4. Widma masowe oleananu (A – z próbki ropy naftowej Łodyna-90K – wraz z oleananem występuje lupan, co objawia się obecnością  $m/z = 369$ , B – wzorca)

Pozostaje jeszcze dyskusyjna sprawa obecności lupanu – związku wymywanego z kolumny wspólnie z oleananem, który, jak wspomniano, różni się jedynie jonem fragmentacyjnym  $m/z$  369. Jon ten w przypadku badanych próbek występuje w niektórych próbkach, np. w Łodynie czy Czarnej. Oznaczałoby to, że dla takich próbek powinno się zastosować jeszcze inne metody analityczne pozwalające na rozdzielenie oleananu od lupanu, co jest możliwe po wprowadzeniu kolumny kapilarnej z fazą polarną lub wykorzystaniu techniki HPLC [5]. Obecnie po wykonaniu analiz GC/MS możemy stwierdzić, że próbki w których występuje oleanan w ilościach powyżej 10 ppm, to te z jednostki skolskiej i śląskiej. Z kolei w próbkach rop i ekstraktów z osa-

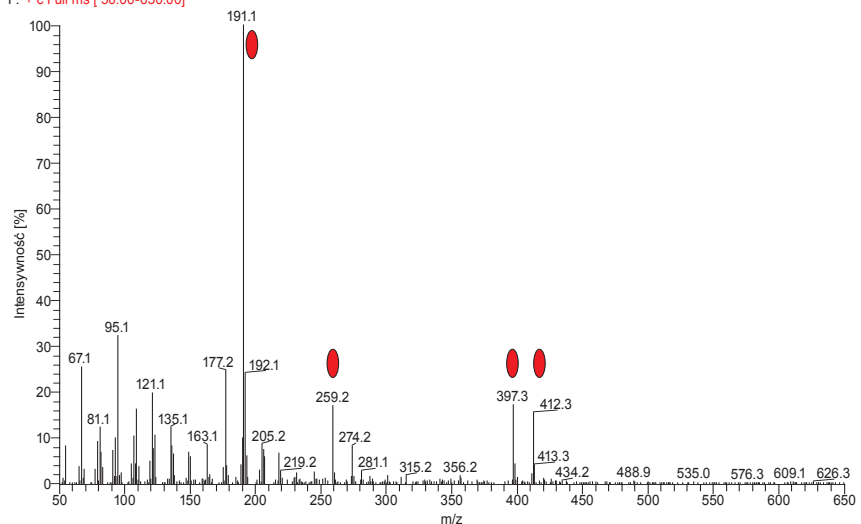
dów jurajskich zawartość oleananu jest poniżej 10 ppm i w takich przypadkach jego obecność należy tłumaczyć zbieraniem z osadów podczas migracji. Jest to bardzo ważny wniosek w ocenie genetycznej rop akumulowanych na przedgórzu Karpat, ponieważ uznawano, że mają one związek genetyczny z ropami fliszowymi Karpat. Niewątpliwie analizowane próbki mają w swoim składzie udział materii pochodzenia lądowego, przy czym najwyższy udział stwierdzono w próbce ekstraktu bitumicznego z utworów fliszowych Karpat oznaczonej jako D-1 (rysunek 5). Dla tej próbki obecność oleananu jest niezaprzeczalna, a ponadto przewaga tego związku nad C<sub>30</sub> hopenem pozwala wnioskować o wieku materii źródłowej [1]. Dodatkowym wytłumaczeniem tego faktu może być dominacja materiału deponowanego w środowisku szelfowym przy małym udziale bakterii w destrukcji substancji organicznej [7].

Drugim analizowanym związkiem był 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopan, którego obecność okazała się ważnym czynnikiem w pracach korelacyjnych prowadzonych dla macierzystych skał w utworach fliszowych Karpat.

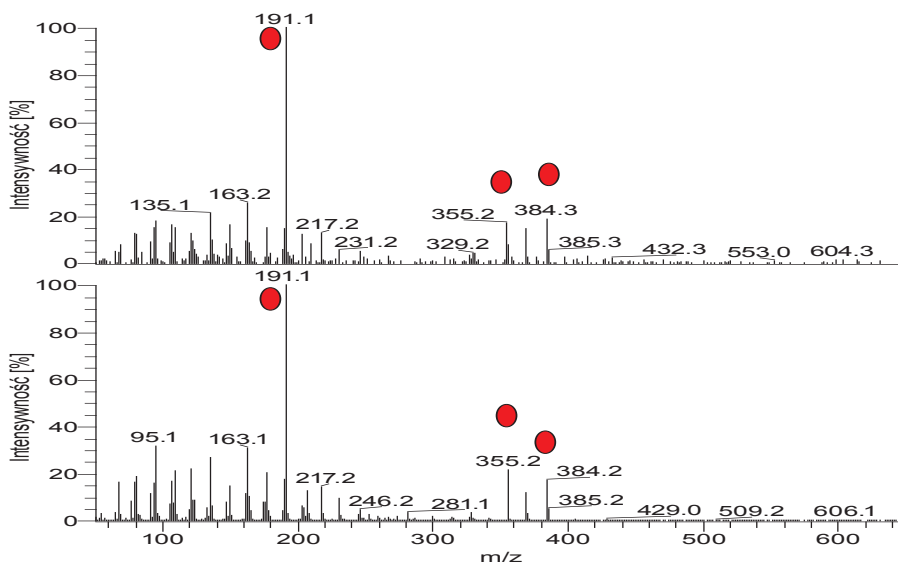
Widma masowe 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopanu otrzymane podczas analiz zostały przedstawione na rysunku 6, gdzie widmo A przedstawia 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopan z próbki ropy naftowej



300-12Dukla-1k5313 #6527-6560 RT: 59.12-59.35 AV: 12 SB: 56 58.30-59.02 , 59.37-59.82 NL: 7.13E4  
F: + c Full ms [ 50.00-650.00]



Rys. 5. Rozkład węglowodorów z grupy hopenów ( $m/z = 191$ ) we frakcji nasyconej ekstraktu bituminów z utworów fliszowych Karpat z odwiertu D-1 (A) i widmo masowe związku zidentyfikowanego jako oleanan (B)

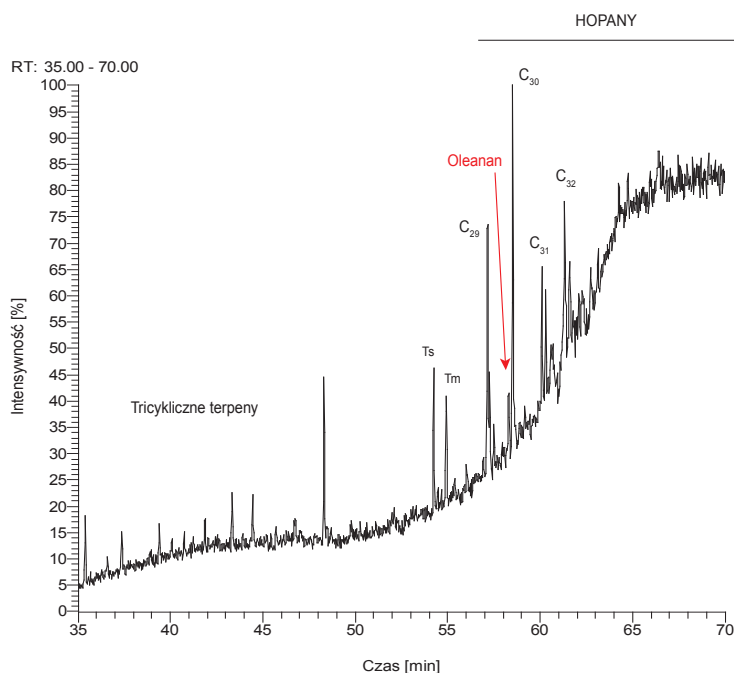


Rys. 6. Widma masowe 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopanu (A – z próbki ropy naftowej Łodyna-90K, B – wzorca)



Łodyna-90K, natomiast widmo B – wzorzec  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})-28,30\text{-bisnorhopanu}$ . Jonami charakterystycznymi dla tego biomarkera są: jon macierzysty  $m/z$  384, jon  $m/z$  355 oraz jon potomny  $m/z$  191. Jak widać na rysunku 6, widmo masowe  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})-28,30\text{-bisnorhopanu}$  znajdującego się w próbce ropy naftowej jest bardzo zbliżone do widma masowego wzorca tego związku.

Dzięki porównaniom widma wzorcowego z widmami otrzymanymi z analizowanych próbek stwierdzono obecność tego związku, na poziomie 60 ppm, tylko w próbkach ropy naftowych i ekstraktów bituminów z jednostki skolskiej (rysunek 7). W pozostałych próbkach prezentowanych w tej pracy (tablica 1) nie potwierdzono obecności tego specyficznego biomarkera. Oznaczać to może, że ropy z jednostki skolskiej stanowią odrębną grupę genetyczną.



Rys. 7. Rozkład węglowodorów z grupy hopenów ( $m/z = 191$ ) we frakcji nasyconej ekstraktu bitumicznego Zawada-7K

### Oznaczenie ilościowe

Dla porównywania zawartości bezwzględnych specyficznych związków w poszczególnych próbkach konieczne jest opracowanie metody oznaczania ilościowego.

Dla każdego z wzorców:  $18\alpha(\text{H})\text{-oleananu}$ ,  $18\beta(\text{H})\text{-oleananu}$  i  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})-28,30\text{-bisnorhopanu}$  sporządzono po 5 roztworów kalibracyjnych o następujących stężeniach: 1 ppm, 10 ppm, 40 ppm, 70 ppm i 100 ppm. Wykonano po 5 analiz każdego wzorca (5 różnych stężeń dla danego wzorca) w celu sporządzenia krzywych kalibracyjnych, które zostały wykonane na podstawie

powierzchni pików odpowiadających odpowiednim stężeniom roztworów biomarkerów. Krzywe kalibracyjne dla wszystkich wzorców są funkcjami liniowymi. Dla przykładowych próbek ropy naftowych i ekstraktów bitumicznych wstępnie oznaczono ilościowo zawartość biomarkerów. Oznaczono ilościowo sumę izomerów oleananu (z powodu nakładania się pików odpowiadających tym związkom chemicznym), a także wyznaczono ilość  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})-28,30\text{-bisnorhopanu}$  i wartości te pokazano w tablicy 1. Prezentowane wyniki oznaczeń ilościowych

Tablica 1. Zawartość oleananu (jako suma izomerów  $18\alpha(\text{H})\text{-oleananu}$  i  $18\beta(\text{H})\text{-oleananu}$ ) oraz  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})-28,30\text{-bisnorhopanu}$  w badanych próbkach ropy naftowych i ekstraktów bitumicznych (wartości szacunkowe)

Nazwa próbki / jednostka geologiczna	$18\alpha(\text{H})\text{-oleanan} + 18\beta(\text{H})\text{-oleanan}$ [ppm]	$17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})-28,30\text{-bisnorhopan}$ [ppm]
Łodyna-90K (ropa naftowa) / skolska	~10	~60
Łodyna-90K (ekstrakt bitumiczny) / skolska	~10	~60
Czarna (ropa naftowa) / śląska	~15	–
Humniska (ropa naftowa) / śląska	<10	–
Pławowice (ropa naftowa) / przedgórze Karpat	<5	–
Jastrząbka Stara (ropa naftowa) / przedgórze Karpat	<10	–
Zawada-7K (ekstrakt bitumiczny) / przedgórze Karpat	<5	–
D-1 (ekstrakt bitumiczny) / śląska	~20	–

są pierwszym etapem prowadzonych obecnie prac w kierunku wyznaczenia ilości bezwzględnej, która zazwyczaj

nie jest konieczna w przypadku obliczania wskaźników geochemicznych.

## Wnioski

Zastosowane wzorce biomarkerów pozwoliły na jednoznaczne zidentyfikowanie bisnorhopanu i oleananu w próbkach rop naftowych i ekstraktów bitumicznych. Do tej pory identyfikacja tego typu niejednokrotnie wzbudzała wątpliwości. Uzyskane widma masowe badanych wzorców zostały wprowadzone do własnej biblioteki widm, co będzie podstawą przy poprawnej identyfikacji badanych próbek geologicznych. Wyniki zaprezentowane w tej pracy zwróciły uwagę na współwystępowanie oleananu i lupanu, które mogą być rozróżnione tylko po niezwykle dokładnym porównaniu widm masowych obu tych związków chemicznych (kluczowym dla rozróżnienia powyższych związków jest fragment m/z 369). Niezwykle ważne dla interpretacji geochemicznej jest rozstrzygnięcie kwestii, czy w danej próbce występuje oleanan, czy lupan, czy też oba związki jednocześnie. Współwystępowanie tych związków, tak jak miało to miejsce w jednostce skolskiej, świadczy o udziale materiału terygenicznego. Jeżeli natomiast występuje tylko oleanan, czyli brak jonu fragmentacyjnego m/z 369, wówczas możemy ograniczyć zakres stratygraficzny, z którego pochodzi materia źródłowa, do utworów nie starszych niż górna kreda. Z kolei wysoka zawartość oleananu – tak jak to miało miejsce w przypad-

ku odwiertu D-1 – związana jest z dwoma czynnikami: trzeciorzędowym pochodzeniem materii źródłowej typu łądowego związanego z roślinami okrytonasiennymi oraz doprecyzowaniem środowiska sedymentacji (ograniczając go do środowiska szelfowego).

Do badań wybrano najbardziej problematyczne w interpretacji geochemicznej próbki rop naftowych i ekstraktów bitumicznych, dla których najistotniejsze było oznaczenie jakościowe – potwierdzenie lub wykluczenie obecności poszukiwanych związków. Wyniki tej pracy są ważne dla prac geologicznych w Karpatach, ponieważ dostarczają wiarygodne narzędzie do identyfikacji znaczników biologicznych. Na podstawie uzyskanych rezultatów możemy stwierdzić, że ropy naftowe jednostki skolskiej należą do odrębnej grupy genetycznej z uwagi na potwierdzoną obecność specyficznego związku 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-28,30-bisnorhopanu, który nie występował w pozostałych badanych próbkach. Z kolei ilościowe oznaczenie oleananu pozwoliło na stwierdzenie niskich jego zawartości (<5 ppm) w ropach i ekstraktach bituminów z utworów jurajsko-kredowych, co może być związane z wychwyceniem tego związku na drodze migracji do młodszych poziomów stratygraficznych, a nie być związane ze źródłową materią organiczną.

## Literatura

- [1] Alberdi M., Lopez L.: *Biomarker 18 $\alpha$ (H) oleanane: a geochemical tool to assess Venezuelan petroleum systems*. „Journal of South American Earth Sciences” 2000, vol. 13, s. 751–759.
- [2] Dahl B.: *The use of bisnorhopane as a stratigraphic marker in the Oseberg Back Basin, North Wiking Graben, Norwegian North Sea*. Organic Geoch. 2004, vol. 35, s. 1551–1571.
- [3] Kluk D.: *Oznaczanie składu ropy naftowej z wykorzystaniem aplikacji SARA*. „Nafta-Gaz” 2009, vol. 3, s. 255–261.
- [4] Moldowan J. M. et al.: *The Molecular Fossil Record of Oleanane and Its Relation to Angiosperms*, „Science” 1994, vol. 265, s. 768–77.
- [5] Nytoft H. P., Bojesen-Koefoed J. A., Christansen F. G., Fowler M. G.: *Oleanane or lupane? Reappraisal of the presence of oleanane in Cretaceous-Tertiary oils and sediments*. Organic Geoch. 2002, vol. 33, s. 1225–1240.
- [6] Peters K. E., Walters C. C., Moldowan J. M.: *The biomarkers guide: Biomarkers and isotopes in the petroleum exploration and Earth history*, vol. 2. Cambridge, UK, Cambridge University Press, 2005.
- [7] Riva A., Caccialanza P., Quagliaroli F.: *Recognition of 18 $\beta$ (H) oleanane in several crude and Tertiary-Upper Cretaceous sediments*. Organic Geoch. 1988, vol. 13, s. 671–675.
- [8] Taylor D. W. et al.: *Biogeochemical evidence for the presence of the angiosperm molecular fossil oleanane in Paleozoic and Mesozoic non-angiospermous fossils*. „Paleobiology” 2006, vol. 32, s. 179–199.
- [9] www.chiron.no – dostęp: listopad 2011 r.



Dr hab. inż. Irena MATYASIK – adiunkt, kierownik Laboratorium Nafty i Gazu w Zakładzie Geologii i Geochemii INiG. Ukończyła Wydział Chemiczny Politechniki Krakowskiej. Specjalizuje się w badaniach geochemii organicznej skał macierzystych i mediów złożowych oraz korelacji rop naftowych i skał macierzystych w oparciu o wyniki analiz biomarkerów.



Mgr inż. Wojciech BIELEŃ – absolwent Wydziału Inżynierii i Technologii Chemicznej Politechniki Krakowskiej. Pracuje w Zakładzie Geologii i Geochemii Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie na stanowisku asystenta. Zajmuje się analizami w zakresie GC oraz GC/MS i ich interpretacją.