

WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W ŁUPKU MIEDZIOŃNYM

WSTĘP

Dla pobranej z głęb. 1960,9 m próbki łupku miedzionośnego przeprowadzono analizę petrograficzną rozproszonej materii organicznej.

Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe wykonane w świetle odbitym białym oraz we fluorescencji umożliwiającej identyfikację, nierozróżnialnych w świetle białym, składników maceralnych grupy liptynitu (Teichmüller, 1982). Analizy przeprowadzono na mikroskopie polaryzacyjnym Axioskop firmy Zeiss wyposażonym w przystawkę mikrofotometryczną umożliwiającą pomiar zdolności refleksyjnej materii organicznej. Pomiar przeprowadzono w imersji, na polerowanej płytce osadów ilastych.

Badania wykonano przy użyciu: wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności 0,595 i 0,9207%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; olejku imersyjnego o $n_D = 1,515$ w temp. 20–25°C.

Analizę ilościową przeprowadzono metodą planimetriowania powierzchni preparatu, przy skoku mikrośruby wynoszącym 0,2 mm. Analizę jakościową macerałów grupy liptynitu przeprowadzono przy użyciu światła UV.

Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP) (Stach i in., 1982). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 7.

WYNIKI ANALIZ

Analiza petrograficzna próbki reprezentującej utwory ilaste łupku miedzionośnego pobranej z głęb. 1960,9 m wykazała obecność składu materii organicznej typowego dla strefy redukcyjnej (tab. 7).

Dominującym komponentem badanych utworów są macerały grupy liptynitu, których koncentracja wynosi ok. 80%

materii organicznej w skale. W ich składzie najliczniej jest reprezentowany bituminit (60%), najczęściej niewykazujący barw fluorescencyjnych (fig. 22B–F). Jego refleksyjność waha się w granicach 0,30–0,40% R_o i jest zawsze znacznie niższa niż wityrnytu w tej samej próbce.

Tabela 7

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach łupku miedzionośnego

Microscopic analysis of organic matter dispersed in the Kupferschiefer sediments

Głębokość [m] Depth	Wityrnyty [%] Vitrinite	Liptynit [%] Liptinite	Inertyrnyty [%] Inertinite	MO [%] MO	R_o [%] R_o	Zakres pomiarów* [%]	n	Std
1960,9	13	80	7	17,5	0,64	0,54–0,74	60	0,049

MO – zawartość składników organicznych, R_o – średnia zdolność refleksyjna wityrnytu *in situ*, * – zakres pomiarów współczynnika R_o wityrnytu *in situ*, Std – odchylenie standardowe, n – liczba pomiarów

MO – total of organic matter contents, R_o – random reflectivity of vitrinite *in situ*, * – range of reflectivity index of *in situ* vitrinite macerals, Std – standard deviation, n – number of measurements

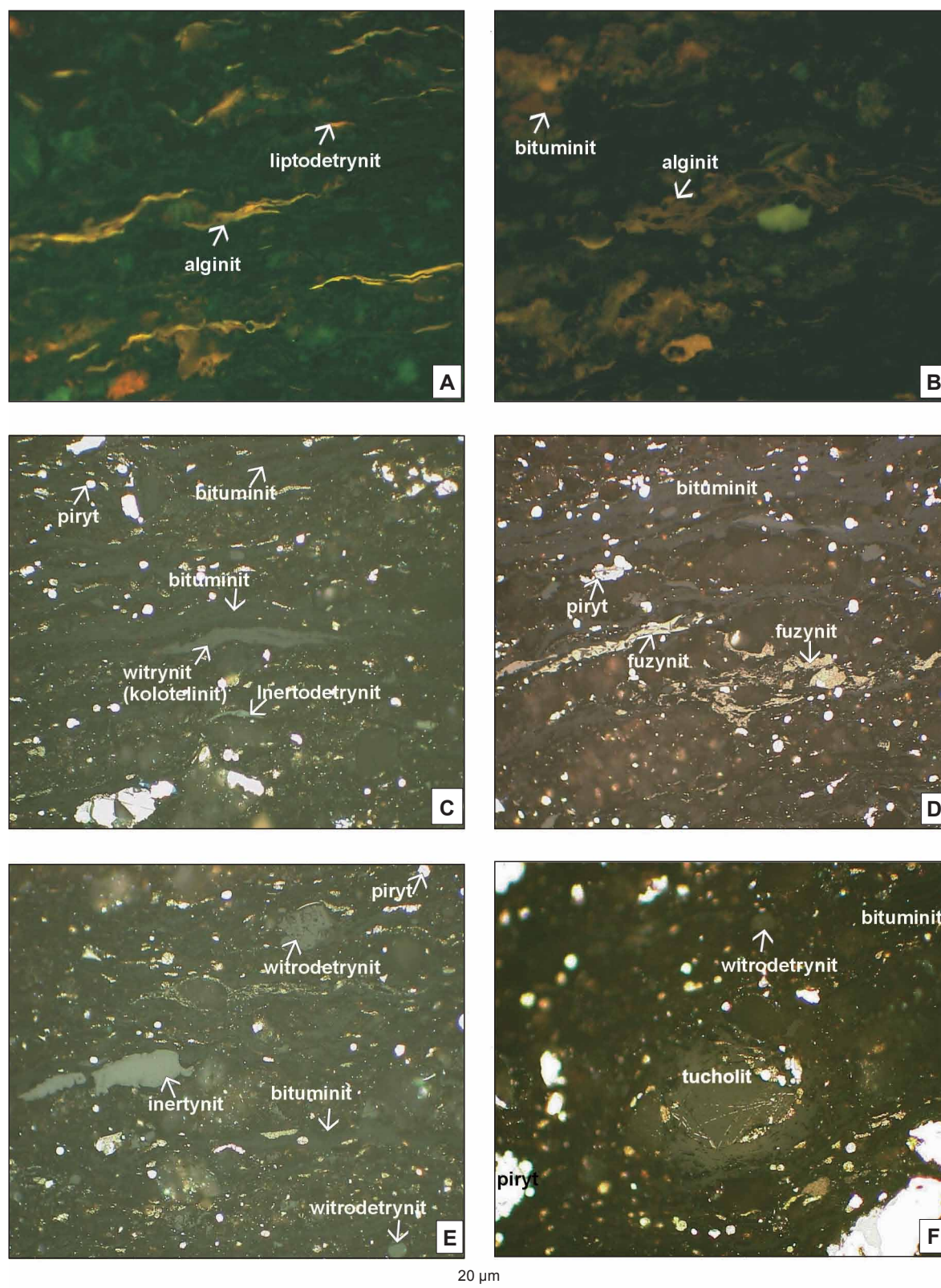


Fig. 22. Materia organiczna w utworach łupku miedzionośnego z głęb. 1960,9 m

A, B – światło UV, imersja; **C–F** – światło białe, imersja

Organic matter in the Kupferschiefer deposits, depth 1960.9 m

A, B – UV light, immersion; **C–F** – white light, immersion

W mniejszej ilości (16%) występuje alginit (lamalginit). Jest on, podobnie jak bituminit, jednym z podstawowych mikrokomponentów grupy liptynitu i zarazem diagnostycznym dla słabo dojrzałej, redukcyjnej strefy łupku miedzionośnego.

W badanej próbce obecne są również pojedyncze spory, których zawartość nie przekracza 2% materii organicznej w skale. Należą one do składników terygeniczych, które są łatwo transportowane na znaczne odległości ze względu na obecność worków powietrznych. Ponadto fragmenty alg oraz spor występują w grupie liptodetrynitu, jednak z powodu niewielkich rozmiarów detrytusu liptodetrynitowego trudno jest jednoznacznie stwierdzić, który składnik maceralny stanowi jego podstawę. Zarówno algi (alginity), jak i spory wykazują intensywne barwy fluorescencyjne w kolorze żółto-pomarańczowym (fig. 22A, B).

Kolejnym powszechnym macerałem (13%) jest wityrynit. Występuje on najczęściej w dwóch odmianach: autogenicznej (pierwotnej) i allogenicznej (redeponowanej), przy czym należy podkreślić, że materiał redeponowany przeważa nad autogenicznym. Wityrynit autogeniczny ma zazwyczaj formę bezstrukturalnego kolinitu występującego w postaci wydłużonych soczewek i lamin ułożonych zgodnie z laminacją skały (fig. 22C). Wityrynit, w przeciwieństwie do macerałów liptynitu, nie wykazuje właściwości fluorescencyjnych, czasami jednak na skutek asymilacji lipidowego materiału może wykazywać niższą refleksyjność i słabe właściwości fluorescencyjne (Dyrkacz i in., 1991; Mastalerz i in., 1993). W takim przypadku trudno jest go odróżnić od bituminitu.

Wityrynit redeponowany jest reprezentowany przez ostrokrawędzisty, rzadziej owalny, detrytus o zróżnicowanej wielkości charakteryzujący się zdecydowanie wyższą zdolnością refleksyjną niż wityrynit autogeniczny (fig. 27E, F).

Trzecią grupą maceralną, mającą najmniejsze znaczenie diagnostyczne w petrologii materii organicznej, jest grupa inertynitu, stanowiąca ok. 7% materii organicznej w skale. Z macerałów inertynych najczęstsze są inertydetrynit oraz dość liczny detrytus fuzynitowy. Często są to sfuzynityzowane, niezidentyfikowane szczątki organiczne, np. skorupki organizmów morskich (fig. 22D, E).

W analizowanym osadzie stwierdzono również obecność tucholitu w izotropowej odmianie typu A (Kucha, Przybyłowicz, 1999) (fig. 22F).

Badana próbka charakteryzuje się bogatą mineralizacją siarczkową reprezentowaną najczęściej przez skupienia framboidalnego pirytu oraz inne minerały kruszczowe. Na związek materii organicznej z mineralizacją wskazuje współwystępowanie (parageneza) alginity–ziarna mineralne oraz obecność bituminitu otaczającego minerały kruszczowe.

Dojrzałość termiczna omówionej materii organicznej, określona przez pomiar zdolności odbicia światła autogenicznego wityrinitu, odpowiada głównej fazie generacji ciekłych węglowodorów (okno ropne). Średnia wartość refleksyjna wynosi 0,64% R_o , a zakres pomiarów zmienia się w obrębie próbki w granicach 0,54–0,75% R_o (tab. 7, fig. 23). Powyższe dane wskazują na maksymalne paleotemperatury diagenety osadu rzędu 70–80°C (Gaupp, Batten, 1985).

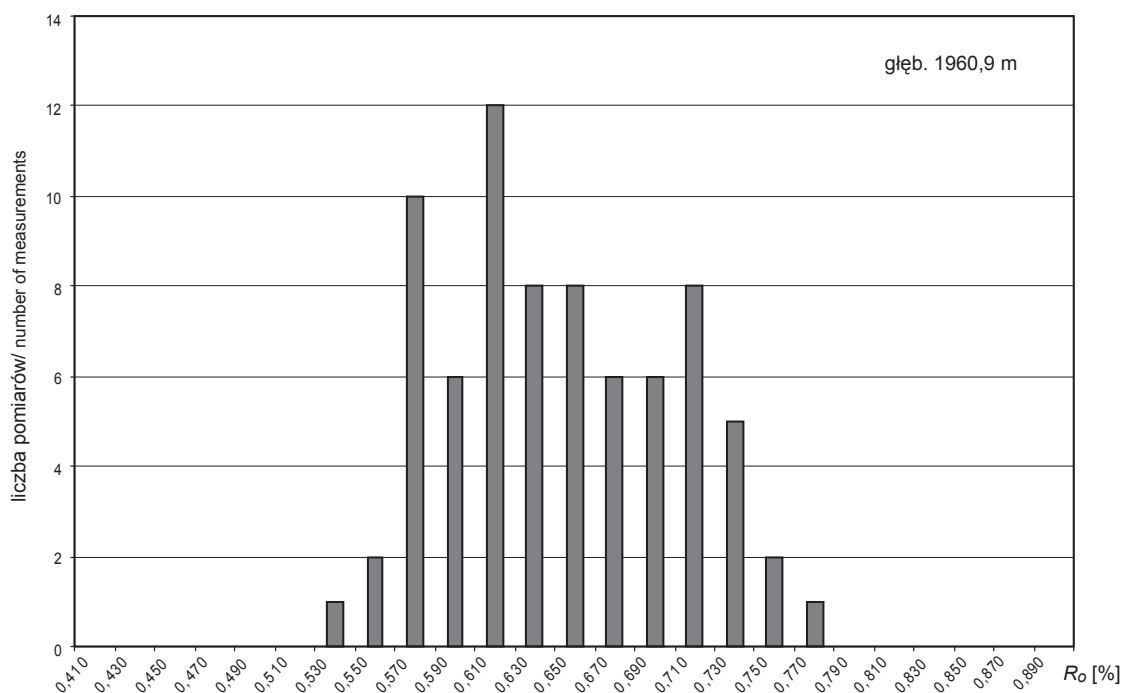


Fig. 23. Reflektogram wartości współczynnika refleksyjności macerałów wityrinitu *in situ*

Reflectogram of the reflectivity index value of *in situ* vitrinite macerals

Marcin JANAS

BADANIA GEOCHEMICZNE MATERII ORGANICZNEJ METODĄ ROCK-EVAL

WSTĘP

Analiza pirolityczna Rock-Eval (R-E) jest wstępną, geochemiczną metodą badania potencjalnych skał macierzystych i zbiornikowych dla węglowodorów, stosowaną na całym świecie od kilku dekad. Metoda ta została opracowana w latach 70. XX w. we Francuskim Instytucie Naftowym – IFP. Zarys metodyki badań przedstawiono w pracach polskich i zagranicznych autorów (Espitalié i in., 1977a, b, 1985; Kotarba, Szafran, 1985; Wilczek, Merta, 1992; McCarthy i in., 2011). Zalety i udoskonalenia najnowszej wersji aparatu Rock-Eval 6, wykorzystywanego w pracowni geochemii PIG-PIB, zostały przedstawione w pracach Behara (Behar i in., 2001), Lafargue’a (Lafargue

i in., 1998) i Bielenia (Bieleń i in., 2008). W tabelach 8 i 9 przedstawiono parametry i wskaźniki dostarczane przez analizę R-E. Ich interpretacja pozwala na określenie m.in. typu kerogenu zawartego w skałach, stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej oraz potencjału węglowodorowego tych skał. Interpretacja wskaźników geochemicznych otrzymywanych za pomocą metody Rock-Eval okazała się również przydatna w celu wyznaczenia poszczególnych stref mineralizacji łupku miedzionośnego w Polsce (Bechtel i in., 2002; Oszczepalski i in., 2002; Oszczepalski, Speczik, 2009, 2011a).

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Do badań pirolitycznych aparatem Rock-Eval 6 pobrano dwie próbki geologiczne łupku miedzionośnego pochodzące z głęb. 1960,75 i 1960,80 m z otworu wiertniczego Sława IG 1. Próbki geologiczne stanowiły fragmenty rdzenia

wiertniczego z kolekcji S. Oszczepalskiego. Przed wykonaniem analiz, próbki przemyto wodą, wysuszono, a następnie skruszono do odpowiedniej frakcji (<0,2 mm). Waga każdej przebadanej próbki wynosiła od 40 do 60 mg.

Tabela 8

Parametry mierzone podczas analizy Rock-Eval 6

Parameters measured during Rock-Eval 6 analysis

Mierzone parametry Measured parameter	Jednostka Unit	Nazwa Name
S1	mgHC/g skały	wolne węglowodory
S2	mgHC/g skały	węglowodory generowane w wyniku pirolizy
TpS2	°C	temperatura maksymalnej powierzchni piku S2
S3	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z materią organiczną
S3'	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z materią mineralną
TpS3'	°C	temperatura maksymalnej powierzchni piku S3'
S3CO	mgCO/g skały	CO powiązany z materią organiczną
TpS3CO	°C	temperatura maksymalnej powierzchni piku S3CO
S3'CO	mgCO/g skały	CO powiązany z materią organiczną i materią mineralną
S4CO2	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z materią organiczną
S5	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z materią mineralną
TpS5	°C	temperatura maksymalnej powierzchni piku S5
S4CO	mgCO/g skały	CO powiązany z materią organiczną

Tabela 9

Wskaźniki obliczone na podstawie parametrów pomierzonych podczas analizy pirolitycznej Rock-Eval 6

Indicators based on parameters measured during Rock-Eval 6 analysis

Obliczone wskaźniki Indicators	Jednostka Unit	Formuła Formula	Nazwa parametru Parameter name
$T_{\max}$	°C	$TpS2 - \Delta T_{\max}$	$T_{\max}$ – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów
PI	–	$S1/(S1 + S2)$	wskaźnik generowania
PC	% wag.	$[(S1+S2) \cdot 0,83] + [S3 \cdot 12/44] + [(S3CO + S3'CO/2) \cdot 12/28]/10$	węgiel organiczny podatny na proces pirolizy
RC CO	% wag.	$(S4CO \cdot 12/28)/10$	węgiel organiczny rezydualny (CO)
RC CO ₂	% wag.	$(S4CO_2 \cdot 12/44)/10$	węgiel organiczny rezydualny (CO ₂)
RC	% wag.	$RC\ CO + RC\ CO_2$	węgiel organiczny rezydualny
TOC	% wag.	$PC + RC$	całkowita zawartość węgla organicznego
HI	mg HC/g TOC	$(S2 \cdot 100)/TOC$	wskaźnik wodorowy
OI	mg CO ₂ /g TOC	$(S3 \cdot 100)/TOC$	wskaźnik tlenowy
OI CO	mg CO/g TOC	$(S3CO \cdot 100)/TOC$	indeks tlenowy (CO)
pyroMINC	% wag.	$[(S3' \cdot 12/44) + (S3'CO \cdot 12/56)]/10$	zawartość węgla mineralnego pirolitycznego
oxiMINC	% wag.	$(S5 \cdot 12/44)/10$	zawartość węgla mineralnego oksydacyjnego
MINC	% wag.	$pyroMINC + oxiMINC$	węgiel mineralny

INTERPRETACJA WYNIKÓW

Interpretacja wyników badań próbek pochodzących z głęb. 1960,75 i 1960,80 m została uzupełniona o archiwalne wyniki badań próbek pobranych z głęb. 1960,70 m oraz przypuszczalnie ze spągu interwału 1960,53–1960,98 m. Próbkę archiwalną przeanalizowano metodą Rock-Eval (Rock-Eval I lub Rock-Eval II) w ramach tematów nauko-

wych pt. „Sedymentacja łupku miedzionośnego w SW Polsce i geneza metali” oraz „Rola materiału organicznego w transporcie i akumulacji metali na przykładzie cechsztyńskiego łupku miedzionośnego z obszaru przedsudeckiego” (Caliński, Rzepkowska, 1985; Merta i in., 1995).

TYP KEROGENU

Ze względu na rodzaj organicznego materiału źródłowego oraz jego środowisko depozycji wyróżnia się cztery typy kerogenu (tab. 10).

Najpraktyczniejszą metodą rozróżnienia typów kerogenu zawartych w skałach macierzystych jest interpretacja wskaźników wodorowych HI i tlenowych OI wraz z temperaturą maksymalnego generowania węglowodorów ($T_{\max}$), dostarczanych jako wynik analizy pirolitycznej R-E. Typy kerogenu można określić za pomocą rzutowania punktów, których współrzędne są równe wartościom tych wskaźników, na tzw. zmodyfikowany wykres van Krevelena oraz wykres $HI/T_{\max}$ (fig. 24). Pierwszy z powyższych sposobów jest praktycznym uproszczeniem analizy elementarnej i interpretacji stosunków atomowych H/C i O/C kerogenu na diagramie van Krevelena. Nowe wyniki znajdują się na zmodyfikowanym wykresie van Krevelena oraz wykresie $HI/T_{\max}$, w miejscu charakterystycznym dla ropotwórczego kerogenu typu II, natomiast archiwalne wyniki są zlokalizowane na granicy pól kerogenu II i III (fig. 24–26). W skła-

dzie chemicznym kerogenu typu II przeważają atomy wodoru nad atomami tlenu. Na przewagę zawartości kerogenu typu II wskazują więc wysokie wartości wskaźnika wodorowego (HI) oraz niskie wartości wskaźnika tlenowego (OI) wszystkich próbek.

Powyższe wartości wskaźników HI i OI cechują metalonośne utwory redukcyjne łupku miedzionośnego (Oszczepalski i in., 2002; Oszczepalski, Speczik, 2011a). Wysokie wartości stosunku S2/S3 (14,83–47,47) potwierdzają, że materia organiczna rozproszona w przebadanych skałach była deponowana w zbiorniku o znacznej przewodzie dostawy materii organicznej pochodzenia sapropelowego nad humusowym. Kerogen II typu jest postrzegany jako mieszany kerogen typu I i III pochodzenia morskiego. W licznych pracach petrologicznych dotyczących materii organicznej w łupku miedzionośnym stwierdzono, że główną grupę macerałów rozproszonej materii organicznej stanowi grupa macerałów liptynitów z domieszką macerałów grupy wityrinitu i inertynitu (Nowak i in., 2008).

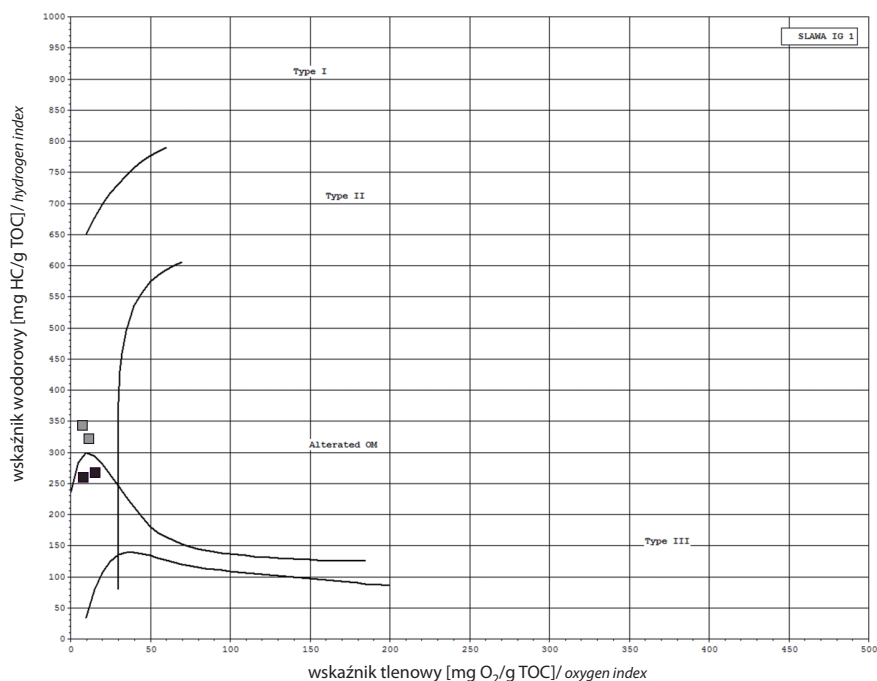


Fig. 24. Zmieniony diagram van Krevelena przedstawiający interpretację wyników uzyskanych z badanych próbek

Kolor szary – nowe wyniki (Rock-Eval 6), kolor czarny – wyniki archiwalne (Rock-Eval I lub II)

Modified Van Krevelen diagram showing the results of interpreted samples

Colour: blue – new results (Rock-Eval 6), red – archival results (Rock-Eval I or II)

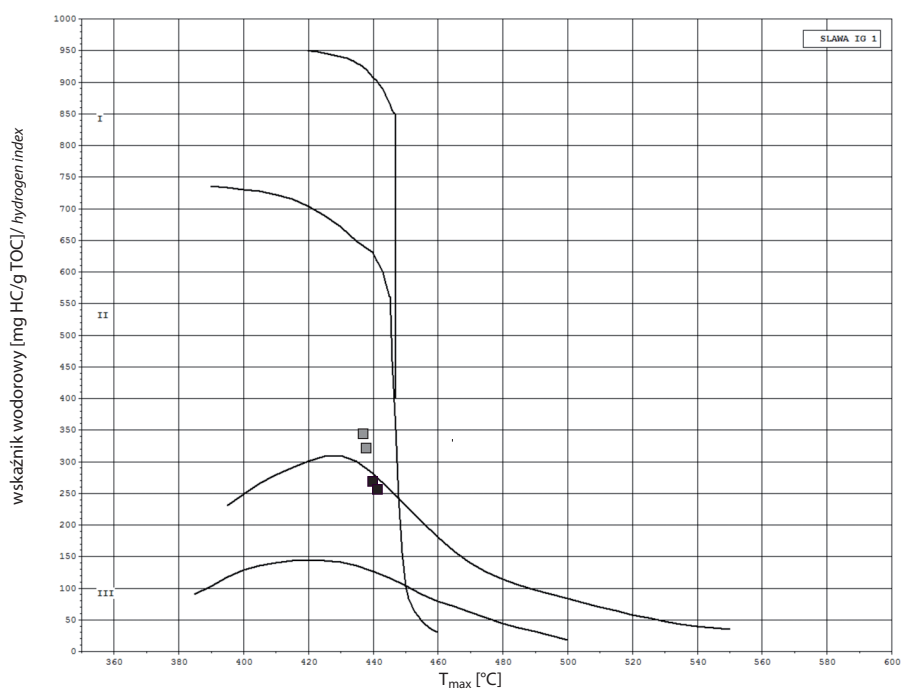


Fig. 25. Diagram zależności wskaźnika wodorowego HI od temperatury $T_{\max}$ przedstawiający wyniki uzyskane dla interpretowanych próbek

Kolor szary – nowe wyniki (Rock-Eval 6), czarny – wyniki archiwalne (Rock-Eval I lub II)

HI/ $T_{\max}$ diagram showing the results of interpreted samples

Colour: grey – new results (Rock-Eval 6), black – archival results (Rock-Eval I or II)

Tabela 10

Typy kerogenu (wg Waplesa, 1985, zmienione)
Kerogen types (after Waples, 1985, modified)

Grupa macerałów Maceral group	Typ kerogenu Karogen type	Materiał źródłowy Source material	Środowisko depozycji Depositional environment
Liptynitu	I	algi słodkowodne	jeziorne
	II	niepewnego pochodzenia	morskie/ lądowe
		lipidy różnych roślin; algi morskie	morskie/ lądowe
		detrytus	morskie/ lądowe
		żywice i woski wypełniające komórki	lądowe/ morskie
		spory i pyłki	lądowe/ morskie
		kutikule (nabłonki liści) roślin lądowych	lądowe/ morskie
Witrynit	III	materiał drzewny roślin lądowych	lądowe
Inertynit	IV	silnie utleniony lub przerobiony materiał dowolnego rodzaju	lądowe

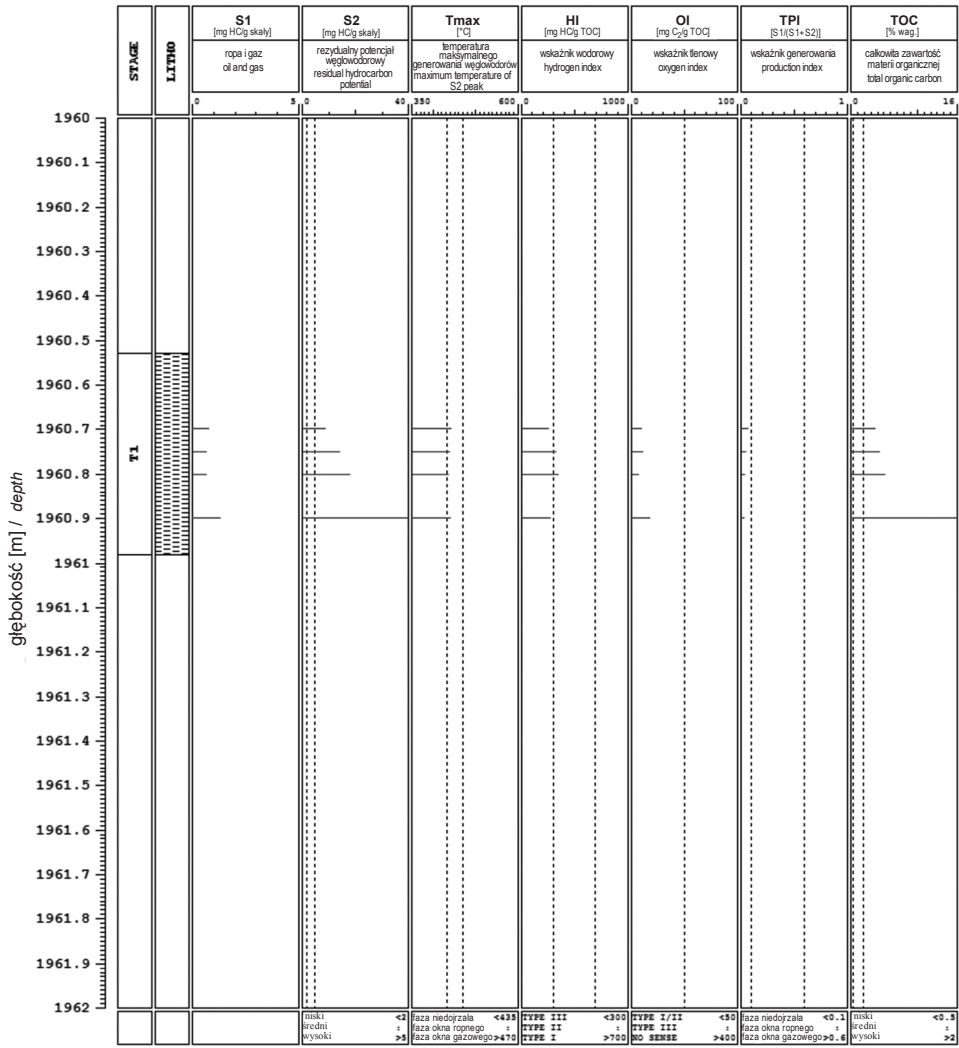


Fig. 26. Log geochemiczny przedstawiający wyniki badań w otworze wiertniczym Sława IG 1
Geochemical log showing the summary of results for the Sława IG 1 borehole

DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA

Temperatura $T_{\max}$ jest wskaźnikiem stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej. Jest to temperatura maksymalnego generowania węglowodorów wyznaczona przez pik krzywej S2, reprezentującej węglowodory generowane w trakcie procesu pirolizy. Analiza parametrów $T_{\max}$ czterech próbek łupku miedzionośnego z otworu wiertniczego Sława IG 1 ($T_{\max}$ w zakresie 437–441°C) pozwala stwierdzić, że skały te wykazują stopień przeobrażenia odpowiadający fazie generowania okna ropnego. Niskie wartości indeksu produktywności (PI wynoszący 0,03–0,08) sugerują, że badane skały

mogą być niedojrzałe termicznie, ale pomierzone wartości $T_{\max}$ wykazują większą wiarygodność przy wyznaczaniu stopnia przeobrażenia termicznego. Stosując wzór:

$$\text{Obl. \% } VR_o (z T_{\max}) = 0,0180 \cdot T_{\max} - 7,16$$

(Jarvie i in., 2001), można obliczyć z przybliżeniem wartość dojrzałości termicznej wyrażonej jako ekwiwalent refleksyjności wityritu. Wynosi on od 0,70 do 0,78% VR_o (obl.).

POTENCJAŁ WĘGLOWODOROWY I CAŁKOWITA ZAWARTOŚĆ WĘGLA ORGANICZNEGO (TOC)

Całkowita zawartość węgla organicznego (TOC, ang. *total organic carbon*) jest jednym z podstawowych wskaźników decydujących o tym, czy skała macierzysta jest dobrej czy złej jakości. Uznaje się, że skała macierzysta zdolna do generowania węglowodorów o znaczeniu ekonomicznym musi zawierać co najmniej 0,5% wag. węgla organicznego. Wszystkie cztery próbki wykazały wartość wskaźnika TOC znacznie powyżej tej progowej wartości. Próbki pobrane z głęb. 1960,70; 1960,75 i 1960,80 m oraz z interwału 1960,53–1960,98 m charakteryzują się wartościami

TOC odpowiednio: 3,82; 4,38; 5,25 i 16,09% wag. TOC, a co za tym idzie wykazują trend wzrostowy w kierunku spągu poziomu łupku miedzionośnego. Najwyższa wartość TOC, pochodząca prawdopodobnie ze spągowej części interwału 1960,53–1960,98 m, wynosząca 16,09% wag., wydaje się być zawyżona o kilka procent wagowych, w związku z czym należy ją potraktować ostrożnie (wynik archiwalny, uzyskany za pomocą aparatu Rock-Eval I lub II).

Powyższe wartości TOC charakteryzują bardzo dobre i doskonałe skały macierzyste (patrz [tab. 11](#)). Stosunek węgla organicznego rezydualnego (RC) do węgla organicznego pirolizowanego (PC) względem całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC) wskazuje, że materia organiczna została przeobrażona termicznie, ale wciąż ma spory potencjał węglowodorowy. Warunek wysokiej zawartości materii organicznej nie jest wystarczający do określenia efektywnej skały macierzystej. Ważne jest, żeby wysoka zawartość materii organicznej towarzyszyła wysokiej wartości parametru S2 oraz wskaźnika HI, stanowiących pośredni wyznacznik ilości wodoru powiązanego z materia organiczną. Parametr S2, wyrażony w mg HC/g skały, przedstawia ponadto szacunkową ilość węglowodorów, jaką skały te mogą wygenerować, jeśli zostaną odpowiednio pogrążone i/lub podgrzane. Według Dembickiego (2009) potencjał skał macierzystych jest niski i średni, wysoki, bardzo wysoki oraz doskonały, gdy wartość parametru S2 wyniesie odpowiednio: poniżej 2 mg HC/g skały, od 2 do 5 mg HC/g skały, od 5 do 10 mg HC/g skały i powyżej 10 mg HC/g skały ([tab. 11](#)). Ograniczeniem stosowania tej klasyfikacji może być zaawansowany stopień dojrzałości termicznej materii organicznej, zaniżający wyniki TOC oraz S2, co w przypadku analizowanych próbek nie ma miejsca. Parametr S2 analizowanych próbek zawiera się w przedziale 14–18 mg HC/g skały, co potwierdza duże zdolności generacyjne badanego łupku miedzionośnego.

Tabela 11

Parametry i wskaźniki określające potencjał węglowodorowy (Peters i in., 2005; Dembicki, 2009)

Parameters and indicators describing the hydrocarbon potential (Peters i in., 2005; Dembicki, 2009)

Potencjał węglowodorowy Hydrocarbon potential	TOC [% wag.] [vol. %]	S2 [mg HC/g skały] [mg HC/g of rock]
Niski Low	0,0–0,5	<2
Średni Medium	0,5–1,0	
Wysoki High	1,0–2,0	2–5
Bardzo wysoki Very high	2,0–4,0	5–10
Doskonały Perfect	>4,0	>10

PODSUMOWANIE

Próbki łupku miedzionośnego pobrane z otworu wiertniczego Sława IG 1 charakteryzują się wysoką zawartością materii organicznej (TOC 3,82–16,09% wag.) oraz wykazują bardzo wysoki lub doskonały potencjał węglowodorowy, który nie został w pełni wyczerpany. Materia organiczna znajduje się w fazie generowania okna ropnego ($T_{\max}$ 437–441; VR_o (obl.) 0,7–0,78%). Obserwuje się nieznaczne zmiany większości parametrów i wskaźników geochemicznych (tab. 12) w profilu pionowym, świadczące o zgodności wyników nowych i archiwalnych. Warto zwrócić uwagę na dużą zmienność pionową całkowitej zawartości materii organicznej (TOC) w obrębie interpretowanego interwału. Zmienność TOC wykazuje trend wzrostowy w kierunku spągu i może świadczyć o znacznym zróżnicowaniu warunków fizykochemicznych środowiska sedimentacyjnego

łupku miedzionośnego. Interpretacja wskaźników i parametrów geochemicznych wykazała ponadto, że w badanych próbkach zdecydowanie dominuje sapropelowy, ropotwórczy kerogen typu II, składający się z macerałów grupy lipytynitu. Podsumowanie wyników badań geochemicznych przedstawiono na [figurze 26](#).

Podziękowania. Autor serdecznie dziękuje Panu Prof. Sławomirowi Oszczepalskiemu za udostępnienie próbek rdzenia i niepublikowanych materiałów geologicznych.

Analizy R-E wykonano w ramach tematu PIG-PIB pt. „Rozpoznanie stref perspektywicznych dla występowania złóż węglowodorów niekonwencjonalnych w Polsce – etap I” finansowanego przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Tabela 12

Zestawienie parametrów i wskaźników geochemicznych próbek łupku miedzionośnego z otworu wiertniczego Sława IG 1

List of the geochemical parameters and indicators of the Kupferschiefer copper shale samples from Sława IG 1 borehole

Głębokość Depth	S1	S2	S3	$T_{\max}$	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC
[m]	[mg HC/g skały]		[mg CO ₂ /g skały]	[°C]	[mg HC/g TOC]	[mg CO ₂ /g TOC]		[% wag.]			[%]
1060,70*	0,80	9,80	0,35	441	256	9	0,08	3,82	2,94 ***	0,88 ***	****
1960,75	0,69	14,08	0,50	438	322	11	0,05	4,38	3,13	1,25	5,12
1960,80	0,65	18,04	0,38	437	343	7	0,03	5,25	3,69	1,56	4,37
1960,53–1960,98 **	1,34	43,31	2,92	440	269 ***	18 ***	0,03 ***	16,09	12,38***	3,71 ***	****

Objaśnienia skrótowców w tabelach 8 i 9.

* – Merta i in. (1995); ** – Calikowski i Rzepkowska (1985);

*** – wartości obliczone za pomocą wzorów: $HI = (S2 \cdot 100)/TOC$, $OI = (S3 \cdot 100)/TOC$, $PI = S1 / (S1 + S2)$, $S4 = 10 \cdot TOC - [0,83 \cdot (S1 + S2)]$,

$RC = S4 / 10$, $PC = 0,83 \cdot (S1 + S2) / 10$ (Espitalié i in., 1977a, b, 1982, 1985);

**** – brak oznaczenia

For acronyms see tables 8 and 9

* – Merta *et al.* (1995); ** – Calikowski, Rzepkowska (1985);

*** – calculation formulas: $HI = (S2 \cdot 100)/TOC$, $OI = (S3 \cdot 100)/TOC$, $PI = S1 / (S1 + S2)$, $S4 = 10 \cdot TOC - [0,83 \cdot (S1 + S2)]$, $RC = S4 / 10$,

$PC = 0,83 \cdot (S1 + S2) / 10$ (Espitalié *et al.*, 1977a, b, 1982, 1985);

**** – not measured