

## РАЗПРЕДЕЛЕНИЕ НА БИОМАРКЕРИ В ДОЛНОЮРСКИ ВЪГЛИЩНИ ПРОСЛОЙКИ ОТ СЕЛАНОВСКА ПЛОЩ

**Надка Пеева**

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; npеева2012@yahoo.com

**РЕЗЮМЕ.** Сред долноюрските седименти в Селановска площ се срещат издържани тънки пластове от типични въглища, нечисти въглища, въглищни аргилити до аргилити с редки включения от растителни останки. Стандартни геохимични изследвания са проведени на 5 броя въглищни проби от 5 сондажа. Осъществена е екстракция в апарат Сокслет. За екстрахиращ агент е ползван хлороформ, а след това и смес етанол:бензен. Биомаркери, n- и изо-алкани са определени във всички получени екстракти (ЕОМ) и са изчислени съответните коефициенти. Висши биомаркери са определяни в два екстракта. Установено е присъствие на наситени трициклични терпени (прегнан, андростан и техни производни) стерани. Въз основа на установеното разпределение на биомаркерните въглеводороди се прави допускане, че в площта е имало обилна водна растителност и се е развивал езерно-блатен фациес, с периодично повишаване солеността на водата.

### BIOMARKER DISTRIBUTION IN LOW JURASSIC COAL SEAMS FROM SELANOVTSY AREA

**Надка Пеева**

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; npеева2012@yahoo.com

**ABSTRACT.** The geochemical composition of Low Jurassic coal seams from Selanovtsy area (Northern Bulgaria) are investigated. The seams include pure coal, coals argillite and argillites contain plant relic.

Five core samples from five wells are Soxlet-extracted using chloroform as solvent. Second extraction is realized by mixture ethanol:benzene. Every EOM is separated into five fractions. The fractions are analyzed by chromatography, GC and GC-MS. Quantity n- and i-alkanes are established and calculated ordinary coefficients. The high biomarkers are presented by D-homoandrostane, pregnan, lanostan, holean, trace of some other steranes and significant present of gammacerane. Values of biomarkers coefficients show high input of water plants, traces of high land plant and brackish water. These characteristics suggest not fresh water lacustrine-peat environments with periodical drying and far away from coastal line.

### Въведение

През ранноюрската епоха изследваният район, който е част от Мизийската платформа в Северозападна България (фиг.1), преминава през различни локални палеогеографски условия, което води до промяна в условията на седиментация (Сапунов и др.,1988). Селановска площ е разположена в североизточния край на западната част от Мизийската платформа. Тук са отбелязани и прекъсвания поради размив и/или неотлагане. Това се отразява в литологията на седиментните скали, представени предимно от разнородни пясъчници, аргилити и алевролити, които са в различни отношения в различните литостратиграфски единици. Районът е сравнително добре изучен чрез дълбоки сондажи поради масовите, различни по мащаби нефтопроявления. Пълен долноюрски разрез в района има само в сондаж Р-32 Селановци (Дончева и др.,1990).

Сред пясъчниците присъстват и въглищни прослойки, с дебелина от няколко сантиметра до няколко метра, като

броя им варира в различните формации и сондажи (Дончева и др.,1990). Въглеността е най-добре представена в седименти с възраст хетанж-синемур (Бачищенска свита), а в другите етажи е по-слабо изразена. Наличието на въглищни прослойки подсказва за периодично заблацияване на района (Сапунов и др.,1987). В изследваната площ присъстват както типични въглища, така също нечисти въглища, въглищни аргилити и прослойки с включения от фитокласти (Вълчева и др., 2005). Това определено навежда на мисъл за *различни*:

- палеоботанически общности, т.е. състав на изходния органичен материал;
- условия на отлагане и следващи ранни етапи на въглефикация на органичните останки;

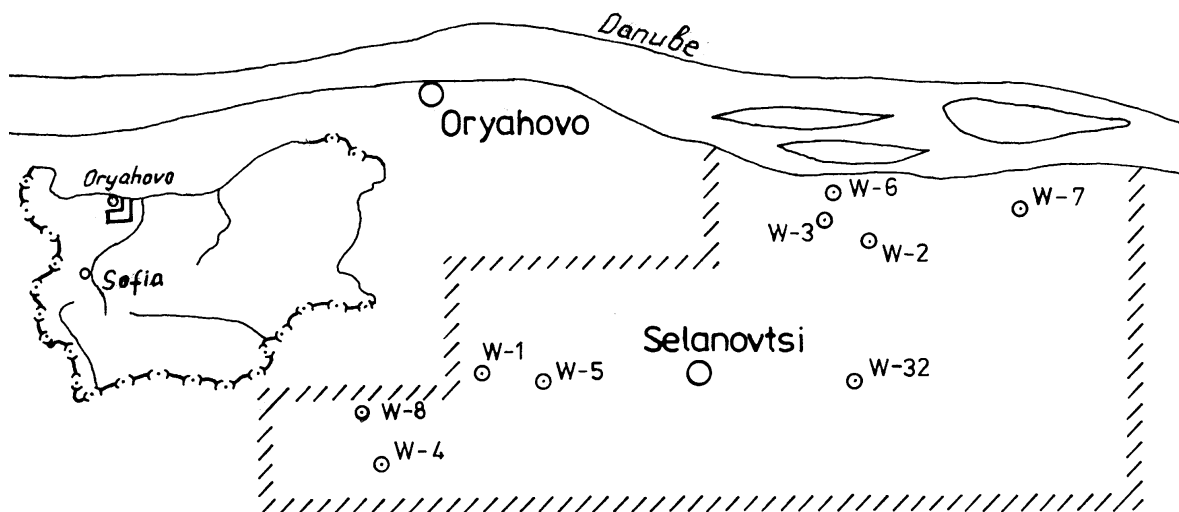
В настоящата работа, чрез детайлно геохимично изучаване на въглищни проби от района, се цели да бъдат установени различията по време на отделните заблациявания през ранноюрската епоха.

## Материал и методика

### Материал

Изучената площ от север граничи с р. Дунав, на изток с Островска площ, а на юг с Галовска и Бърдарогеранска площи. Изучените въглищни проби са от прослойки в сондажи Р-2, Р-4 и Р-32 Селановци (фиг.1 и табл.1).

Мацералният им състав е представен в работата на Вълчева и др., (2005). Отражателната способност на витринита, е в интервала 0,6 до 1,2 (Вълчева и др., 1993). Пробата от Р-4 Остров, макар и от съседната източна площ, попада в същото въглено поле. Пробата от Р-20 Бърдарски Геран е разположена на юг от Селановска площ, но е в същия интервал на въглефикация.



Фиг. Error! No text of specified style in document. 1. Разположение на сондажите в изучавания район

Таблица 1. Изучени проби

| N | Сондаж                     | Дълбочина, м       | Литология            | R°, % |
|---|----------------------------|--------------------|----------------------|-------|
| 1 | Р-4<br>Селановци           | 3454,6 –<br>3455,2 | въглища              | 0,72  |
| 2 | Р-32<br>Селановци          | 3785,4             | въглища              | 0,58  |
| 3 | Р-2<br>Селановци           | 2916,0 –<br>2918,5 | Въглищни<br>аргилити | 0,56  |
| 4 | Р-4<br>Остров              | 3756,1             | въглища              | 0,78  |
| 5 | Р-20<br>Бърдарски<br>Геран | 3464,5             | въглища              | 0,86  |

Erba Vega 6000, за да се определят нормалните и изопреноидни алкани. Условията са: капилярна колона с OV-1; 15 m x 0.25 mm; газ-носител – H<sub>2</sub>; ПИД; програмирана температура от 100° (задържана 3 мин) до 280°C с градиент 5°C/мин. Две от наситените фракции са изучени и чрез газова хроматография-масспектрометрия, за определяне на висши биомаркери. ГХ-МС се прави на апарат Fisons Instruments MD800. Условията са: капилярна колона SE-54; 15 m x 0.25 mm; квадруплен масс детектор – 70 eV; програмирана температура от 60° до 240°C с градиент 5°C/мин.

### Методи на изследване

Използвана е стандартна схема за провеждане на органични геохимични изследвания. Въглищните проби се стриват и се екстрахират в апарат Сокслет с хлороформ. Полученият екстрахиран органичен материал се бележи ЕОМ<sub>хл</sub>. След изсушаване на пробата, тя се подлага на екстракция със спирт:бензол 1:2. Полученият материал е ЕОМ<sub>сб</sub>. Двата ЕОМ се изследват по един и същи начин. Асфалтовите компоненти се отстраняват чрез пресичане с петролев етер. Деасфалтизираният ЕОМ се подлага на елуентна колонна хроматография върху неутрален Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockman II). Получават се четири фракции: наситена (Н), метано-нафтенова (М-Н), Бензолни смоли (Б См) и Спиртобензолни смоли. Наситената фракция се подлага на капилярна газо-течна хроматография (КГХ) на апарат Carlo

## Резултати и дискусия

### Екстрахируем органичен материал (ЕОМ)

Количеството ЕОМ се движи в интервала 0,17 – 7,90% за хлороформените екстракти и 0,06 – 1,40% за спиртобензолните (табл. 2). Във всички изследвани проби количествата на извлеченият със СБ органичен материал са по-ниски от хлороформените, като и едните и другите са в обичайните граници за екстракти от въглища с такава степен на въглефикация.

Атомното отношение  $H_{ат}/C_{ат}$  за всички екстракти, независимо от типа е около 1, а съдържанието на хетеро елементи е в интервала 15,0 – 21,0%, което е твърде ниско за хумусни въглища среден ранг.

Таблица 2. Количество и състав на ЕОМ

| N | Проба                     | тип               | Количество, %от<br>изх.проба | Елементен състав на ЕОМ |         |             | Групов състав на ЕОМ |             |                 |
|---|---------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------------|---------|-------------|----------------------|-------------|-----------------|
|   |                           |                   |                              | C,<br>%                 | H,<br>% | N+S+O,<br>% | Масла,<br>%          | Смоли,<br>% | Асфалтени,<br>% |
| 1 | P-4<br>Селановци          | ЕОМ <sub>хл</sub> | 3,0685                       | 78,1                    | 6,7     | 15,2        | 20,06                | 22,14       | 57,80           |
|   |                           | ЕОМ <sub>сб</sub> | 0,8304                       | 76,1                    | 8,5     | 15,4        | 21,81                | 14,83       | 41,38           |
| 2 | P-32<br>Селановци         | ЕОМ <sub>хл</sub> | 7,9000                       | -                       | -       | -           | 3,61                 | 32,68       | 63,71           |
|   |                           | ЕОМ <sub>сб</sub> | 0,8490                       | -                       | -       | -           | 6,13                 | 19,55       | 74,32           |
| 3 | P-2<br>Селановци          | ЕОМ <sub>хл</sub> | 0,1720                       | -                       | -       | -           | 37,43                | 36,43       | 26,14           |
|   |                           | ЕОМ <sub>сб</sub> | 0,0600                       | -                       | -       | -           | 16,11                | 61,78       | 22,11           |
| 4 | P-4<br>Остров             | ЕОМ <sub>хл</sub> | 5,8887                       | 76,3                    | 5,9     | 17,8        | 13,62                | 29,52       | 56,86           |
|   |                           | ЕОМ <sub>сб</sub> | 1,4038                       | 73,2                    | 5,6     | 21,2        | 12,02                | 30,57       | 60,60           |
| 5 | P-4<br>Бърдарски<br>Геран | ЕОМ <sub>хл</sub> | 3,3228                       | 75,1                    | 6,2     | 18,7        | 20,56                | 21,30       | 58,14           |
|   |                           | ЕОМ <sub>сб</sub> | 1,1480                       | 75,6                    | 5,7     | 18,7        | 10,03                | 23,92       | 66,05           |

Груповият състав на екстрактите от всички проби се характеризира с преобладаване на асфалтенови компоненти, следвани от смолите. Най-ниско е съдържанието на масла, т.е. въглеводороди (наситена + М-Н фракции). Количеството на маслата в ЕОМ<sub>хл</sub> е около два пъти по-високо от количеството им в ЕОМ<sub>сб</sub> за въглищата от P-20 Бърдарски Геран и въглищните аргилити от P-2 Селановци (табл. 2). Въглищните аргилити обаче, съдържат чувствително по-големи количества наситени въглеводороди ( $\approx 4$  пъти) отколкото цикло- и моноароматни въглеводороди и в двата екстракта. Двата ЕОМ от P-20 Бърдарски Геран се характеризират с обратна зависимост. Дяловете на маслата в двата типа ЕОМ са равни за въглищата от P-4 Селановци и P-4 Остров.

#### Н- и изо-алкани

Всички изследвани чрез КГХ наситени фракции показват присъствие на н-алкани в интервала C<sub>12</sub> до C<sub>31</sub>. В някои от пробите се забелязват следи от хомолози с по-голям брой въглеродни атоми (C<sub>32</sub> до C<sub>34</sub>). Отношения  $\sum \text{Нч} / \sum \text{Ч}$  ( $\sum \text{Нечетни} / \sum \text{Четни}$ ) за целия интервал във всички проби леко превишават единица (табл.3). Това е нормално като се вземе предвид степента на въглефикация на образците. Делът на въглеводородите съдържащи по-малко от 21 броя въглеродни атоми е чувствително по-малък от тези с по-голям брой въглеродни атоми. Техният произход се свързва предимно с водорасли и микроорганизми, което обяснява традиционно ниското им съдържание в хумусни въглища. Изключение са н-алкани в хлороформения екстракт от P-20 Бърдарски Геран, където късоверижните превишават хомолозите с по-дълга верига. При това максимумът също е в тази област (C<sub>13</sub>). Отчитайки разликата в разпределението с н-алканите в ЕОМ<sub>сб</sub> може да се допусне присъствие на миграционни, задържани от въглищната прослойка, въглеводороди. Това се подкрепя от факта, че от долноюрските пясъчници в Бърдарогеранска площ има притоци на нефт.

Относително по-големият дял на въглеводороди съдържащи повече от 21 броя въглеродни атоми в изследваните въглища се дължи на съединения от средната област. Количеството на индивидуалните алкани в тази област плавно нараства, за да достигнат максимум при C<sub>24</sub> – C<sub>26</sub>, след което доста бързо спадат (фиг.2б). Това се отнася за всички изследвани наситени фракции, с изключение на

фракцията в ЕОМ<sub>хл</sub> от P-20 Бърдарски Геран. Според много автори, източник на въглеводороди C<sub>21</sub> – C<sub>26</sub> са различни водни растения (Cranwell, 1977; Fricken et al., 2000), като не бива да се изключва и присъствие на по-висши водорасли в изходната биомаса. За развитието на обилна водна растителност много допринася плитководния басейн със застоен режим на водите съществувал на тази територия през хетанжа (Сапунов и др., 1988).

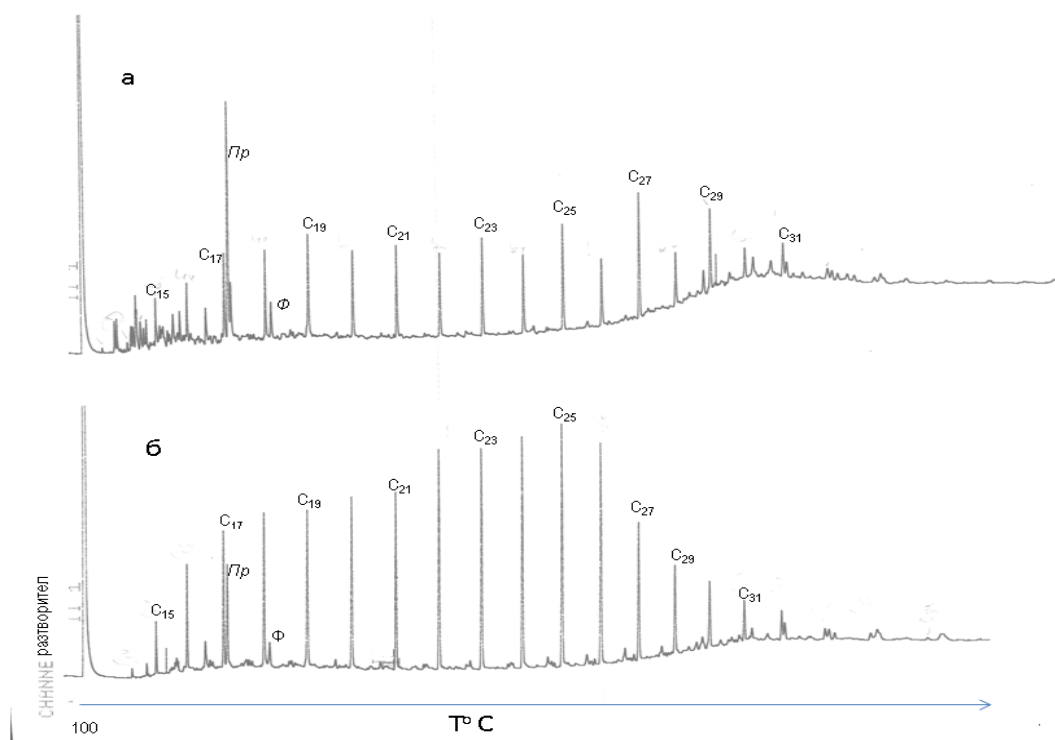
Количествата дълговерижните алкани C<sub>27</sub>-C<sub>32</sub> обикновено се свързват с присъствието на сухоземна растителност в изходната отложена биомаса (Zdravkov et al., 2011). Делът на треви, мъхове и лишеи се характеризира с максимум в разпределението на н-алкани при C<sub>31</sub>, а дървета съответно при C<sub>27</sub> и C<sub>29</sub>, като CPI >1 (Bray, Evans, 1961). В изследваните въглища няма проба с максимум при C<sub>31</sub>, а единствено въглищните аргилити от P-2 Селановци се характеризират с максимум при C<sub>27</sub> и CPI $\approx$ 2 (фиг.2; табл.3).

Регулярните изо-алкани Пристан (iC<sub>19</sub>) и Фитан (iC<sub>20</sub>), както и хомолозите с 16 и 18 броя въглеродни атоми се определят чрез КГХ едновременно с н-алкани (фиг.2; Петров, 1984; Шляхов, 1984). Пристанът и фитанът са обект на множество изследвания от руски и западни автори във връзка със седиментационните условия и доминиращия тип изходна биомаса (Петров, 1984). Те може да са много информативни, но с тях трябва да се работи много внимателно (Zdravkov et al., 2011). При изследване на проби с еднаква степен на въглефикация, се приема че Пр преобладава когато условията по време на седиментация са били предимно окислителни. Много високи стойности на отношението, над 4-5, най-вероятно са индикатор на силно окислителни условия. При изучаване на въглищни прослойки със средно юрска възраст е отбелязано, че отношението Пр/Ф е по-високо в регресивните пачки, сравнено с това отношение в образувания при трансгресия въглищни прослойки (Petersen et al., 1996). От изследваните проби, в ЕОМ<sub>хл</sub> се установяват стойности на отношението Пр/Ф >4, като в Бърдарогеранската проба достига до 7,0. Това може да се дължи на локални палеотечения, които са аерирали водите в обособения воден басейн, като са протичали в посока север-юг преминавайки през централната част на днешната Селановска площ и продължаващи на юг. Другото

вероятно обяснение на силно окислителни условия, е понижаване нивото на водата в басейна и дори пресушаване в някой случай.

Чувствително по-високите стойности на отношението  $\text{Пр}/\text{н-C}_{17}$  от тези на  $\text{Ф}/\text{н-C}_{20}$  (табл.3) за всяка от изслед-

ваните фракции, говори за заблътване и дори торфен фациес. Ниските стойности на  $\text{Ф}/\text{н-C}_{20}$  са индикатор за висока диагенетична преобразуваност на фитола в заблътения басейн.



Фиг. 2. Разпределение на н-алкани в наситени фракции от  $\text{EOM}_{\text{хл}}$ : а – Р-2 Селановци; б – Р-32 Селановци  
Пр – пристан; Ф – фитан

Таблица 3. Коефициенти на база разпределението на н- и изо-алкани

| N | Проба                | тип                      | Н-алкани                |                                                         |      | Изо-алкани                       |                                  |                                 |
|---|----------------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------|------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
|   |                      |                          | $\text{H}_4/\text{C}_4$ | $\sum \text{H}_4/\text{C}_4 (\text{C}_{22}-\text{C}_n)$ | CPI  | $i\text{C}_{19}/\text{n-C}_{17}$ | $i\text{C}_{20}/\text{n-C}_{18}$ | $i\text{C}_{19}/i\text{C}_{20}$ |
| 1 | Р-4 Селановци        | $\text{EOM}_{\text{хл}}$ | 0,96                    | 0,85                                                    | 1,01 | 2,67                             | 0,38                             | 4,80                            |
|   |                      | $\text{EOM}_{\text{сб}}$ | 0,94                    | 0,83                                                    | 0,98 | 0,62                             | 0,50                             | 1,14                            |
| 2 | Р-32 Селановци       | $\text{EOM}_{\text{хл}}$ | 0,98                    | 0,86                                                    | 1,06 | 0,74                             | 0,16                             | 4,17                            |
|   |                      | $\text{EOM}_{\text{сб}}$ | 0,94                    | 0,80                                                    | 1,03 | 0,83                             | 0,19                             | 3,31                            |
| 3 | Р-2 Селановци        | $\text{EOM}_{\text{хл}}$ | 1,39                    | 1,42                                                    | 1,92 | 2,71                             | 0,41                             | 6,33                            |
|   |                      | $\text{EOM}_{\text{сб}}$ | 1,16                    | 1,11                                                    | 1,59 | 1,67                             | 0,80                             | 2,08                            |
| 5 | Р-20 Бърдарски Геран | $\text{EOM}_{\text{хл}}$ | 1,12                    | 0,90                                                    | 1,08 | 1,48                             | 0,23                             | 7,07                            |
|   |                      | $\text{EOM}_{\text{сб}}$ | 1,04                    | 0,93                                                    | 1,06 | 1,60                             | 0,27                             | 5,33                            |

$\text{H}_4$  – нечетни наситени въглеводороди;  $\text{C}_4$  – четни наситени въглеводороди

#### Висши биомаркери

Проведените ГХ–МС изследвания на две от наситените фракции в  $\text{EOM}_{\text{хл}}$  (Р-4 и Р-32 Селановци) не са количествени и затова не са изчислявани коефициенти. Присъствието на стерани и техни производни са установени по характеристикния им йон  $m/z$  217. Доказано е присъствие на  $5\alpha$ -холестан ( $\text{C}_{27}$ ) и негови производни, чието присъствие се свързва с участие на морски фито-

планктон в изходната биомаса. Присъстват и другите два стерана  $\text{C}_{29}$  и  $\text{C}_{28}$ , което сочи, че сухоземна растителност, както и типично езерна фауна имат своя дял в изходния биоматериал (Waples, Machihara, 1992). Интерес буди присъствието на производни на прегнана ( $\text{C}_{20}$ ) и андростана ( $\text{C}_{19}$ ), които както и стеран  $\text{C}_{28}$ , обичайно не присъстват в изкопаемите горива. Ланостанът, който също

е идентифициран в пробата от Р-4 Селановци, напоследък се свързва с растителния свят чрез гъби.

Наличието на съединения със скелет на хопан и други пентациклични терпани са проследени чрез характеристичен йон  $m/z$  193. Широкото разпространение на хопана и производните му в живите организми затруднява използването им като индикатори за изходен тип на органичния материал. Присъствието на  $\gamma$ -церан обаче, подсказва повишена соленост на водния басейн. Това добре се корелира с отношението Пр/Ф в изучаваната проба и се подкрепя от присъствието на този терпан в ЕОМ<sub>хл</sub> от долноюрски скали в тази площ (Пеева, 1997).

## Заклучение

В резултат на проведените изследвания са установени разпределенията на нормални и изо-алкани, както и на стерани и тритерпани. Въз основа стойностите на различните коефициенти на тяхна база, може да се направят следните достоверни допускания:

1. В Селановска площ през ранноюрската епоха е съществувал езерно-блатен фациес, с периодично повишаване солеността на водата;
2. В този период се е развила обилна водна растителност.
3. Твърде ниските съдържания на сухоземна изходна биомаса подсказват отдалеченост от бреговата ивица на плиткия воден басейн.
4. В Бърдарогеранска площ възлищната прослойка е адсорбирала миграционни течни въглеводороди.

## Литература

Вълчева, В., К. Маркова, В. Велев. 2005. Петроложка характеристика на ранноюрската въгленосна формация в СЗ България. *Сп. БГД 80 години БГД*, с. 172-174.

Дончева, М., Е. Любомиров, Ст. Мичев, П. Митров, Ц. Димитрова, Н. Костова. 1990. Закономерности в разпределението на колекторите в долноюрските теригенни седименти в източната част на Ломската депресия. *Сп. БГД*, 51, 3, 17-27.

Пеева, Н. В. 1997. Приложение на органичната геохимия при търсене и проучване на нефт и газ. *Геология и минерални ресурси*, №1, с. 30-33.

Петров, А. А. 1984. *Углеводороды нефти*. М. Наука. 262 с.

Сапунов, И., П. Чумаченко, П. Митов. 1988. Юрское развитие Северо-Западной Болгарии. *Geologica Balc.*, 18, 1, с. 3-82.

Сапунов, И., П. Чумаченко, П. Митов. 1987. Находка угленосных прослоек среди песчаников Костинской свиты (нижнеюрских отдел) Северо-Западной Болгарии. *Geologica Balc.*, 17, 2, с. 72.

Шляхов, 1984. *Газовая хроматография в органической геохимии*. М. Наука. 243 с.

Bray, E. E., Evans, E. D. 1961. Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 22, 2-15.

Cranwell, P. A., 1977. Organic geochemistry of Cam Loch (Sutherland) sediments. *Chemical Geology* 20, 205-221.

Fricken, K. J., Li, B., Swain, D. L., Eglinton, G., 2000. An n-alkane proxy for the sedimentary input of submerged/floating freshwater aquatic macrophytes. *Organic Geochemistry* 31, 745-749.

Petersen, H. I., P. Rosenberg and J. Andsbjerg. 1996. Organic Geochemistry in Relation to the Depositional Environments of Middle Jurassic Coal Seams, Danish Central Graben, and Implications for Hydrocarbon Generative Potential. *AAPG Bull.*, v. 80, N 1, p. 47-62.

Waples, D., T. Machihara. 1992. Biomarkers for geologists – A practical guide to application of steranes and triterpanes in Petroleum Geology, *AAPG Method in Exploration*, N 9, 91 pp.

Zdravkov, A., A. Bechtel, R. F. Sachsenhofer, J. Kortenski, R. Gratzner. 2011. Vegetation differences and diagenetic changes between two Bulgarian lignite deposits – Insights from coal petrology and biomarker composition. *Organic Geochemistry* v. 42, p. 237-254.

Фондови материали.

Вълчева, С., В. Велев, К. Маркова, Н. Пеева, Г. Стоянова, Ю. Божилова, Р. Петрова. 1993. Въгленосни формации и фази на газонефтообразуването в Мезозоя на Северна България (пространствено разпространение на въгленосни формации и тяхната роля в нефтогазообразователните процеси).