

WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W UTWORACH KAMBRU–JURY

WSTĘP

Charakterystykę petrologiczną rozproszonej materii organicznej wykonano na podstawie analizy 30 próbek reprezentujących utwory kambru (sześć próbek), syluru (dziewięć próbek), karbonu (13 próbek) i jury (dwie próbki), pobranych z głębokości 706,0–3008,2 m.

Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe wykonane w świetle odbitym białym oraz ultrafioletowym (UV) umożliwiającym określenie obecności składników lipidowych.

Ocenę dojrzałości termicznej materii organicznej zawartej w analizowanym profilu osadów wykonano na podstawie pomiarów zdolności refleksyjnej wityritu i/lub bituminu w utworach karbonu–jury oraz materiału wityritopodobnego w skałach kambru i syluru. Składniki te charakteryzują się liniowym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzrostem stopnia przeobrażenia (Stach i in., 1982; Taylor i in., 1998).

Analizę przeprowadzono w imersji, przy użyciu: wzorca ze szkła optycznego o refleksyjności 0,907 i 1,722%; fil-

tru monochromatycznego o długości fali 546 nm; olejku imersyjnego o $n_D = 1,515$ w temperaturze 20–25°C. Pomiary wykonano na fragmentach materii organicznej o wielkości powyżej 5 mm. Przedstawione są one w formie tabelarycznej obejmującej ich uśrednioną wartość (% R_o). Analizę ilościową przeprowadzono metodą planimetrowania powierzchni preparatów, przy skoku mikrośruby równym 0,2 mm.

Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP, 1994).

Badania wykonano na mikroskopie badawczym Axio Imager firmy Zeiss z optyką ICS (*Infinity Colour Corrected System*), z wyposażeniem optycznym do światła odbitego; wyposażeniem do badań fluorescencyjnych (lampa HBO 100) zestawem mikrofotometru (Spektrometr CCD SPECTRA VISION) z systemem fotometrycznym oraz specjalistycznym oprogramowaniem PMT 200 firmy J&M GmbH do pomiarów zdolności refleksyjnej materii organicznej.

WYNIKI ANALIZY MIKROSKOPOWEJ

Kambr

Utwory kambru dolnego i środkowego przeanalizowano w sześciu próbkach osadów klastycznych z głęb. 2617,6–3008,2 m. Zawierają one niezbyt liczny materiał organiczny stanowiący 0,10–0,30% planimetrowanej powierzchni próbek. Podstawowym składnikiem organicznym jest materiał wityritopodobny (stałe bituminy/ bitumin oraz zwityrityzowane szczątki organiczne), którego zawartość w skale osiąga 60–100% materii organicznej (fig. 19A, B). Obserwuje się również drobne (5–8 μm), silnie zdyspergowane ziarna bituminu tworzące z materiałem ilastym asocjację organiczno-mineralną typu bitumicznego (20–50%). Asocjacja ta tworzy zazwyczaj smugi i gniazdowe skupie-

nia. Nie występuje jedynie w spągowej partii utworów kambru środkowego (tab. 6).

Dojrzałość termiczna utworów kambru dolnego i środkowego, określona wielkością współczynnika średniej refleksyjności bituminu, wzrasta wraz z głębokością pogrzeżenia od 1,21% R_o (głęb. 2617,6) do 1,57% R_o (głęb. 3008,2 m), co odpowiada przejściu od fazy generowania gazów mokrych i kondensatów w stropowej partii utworów kambru środkowego po główną fazę generowania gazów w spągowej warstwie kambru środkowego oraz utworach kambru dolnego (tab. 6, fig. 20). Uzyskane dane wskazują na maksymalne paleotemperature diagenety rzędu 120–170°C (Gaupp, Batten, 1985).

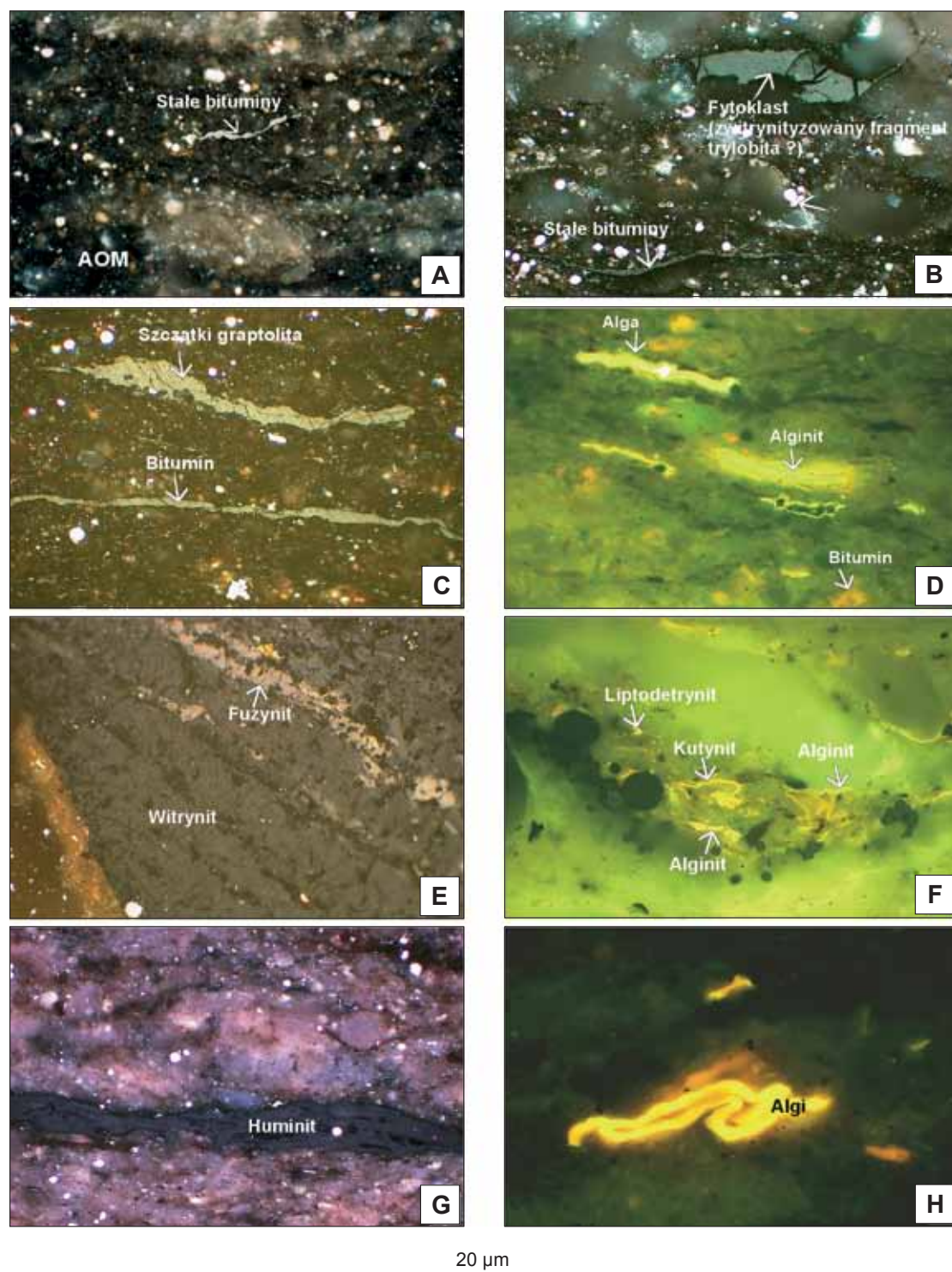


Fig. 19. Materia organiczna w profilu utworów kambru–jury

A – kambr dolny; głęb. 2929,4 m; światło białe, imersja. **B** – kambr środkowy; głęb. 2632,6 m; światło białe, imersja. **C** – sylur (przydol); głęb. 1730,0 m; światło UV, imersja. **D** – sylur (ludlow); głęb. 2309,0 m; światło UV, imersja. **E** – karbon (baszkir); głęb. 1013,7 m; światło białe, imersja. **F** – karbon (baszkir); głęb. 949,5 m; światło UV, imersja. **G** – jura (oksford); głęb. 706,0 m; światło białe, imersja. **H** – jura (oksford); głęb. 706,0 m; światło UV, imersja

Organic matter in the profile of the Cambrian–Jurassic deposits

A – Lower Cambrian; depth 2929.4 m; white light, immersion. **B** – Middle Cambrian; depth 2632.6 m; white light, immersion. **C** – Silurian (Pridoli); depth 1730.0 m; UV light, immersion. **D** – Silurian (Ludlow); depth 2309.0 m; UV light, immersion. **E** – Carboniferous (Bashkirian); depth 1013.7 m; white light, immersion. **F** – Carboniferous (Bashkirian); depth 949.5 m; UV light, immersion. **G** – Jurassic (Oxfordian); depth 706.0 m; white light, immersion. **H** – Jurassic (Oxfordian); depth 706.0 m; UV light, immersion

Tabela 6

Analiza mikroskopowa materii organicznej w profilu utworów kambru–syluru
Microscopical analysis of the organic matter dispersed in the profile of the Cambrian–Silurian deposits

Głębokość Depth	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	$R_{o\ sr}$ [%]	Wtp/SB [%]	Inertynit [%]	Liptynit [%]	AOM [%]	MO [%]
1567,1	Spr	iłc	0,63	60	5	15	20	0,40
1679,7		iłc	0,65	45	5	30	20	0,30
1730,0		iłc	0,69	30	0	30	40	0,70
1871,7	Sld	iłc	0,70	35	5	40	20	0,50
1989,0		iłc	0,72	40	0	30	30	0,70
2053,3		iłc	0,92	60	10	5	25	0,60
2309,0		iłc	0,94	65	10	5	20	0,50
2438,2	Sw	iłc	0,98	80	0	5	15	1,10
2507,0		iłc	1,14	40	10	0	50	1,80
2617,6	C ₂	iłc	1,21	50	0	0	50	0,10
2624,8		psc/iłc	1,21	60	0	0	40	0,10
2632,6		psc/iłc	1,27	100	0	0	0	0,30
2791,0		młc	1,48	100	0	0	0	0,30
2929,4	C ₁	młc	1,54	60	0	0	40	0,20
3008,2		młc	1,57	80	0	0	20	0,20

Wtp/SB – materiał witrinitopodobny/ stałe bituminy; AOM – asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego; $R_{o\ sr}$ – średnia wartość współczynnika refleksyjności materiału witrinitopodobnego; MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetrowania powierzchni próbek

Stratygrafia: Spr – sylur przydol, Sld – sylur ludlow, Sw – sylur wenlok, C₂ – kambr środkowy, C₁ – kambr dolny

Litologia: iłc – iłowce, młc – mułowce, psc – piaskowce

Wtp/SB – vitrinite-like material/ solid bitumen; inertynit – inertinite; liptynit – liptinite; AOM – organo-mineral association bituminous type; $R_{o\ sr}$ – random reflectivity of vitrinite-like material; MO – sum of organic matter contents

Stratigraphy: Spr – Silurian Pridoli, Sld – Silurian Ludlow, Sw – Silurian Wenlock, C₂ – Middle Cambrian, C₁ – Lower Cambrian

Lithology: iłc – claystone, młc – mudstone, psc – sandstone

Sylur

Iłowce syluru (wenlok, ludlow i przydol) przeanalizowano w ośmiu próbkach pobranych z głębokości 1567,1–2507,0 m (tab. 6). Zawierają one zmienną ilość materii organicznej (0,30–1,80% planimetrowanej powierzchni próbek), której podstawowym mikrokomponentem jest materiał witrinitopodobny stanowiący 30–80% materii organicznej w skale. Reprezentują go stałe bituminy (bitumin), mające najczęściej formę wydłużonych soczewek, lamin i żyłek, oraz bardzo liczne szczątki graptolitów o wielkości dochodzącej do kilkuset mikrometrów (fig. 19C). Podobnie jak w utworach kambru zaznacza się powszechna obecność asocjacji organiczno-mineralnej typu bitumicznego (15–50%).

W słabiej przeobrażonych utworach przydol występują macerały liptynitu (15–30%) reprezentowane głównie przez alginity oraz liptodetrynity fluoryzujące w kolorze żółtym i żółtopomarańczowym (tab. 6, fig. 19D). Ich niewielka ilość (5%) jest zauważalna w stropowych warstwach ludlowu. W większości próbek obserwuje się niezbyt liczne impregnacje bitumiczne fluoryzujące w kolorze brązowym.

Dojrzałość termiczna utworów ilastych syluru, określona średnią wielkością współczynnika refleksyjności materiału witrinitopodobnego, wzrasta wyraźnie wraz z głębokością pograżenia od 0,63% R_o (głęb. 1567,1 m) do 1,14% R_o (głęb. 2507,0 m) (tab. 6, fig. 20). Odpowiada to głównej fazie generowania ropy naftowej w utworach przydol i ludlowu oraz fazie generowania gazów mokrych i kondensatów w utworach wenloku. Maksymalne paleotemperature oddziałujące na badane skały syluru zmieniały się w granicach 70–120°C.

Karbon

Utwory karbonu (wizen, baszkir i moskow) przebadano w 13 próbkach osadów klastycznych z interwału głęb. 863,5–1474,5 m. Zawierają one zmienną ilość materii organicznej – od 0,40 do 1,20% planimetrowanej powierzchni próbek. Należy zaznaczyć, że jej wyższe koncentracje (1,0–1,20%) są związane z utworami moskoku i stropowych partii baszkiru (tab. 7).

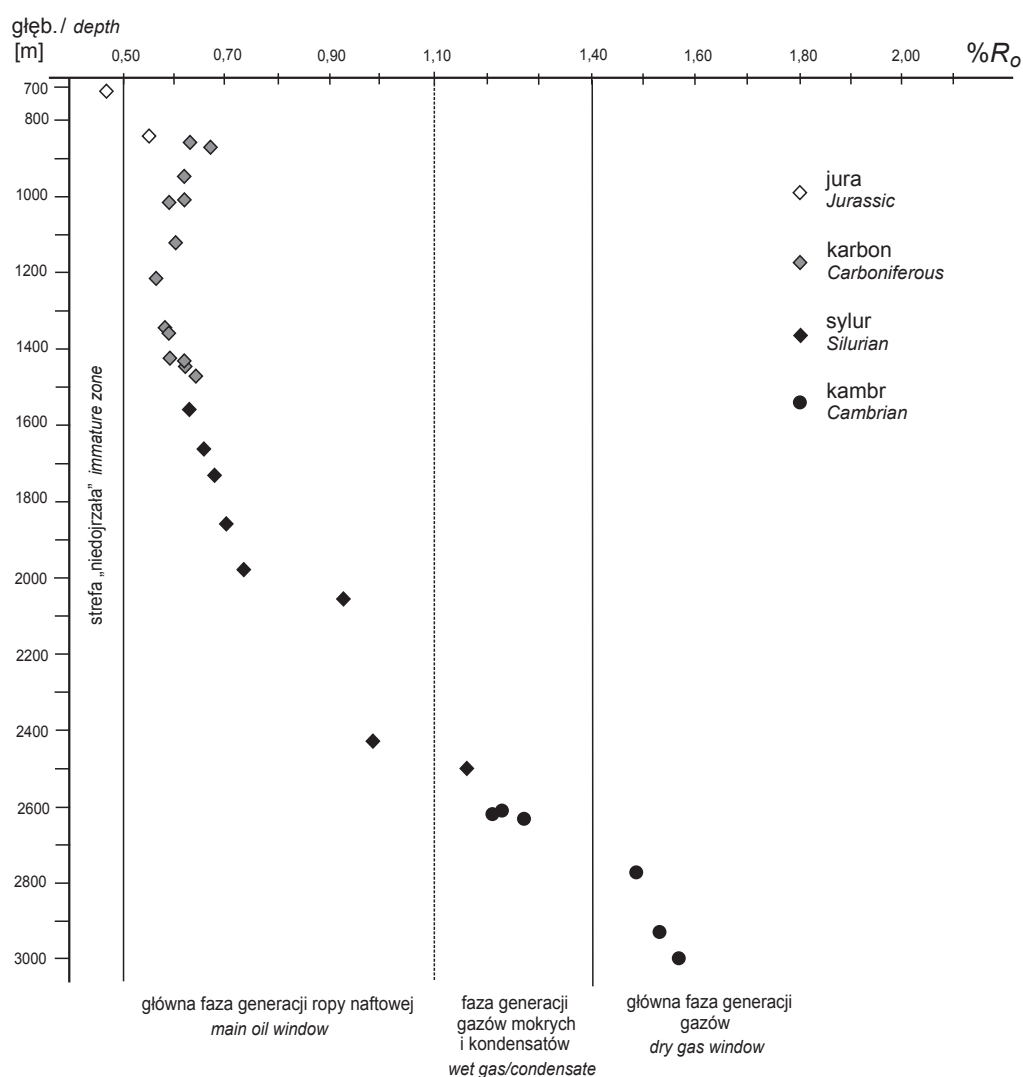


Fig. 20. Zmienność stopnia dojrzałości materii organicznej w profilu pionowym utworów kambru–jury

Values of vitrinite reflectance index versus depth in the profile of the Cambrian–Jurassic deposits

Najliczniej reprezentowanym składnikiem organicznym w kompleksie karbońskim jest wityrynit (kolotelinit). Jego ilość wynosi najczęściej 80–90% materii organicznej w osadzie, a jedynie w pojedynczych warstwach nie przekracza 40%.

Wityrynit *in situ* tworzy zazwyczaj wydłużone soczewki oraz różnej grubości (10–30 μm) i długości (50–300 μm) laminy, często spękane, czasami ma postać gniazdowych skupień w porach skały (fig. 19E). Obserwuje się również drobne ostrokrawędziste i obtoczone ziarna wityrodetrynytu pochodzące zazwyczaj z redepozycji.

Macerały grupy inertynitu występują powszechnie w utworach karbonu. Ich zawartość wynosi 5–30% materii organicznej w skale. Reprezentowane są najliczniej przez fuzytynit, semifuzytynit, sklerotynit oraz inertodetrytynit (fig. 19E).

Charakterystyczne dla karbońskiej materii organicznej są macerały grupy liptynitu. Stanowią one od 0 do 40% mikrokomponentów organicznych w osadzie. Najliczniej są

reprezentowane przez sporynit i kutynit, alginit oraz liptodetrytynit fluoryzujące w kolorach od żółtego do pomarańczowobrunatnego, tworzące owalne lub eliptyczne formy (fig. 19F). Pokruszone fragmenty spor czy kutynitu układają się często w laminy. Obserwuje się również niezbyt liczne ciała alginitu i bituminitu.

Dojrzałość termiczna utworów karbonu jest niezbyt wysoka. Średnia wartość wskaźnika R_o , pomierzona na autogenicznym wityrynie, w interwale głębokości 863,5–1474,5 m waha się od 0,56 do 0,66% R_o i nie wykazuje wzrostu wraz z głębokością pograżenia (tab. 7, fig. 20). Materiał redeponowany charakteryzują wartości refleksyjne od 0,78 do 1,38% R_o . Powyższe dane wskazują na dojrzałość termiczną badanych utworów odpowiadającą głównej fazie generowania ropy naftowej przy maksymalnej paleotemperaturze diagenety w granicach 60–80°C (Gaup, Batten, 1985).

Tabela 7

Analiza mikroskopowa materii organicznej w profilu utworów karbonu–jury
 Microscopical analysis of the organic matter dispersed in the profile of the Carboniferous and Jurassic deposits

Głębokość Depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	$R_{O_{sr}}$ [%]	Witrynit [%]	Inertynit [%]	Liptynit [%]	MO [%]
706,0	Jo	wap	0,48	50	10	40	0,40
850,5	Jb	psc	0,53	70	20	10	0,20
863,5	Cmo	młc	0,62	90	10	0	0,70
877,5		iłc	0,66	85	10	5	1,10
949,5	Cb	psc	0,62	40	25	35	1,00
1010,0		młc	0,62	80	5	15	1,20
1013,7		młc	0,59	70	10	20	1,20
1127,1		młc	0,60	85	15	0	0,70
1226,7		psc	0,56	95	5	0	0,60
1345,8		młc	0,58	95	5	0	0,90
1364,5		młc	0,59	90	5	5	0,60
1420,7		psc	0,59	40	20	40	0,40
1423,0		psc	0,62	40	20	40	0,40
1458,5	Cw	młc	0,62	90	5	5	0,80
1474,5		młc	0,64	60	30	10	0,90

$R_{O_{sr}}$ – średnia wartość współczynnika refleksyjności witrynit, MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetrowania powierzchni próbki

Stratygrafia: Jo – jura oksford, Jb – jura baton, Cmo – karbon moskow, Cb – karbon baszkir, Cw – karbon wizen

Litologia: wap – wapienie, psc – piaskowce, iłc – iłowce, młc – mułowce

Witrynit – vitrinite, inertynit – inertinite, liptynit – liptinite, $R_{O_{sr}}$ – random reflectivity of vitrinite, MO – sum of organic matter contents

Stratigraphy: Jo – Jurassic Oxfordian, Jb – Jurassic Batonian, Cmo – Carboniferous Moskovian, Cb – Carboniferous Bashkirian, Cw – Carboniferous Viséan

Lithology: wap – limestone, psc – sandstone, iłc – claystone, młc – mudstone

Jura

Przeanalizowano pojedyncze próbki reprezentujące utwory piaszczyste batonu oraz wapienie środkowego oksfordu z głębokości 706,0 i 850,0 m. Zawierają one dość ubogi materiał organiczny (0,20–0,40% planimetrowanej powierzchni próbek). Jego podstawowym składnikiem są macerały grupy witrynit i huminitu zbudowane głównie z huminitu (oksford) (fig. 19G) oraz witrynit (baton). Składniki te stanowią 50 do 70% materii organicznej w skale (tab. 7). Występują najczęściej w postaci wydłużonych soczewek i lamin o zróżnicowanej wielkości, od kilku do kilkudziesięciu a nawet kilkuset mikrometrów. Towarzyszą im macerały inertne (10–20%) zbudowane z amorficznego semifuzynitu, fuzynitu często z zachowaną struk-

turą tkankową oraz inertodetrynit. Znaczną grupę stanowią również składniki liptynitowe (10–40%) reprezentowane przez bituminit, kutynit, sporynit, żywice, liptodetrynit oraz nieliczny alginity fluoryzujące w kolorze żółtym i pomarańczowym (fig. 19H).

Dojrzałość termiczna materii organicznej rozproszonej w utworach jurajskich jest dość niska. Pomierzona na macerałach grupy witrynit i huminitu średnia zdolność refleksyjna wynosi 0,48 i 0,53% R_o , co wskazuje na fazę niedojrzałą do generowania węglowodorów (oksford) oraz główną fazę generowania ropy naftowej (baton) (tab. 7, fig. 20). Na podstawie uzyskanych danych można przyjąć, że maksymalne paleotemperature diagenety wynosiły 50–60°C (Gaupp, Batten, 1985).

Ewa KLIMUSZKO

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

WSTĘP

Podstawowe badania geochemiczne materii organicznej w profilu otworu Siedliska IG 1 przeprowadzono dla utworów kambru dolnego i środkowego, ordowiku (flo, daping, darriwil i hiranant), syluru (wenlok, ludlow i przydol), karbonu (baszkir i moskow) oraz jury środkowej i górnej.

Wykonano oznaczenia zawartości węgla organicznego, ilościowe oznaczenie bituminów, podział bituminów na poszczególne frakcje (węglowodory nasycone, aromatyczne, asfalteny i żywice), a także oznaczono potencjał oksydacyjno-redukcyjny skały (Eh).

Szczegółowe badania frakcji węglowodorów nasyconych metodą chromatografii gazowej, pozwalające na ozna-

czenie zawartości poszczególnych n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych, przeprowadzono dla wytypowanych próbek pobranych z badanych utworów.

Badania biomarkerów określające typ genetyczny, stopień przeobrażenia i środowisko depozycji materii organicznej w rozszerzonym zakresie przeprowadzono jedynie dla nielicznych próbek utworów kambru środkowego i syluru (przydol i wenlok).

Metodykę analityczną opisano szczegółowo w pracy Klimuszek (2002).

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

W utworach kambru dolnego w profilu otworu Siedliska IG 1 oznaczono małą ilość węgla organicznego (fig. 21) i bituminów. Wydzielone bituminy zawierają ok. 40% węglowodorów, a większą ilość żywicy i asfaltenów. Przeważają węglowodory nasycone nad węglodorami aromatycznymi (tab. 8, fig. 22). Można przypuszczać, że składniki labilne obecne w tych utworach są pozostałościami po wygenerowaniu węglowodorów i ich migracji.

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako silnie redukcyjne, a jego wartość waha się od 586 do 612 mV (wartość graniczna 676 mV).

W profilu utworów kambru środkowego zawartość węgla organicznego jest ogólnie niska i wynosi średnio 0,15% (0,03–0,9%). Należy przyjąć, że utwory kambru środkowego w tym profilu są „biednymi” skałami macierzystymi do generowania węglowodorów (fig. 21). Zawartość bituminów w tych utworach jest zróżnicowana i wynosi średnio 0,025%, ale ich maksymalna ilość (w górnej części profilu tych utworów) osiąga 0,183%. Udział węglowodorów w bituminach jest także zróżnicowany i waha się od 16 do 93%; wyższy udział węglowodorów stwierdzono w składnikach labilnych występujących w dużej ilości (tab. 8). Zawartość żywicy i asfaltenów jest różna, a stosunek węglowodorów nasyconych do aromatycznych – wysoki (fig. 22).

Wartość współczynnika migracji (tzn. stosunek zawartości węglowodorów występujących w skałach do ilości węgla organicznego obecnego w danych skałach wg Gondek, 1980) dla bituminów w tych utworach jest zróżnicowana. W dolnej części profilu jest niska, co pozwala sądzić, że bituminy są syngenetyczne z osadem, natomiast w częściach środkowej i górnej jest bardzo wysoka, co świadczy o tym, że bituminy są związkami migrującymi.

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako silnie redukcyjne lub redukcyjne, a jego wartość waha się od 588 do 644 mV (tab. 8).

W utworach ordowiku dolnego (flo) występuje niewielka ilość całkowitego węgla organicznego i mała bituminów (tab. 8, fig. 21).

W wyższych częściach profilu ordowiku (daping, darriwil, hiranant) w utworach węglanowych ilość węgla organicznego jest mała (tab. 8, fig. 21), co pozwala określić te utwory jako „biedne” skały do generowania węglowodorów (tab. 8).

Zawartość bituminów w tych utworach również jest bardzo mała, a ich maksymalna ilość 0,012% występuje w marglach (hirnant). Udział węglowodorów w tych bituminach wynosi około 40%. W składzie węglowodorów ilościowo przeważają węglowodory nasycone nad węglodorami aromatycznymi (fig. 22). Wartość współczynnika migracji pozwala przypuszczać, że bituminy są epigenetyczne z osadem (tab. 8) (Gondek, 1980).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji utworów ordowiku jako silnie redukcyjne (tab. 8).

W profilu syluru dolnego (landower) oznaczona w dwóch próbkach ilość węgla wynosi 5,92 i 0,20%. Ilość bituminów w tych utworach też jest zróżnicowana, ale w mniejszym stopniu – 0,082 i 0,013% (tab. 8). Różny jest także udział węglowodorów w bituminach. W składzie węglowodorów dominują węglowodory nasycone nad węglodorami aromatycznymi (fig. 22). Wartość współczynnika migracji pozwala sądzić, że są one syngenetyczne z osadem.

W utworach wenloku (syluru) oznaczona ilość węgla wynosi powyżej 1% (śr. 1,21%), co pozwala stwierdzić, że są to

Tabela 8

Dane geochemiczne z otworu wiertniczego Siedliska IG 1
Geochemical data from Siedliska IG 1 borehole

Głębokość Depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Eh [mV]	Zawartość węglowod- rów w bituminach [%]	Zawartość węglowod- rów w skale [%]	Zawartość węglowod- rów nasyconych [%]	Zawartość węglowod- rów aromatycznych [%]	Zawartość żywic i asfaltenów [%]	Współczynnik migracji
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
706,2	J ₃	wap	0,019	0,10	636	19	0,003	17	2	81	0,030
820,0	J ₂	wap	0,006	0,10	615	–	–	–	–	–	–
830,8		wap	0,007	0,20	642	–	–	–	–	–	–
850,5		psc	0,011	0,20	587	30	0,003	28	2	70	0,015
860,0	Cmo	młc	0,014	0,40	650	19	0,003	18	1	81	0,008
863,0		iłc	0,007	0,40	686	–	–	–	–	–	–
863,5		młc	0,007	0,62	–	–	–	–	–	–	–
871,5		młc	0,029	1,00	599	14	0,004	8	6	86	0,004
873,0		psc	0,006	0,30	–	–	–	–	–	–	–
877,5		iłc	0,035	1,00	610	14	0,004	8	6	86	0,004
879,5		młc	0,032	0,60	598	32	0,010	26	6	68	0,017
883,5		młc	0,033	0,60	612	11	0,004	8	3	89	0,007
887,0		młc	0,014	0,90	605	20	0,003	14	6	80	0,003
894,5		młc	0,011	0,90	617	31	0,003	22	9	69	0,003
900,0		młc	0,021	0,80	602	20	0,004	12	8	80	0,005
944,0		młc	0,006	0,80	584	–	–	–	–	–	–
947,2	Cb	młc	0,008	0,79	–	–	–	–	–	–	–
947,5		psc	0,018	0,90	591	–	–	–	–	–	–
1010,3		młc	0,029	0,90	613	17	0,005	9	8	83	0,005
1014,0		psc	0,022	2,58	–	23,5	0,002	15	8,5	76,5	0,0001
1015,8		młc	0,079	4,70	628	28	0,022	15	13	72	0,005
1071,0		młc	0,012	1,10	594	24	0,003	18	6	76	0,003
1127,1		młc	0,008	0,55	–	–	–	–	–	–	–
1127,3		młc	0,011	0,90	619	24	0,003	18	6	76	0,003
1182,0		młc	0,013	0,90	622	24	0,003	18	6	76	0,003
1226,7		psc	0,008	0,34	–	–	–	–	–	–	–
1227,0		młc	0,017	0,40	611	15	0,003	9	6	85	0,008
1294,0		młc	0,009	0,40	580	–	–	–	–	–	–
1345,8		młc	0,017	0,71	–	–	–	–	–	–	–
1346,0		młc	0,021	0,30	573	21	0,004	12	9	79	0,013
1352,0		młc	0,005	0,30	594	–	–	–	–	–	–
1364,5		młc	0,040	0,50	644	–	–	–	–	–	–
1377,2		psc	0,008	0,50	588	–	–	–	–	–	–
1387,0		psc	0,080	5,30	591	69	0,055	57	12	31	0,010
1394,0		młc	0,101	4,60	625	38	0,039	20	18	62	0,008
1412,0		psc	0,011	0,10	592	–	–	–	–	–	–
1420,0		psc	0,014	0,10	601	22	0,003	15	7	78	0,004
1455,0	Cw	młc	0,017	1,10	616	25	0,004	16	7	75	0,004
1455,5		młc	0,014	0,84	–	–	–	–	–	–	–
1458,5		młc	0,013	0,70	552	24	0,003	16	8	76	0,004
1467,5		mrl	0,013	0,80	617	24	0,003	16	8	76	0,004
1481,7		młc	0,010	0,60	571	–	–	–	–	–	–
1492,5	Spr	młc	0,009	0,30	–	–	–	–	–	–	–
1567,1		iłc	0,016	0,39	–	–	–	–	–	–	–
1571,0		iłc	0,019	0,40	617	46	0,009	35	11	54	0,022

Tabela 8 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1629,0	Spr	ilc	0,016	0,40	609	60	0,010	47	13	40	0,025
1679,7		ilc	0,034	0,29	–	54,4	0,015	45,7	8,7	45,6	0,052
1685,0		ilc	0,015	0,40	622	54	0,008	47	7	46	0,020
1730,0		ilc	0,036	0,63	–	45,2	0,016	33	12,2	54,8	0,025
1732,5		ilc	0,068	0,20	620	56	0,038	48	8	44	0,190
1770,0		ilc	0,034	0,20	621	43	0,015	34	9	57	0,015
1829,0	Sld	ilc	0,013	0,20	617	38	0,005	30	8	62	0,025
1871,7		ilc	0,010	0,40	–	–	–	–	–	–	–
1877,0		ilc	0,020	0,20	616	31	0,006	24	7	69	0,030
1935,0		ilc	0,009	0,80	614	–	–	–	–	–	–
1989,0		ilc	0,036	0,68	–	35,6	0,011	30,6	5	64,4	0,016
1992,5		ilc	0,043	0,70	607	66	0,028	55	11	34	0,040
2053,3		ilc	0,027	0,50	–	34,9	0,008	18,5	16,4	65,1	0,016
2059,8		ilc	0,044	0,80	619	52	0,023	43	9	48	0,028
2108,0		ilc	0,059	0,70	622	59	0,035	48	11	41	0,050
2258,8		młc	0,092	0,70	–	52,4	0,039	37,7	14,7	47,6	0,056
2264,0		ilc	0,091	0,60	637	71	0,065	58	13	29	0,108
2296,0		ilc	0,066	0,50	628	58	0,038	47	11	42	0,076
2351,0		młc	0,066	0,54	–	61,7	0,059	45	16,7	38,3	0,109
2355,0		ilc	0,154	0,70	643	72	0,111	62	10	28	0,158
2380,0		ilc	0,171	0,90	639	71	0,121	63	8	29	0,134
2409,0		ilc	0,143	0,90	626	68	0,097	59	9	32	0,108
2438,0	Sw	młc	0,109	0,88	–	61,1	0,059	47	14,1	38,9	0,067
2438,2		ilc	0,095	1,00	591	69	0,066	59	10	31	0,066
2467,0		ilc	0,294	1,30	618	76	0,226	64	12	24	0,174
2507,0		ilc	0,095	1,66	–	61,8	0,053	46,4	15,4	38,2	0,032
2523,0	Sla	ilc	0,013	0,20	611	26	0,003	21	5	74	0,015
2537,0		ilc	0,082	5,92	–	41,3	0,031	22,3	19	58,7	0,005
2550,0	Ohir	mrl	0,012	0,20	597	49	0,006	42	7	51	0,030
2585,0	Odor	wap	0,005	0,10	614	43	0,002	36	7	57	0,020
2592,4	Odap	wap	0,005	0,10	617	43	0,002	36	7	57	0,020
2596,3	Oflo	psc	0,004	0,10	577	–	–	–	–	–	–
2600,0	E ₂	psc	0,035	0,10	597	73	0,026	67	6	27	0,260
2601,4		psc+ilc	0,016	0,05	–	53	0,010	40,8	12,2	47	0,200
2605,7		psc	0,075	0,10	587	80	0,060	74	6	20	0,600
2611,8		psc	0,086	0,10	574	89	0,077	85	4	11	0,770
2615,8		psc	0,005	0,10	597	–	–	–	–	–	–
2624,8		psc+ilc	0,014	0,10	588	71	0,010	62	9	29	0,100
2626,7		psc	0,020	0,10	603	48	0,010	43	5	52	0,100
2632,6		psc+ilc	0,007	0,20	580	–	–	–	–	–	–
2636,5		psc+ilc	0,028	0,10	547	62	0,017	55	7	38	0,170
2640,7		psc+ilc	0,029	0,04	–	64,5	0,017	33,9	30,6	35,5	0,425
2649,0		psc	0,183	0,10	579	93	0,170	87	6	7	1,700
2649,2		psc	0,159	0,10	545	87	0,138	82	5	13	1,380
2654,5		psc	0,003	0,10	597	48	0,002	38	10	52	0,010
2660,0		psc	0,003	0,10	564	48	0,002	38	10	52	
2667,6		psc	0,002	0,10	512	48	0,002	38	10	52	0,010
2677,0		psc	0,002	0,10	593	–	–	–	–	–	–
2680,0		psc	0,013	0,10	599	44	0,004	35	9	56	0,040
2684,0		psc	0,005	0,10	556	44	0,004	35	9	56	0,040
2693,0		psc	0,002	0,10	597	–	–	–	–	–	–
2703,0		ilc	0,020	0,24	–	52,2	0,009	22,4	29,8	47,8	0,038
2703,4		psc+ilc	0,063	0,90	604	57	0,036	52	5	43	0,040
2709,4		psc+ilc	0,030	0,10	589	53	0,016	47	6	47	0,160

Tabela 8 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2714,8	Є ₂	psc+iłc	0,004	0,20	586	—	—	—	—	—	—
2719,8		psc+iłc	0,012	0,10	595	—	—	—	—	—	—
2721,0		psc+iłc	0,005	0,40	602	42	0,004	34	8	58	0,010
2725,9		psc+iłc	0,010	0,30	582	42	0,004	34	8	58	0,013
2732,5		psc+iłc	0,005	0,20	576	42	0,004	34	8	58	0,020
2745,5		psc+iłc	0,014	0,10	600	42	0,004	34	8	58	0,040
2746,5		psc+iłc	0,017	0,40	606	27	0,005	20	7	73	0,012
2750,2		psc+iłc	0,004	0,40	551	—	—	—	—	—	—
2756,5		psc+iłc	0,005	0,30	604	—	—	—	—	—	—
2757,5		psc+iłc	0,007	0,20	581	—	—	—	—	—	—
2771,5		psc+iłc	0,015	0,10	613	16	0,002	12	4	84	0,020
2776,6		psc+iłc	0,005	0,10	621	33	0,002	25	8	67	0,020
2782,8		psc+iłc	0,004	0,40	600	33	0,002	25	8	67	0,005
2784,5		iłc	0,008	0,08	—	—	—	—	—	—	—
2791,0		młc	0,005	0,20	610	33	0,002	25	8	67	0,010
2798,0	Є ₁	młc	0,006	0,30	599	—	—	—	—	—	—
2813,5		młc	0,002	0,10	597	—	—	—	—	—	—
2821,3		iłc	0,008	0,20	612	40	0,002	24	16	60	0,010
2827,5		młc	0,005	0,10	593	40	0,002	24	16	60	0,020
2834,5		iłc+ młc	0,004	0,20	616	—	—	—	—	—	—
2844,4		młc	0,002	0,10	614	—	—	—	—	—	—
2850,3		młc	0,007	0,10	604	—	—	—	—	—	—
2865,0		młc+iłc	0,008	0,20	608	—	—	—	—	—	—
2885,5		psc	0,005	0,07	—	—	—	—	—	—	—
2891,3		psc+ młc	0,010	0,20	586	37	0,004	20	17	63	0,020
2895,5		psc+iłc	0,007	0,20	593	—	—	—	—	—	—
2899,5		młc+psc	0,005	0,20	605	—	—	—	—	—	—
2920,8		młc	0,009	0,20	606	41	0,004	26	15	59	0,020
2922,3		młc	0,004	0,04	—	—	—	—	—	—	—
2929,4		młc	0,004	0,10	608	—	—	—	—	—	—
2934,8		młc	0,007	0,10	590	—	—	—	—	—	—
3010,0		psc	0,006	0,09	—	—	—	—	—	—	—

Stratygrafia: J₃ – jura górna, J₂ – jura środkowa, Cmo – karbon moskows, Cb – karbon baszkir, Cw – karbon wizen, Spr – sylur przydol, Sld – sylur ludlow, Sw – sylur wenlok, Sla – sylur landower, Ohir – ordowik hirsant, Odar – ordowik darriwil, Odap – ordowik daping, Oflo – ordowik flo, Є₂ – kambr środkowy, Є₁ – kambr dolny

Litologia: wap – wapienie, psc – piaskowce, młc – mułowce, iłc – iłowce

Zawartość bituminów [%] – zawartość bituminów wydzielonych z próbki skały podana w procentach wagowych

Zawartość C org. [%] – zawartość całkowitego węgla organicznego oznaczonego w próbce skalnej podana w procentach wagowych

Zawartość węglowodorów w bituminach [%] – udział procentowy węglowodorów w całej masie bituminów wydzielonych z próbki skalnej

Zawartość węglowodorów w skale [%] – udział procentowy węglowodorów w przeliczeniu na masę skały według Gondek (1980)

Zawartość węglowodorów nasyconych [%] – udział procentowy węglowodorów nasyconych w bituminach wydzielonych z próbki skalnej

Zawartość węglowodorów aromatycznych [%] – udział procentowy węglowodorów aromatycznych w bituminach wydzielonych z próbki skalnej

Zawartość żywicy i asfaltenów [%] – udział procentowy żywicy i asfaltenów w bituminach wydzielonych z próbki skalnej

Współczynnik migracji – stosunek zawartości węglowodorów wysycających w skale do zawartości węgla organicznego w badanej skale (Gondek, 1980)

„—” – brak danych

Stratigraphy: J₃ – Upper Jurassic, J₂ – Middle Jurassic, Cmo – Carboniferous Moskovian, Cb – Carboniferous Bashkirian, Cw – Carboniferous Visayan, Spr – Silurian Pridoli, Sld – Silurian Ludlow, Sw – Silurian Wenlock, Sla – Silurian Llandovery, Ohir – Ordovician Hirnantian, Odar – Ordovician Darriwillian, Odap – Ordovician Dapingian, Oflo – Ordovician Floian, Є₂ – Middle Cambrian, Є₁ – Lower Cambrian

Lithology: wap – limestone, psc – sandstone, młc – mudstone, iłc – claystone

Zawartość bituminów [%] – bitumen content [%]

Zawartość C org. [%] – Corg. content [%]

Zawartość węglowodorów w bituminach [%] – hydrocarbon content % in bitumens

Zawartość węglowodorów w skale [%] – hydrocarbon content % in rock

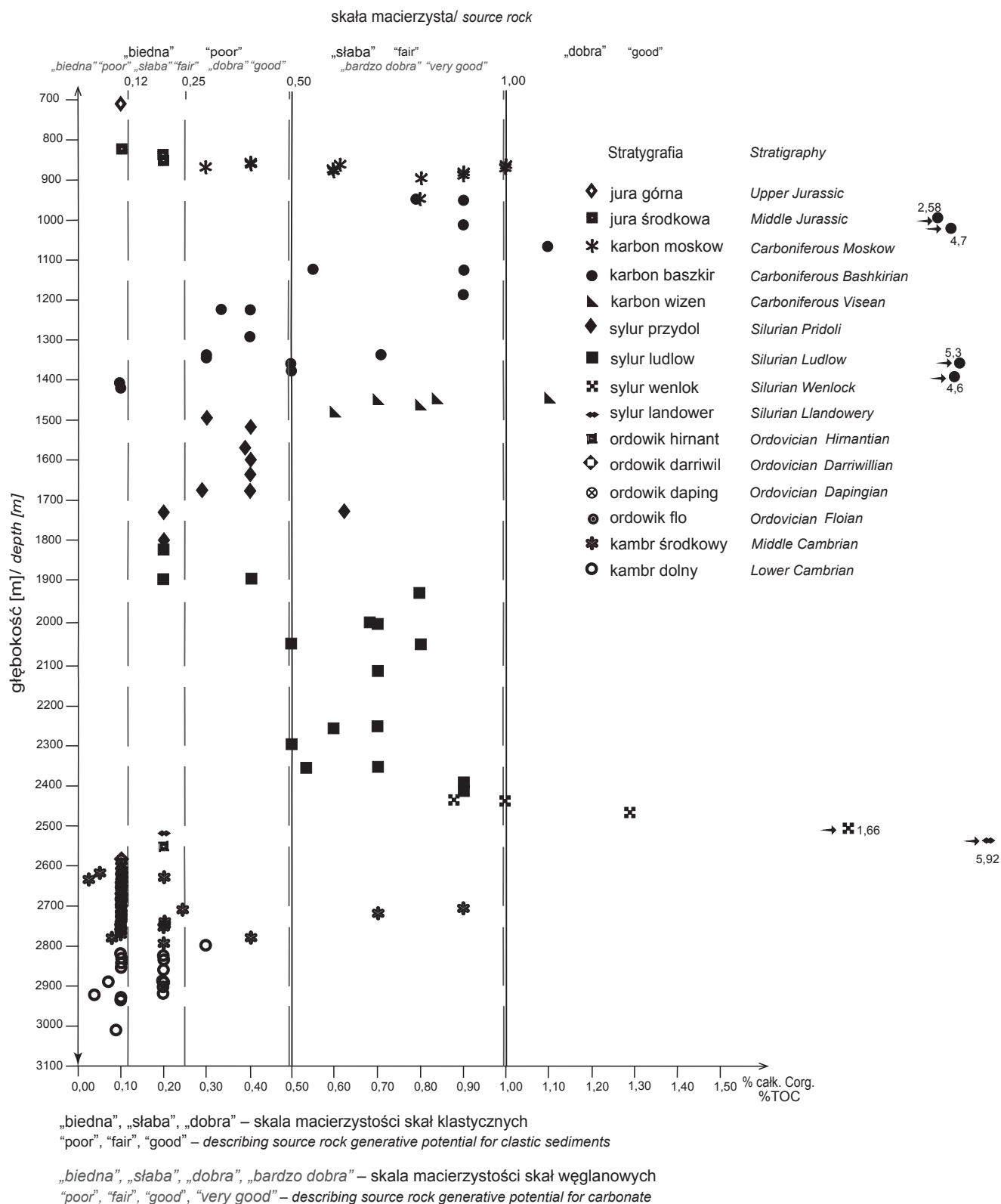
Zawartość węglowodorów nasyconych [%] – saturated hydrocarbons content % in hydrocarbons

Zawartość węglowodorów aromatycznych [%] – aromatic hydrocarbons content % in hydrocarbons

Zawartość żywicy i asfaltenów [%] – resin and asphaltene content %

Współczynnik migracji – migration index

“—” – lack of data



**Fig. 21. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach paleozoiku i mezozoiku w zależności od głębokości.
 Ocena macierzystości skał wg Petersa (1986)**

TOC [%] content in the Paleozoic and Mesozoic deposits versus depth.
 Assessment of quality source rocks after Peters (1986)

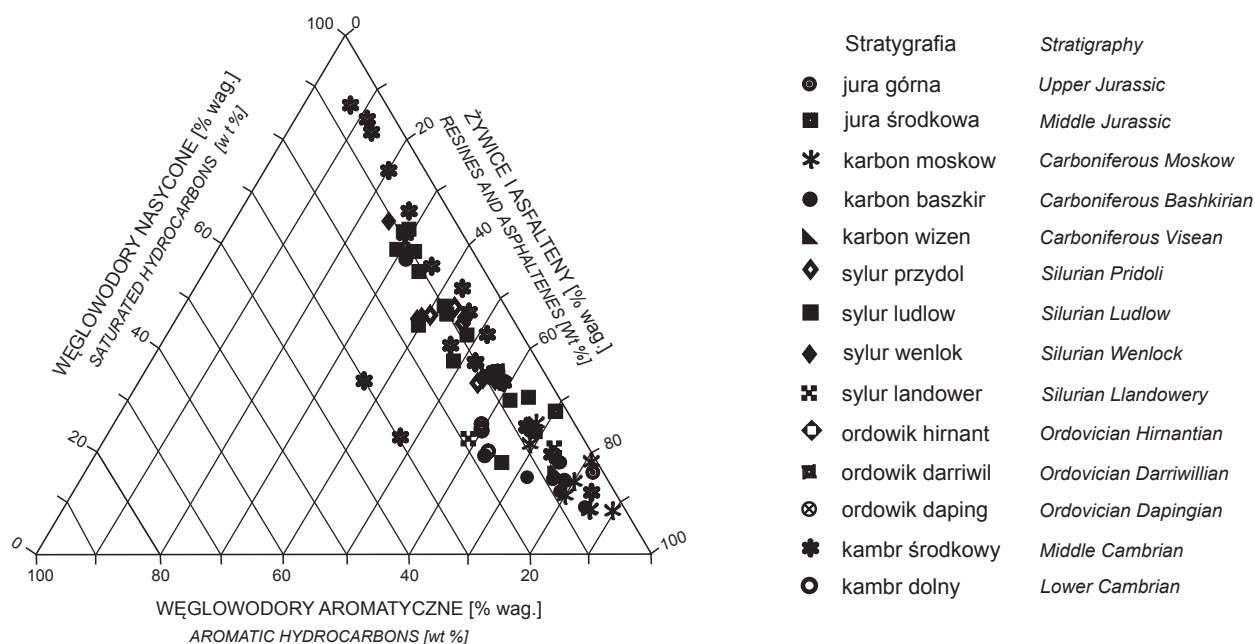


Fig. 22. Skład grupowy bituminów z utworów paleozoiku i mezozoiku

Proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and asphaltenes or resins in the bitumens extracted from the Paleozoic and Mesozoic deposits

„dobre” skały macierzyste. Zawartość węgla organicznego oznaczona w ilastych utworach ludlowu i przydolu kwalifikuje te skały jako „słabe” skały macierzyste do tworzenia się węglowodorów. Prześledzenie zawartości węgla organicznego w profilu otworu pozwala stwierdzić, że jest ona wyższa w spągu, a w kierunku stropu następuje wyraźne zubożenie skał w materię organiczną. Jedynie w utworach przydolu mniejsza ilość Corg występuje zarówno w spągu, jak i w stropie. Zawartość składników labilnych w utworach syluru jest zróżnicowana i waha się od 0,009% w stropie utworów przydolu do 0,294% w spągu utworów wenloku (tab. 8, fig. 21). Zróżnicowany jest również udział węglowodorów w tych bituminach (31–76%). W składzie węglowodorów nasycone przeważają nad aromatycznymi (tab. 8, fig. 22).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji utworów syluru jako silnie redukcyjne (tab. 8).

Utwory wizenu (karbonu) zawierają od 0,60 do 1,10% węgla organicznego, co pozwala ogólnie określić je jako „słabe”, jedynie miejscami „dobre”, skały macierzyste do generowania węglowodorów. Ilość bituminów wydzielonych z tych utworów jest niezbyt duża, waha się od 0,010 do 0,017%, a udział węglowodorów w tych bituminach jest niewielki. Wysoki jest w nich natomiast udział żywicy i asfaltenów. Węglowodory nasycone dominują ilościowo nad węglodorami aromatycznymi (tab. 8, fig. 22).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego dla tych skał pozwala sądzić, że osadzały się w środowisku redukcyjnym (tab. 8).

Utwory karbonu (baszkir) zawierają zróżnicowaną ilość węgla organicznego od 0,10 do 5,3% (tab. 8, fig. 21). Podwyższona zawartość węgla organicznego występuje w interwałach głębokości w dolnych i środkowych partiach utworów (fig. 21). Zawartość bituminów jest również zróżnicowana – od małej 0,005% do dużej 0,101% w utworach wzbogaconych w Corg. (tab. 8). Udział węglowodorów w bituminach jest także zróżnicowany, ogólnie mały (ok. 21%), ale w dolnych partiach utworów, w których występuje duża ilość Corg. i bituminów duży jest też udział węglowodorów (tab. 8). Węglowodory nasycone przeważają nad węglodorami aromatycznymi (tab. 8, fig. 22).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego dla tych skał pozwala sądzić, że osadzały się one w środowisku silnie redukcyjnym (tab. 8).

W wyższych częściach profilu karbonu (moskow) występuje zróżnicowana ilość węgla organicznego – od 0,40 do 1,0% (tab. 8, fig. 21). Zawartość bituminów występująca w tych utworach jest zróżnicowana – od 0,006 do 0,035% (tab. 8). Udział węglowodorów w wydzielonych bituminach jest niewielki, w dużej ilości występują asfalteny i żywice. W składzie węglowodorów przeważają węglowodory nasycone nad węglodorami aromatycznymi (fig. 22). Bituminy obecne w tych utworach mają charakter syngenetyczny z osadem.

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wskazuje na redukcyjne środowisko sedymentacji tych utworów (tab. 8).

Zawartość węgla organicznego w utworach środkowej i górnej jury jest niska – średnio 0,15%. Oznaczona ilość węgla organicznego w tych utworach określa je jako „słabe”

skały macierzyste do generowania węglowodorów (tab. 8, fig. 21). Ilość wydzielonych bituminów jest mała. Udział węglowodorów w bituminach górnej jury jest niewielki, a w węglowodorach przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi (fig. 22).

ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ, JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Krzywa dystrybucji n-alkanów wydzielonych z materii organicznej z górnych partii utworów kambru dolnego wykazuje dużą ilość n-alkanów z 20, 21 i 22 węglami w łańcuchu, co pozwala sądzić, że materia organiczna pochodzi głównie z rozkładu bakterii i alg (Maliński, Witkowski, 1988) (fig. 23H).

Stopień przeobrażenia badanej materii organicznej pozwala określić wskaźniki CPI wyliczone z dystrybucji n-alkanów (Kotarba i in., 1994).

Wartości wskaźników CPI_{Tot} , CPI_{17-23} i CPI_{25-31} wskazują, że materia organiczna jest przeobrażona. Wartość CPI_{Tot} jest zbliżona do jedności (tab. 9), natomiast CPI_{17-23} ma wartość poniżej jedności, co wynika ze znacznej ilości n-alkanów o parzystej liczbie węgli w łańcuchu. Według Moldovana i in. (1985) wartość współczynnika CPI zbliżona do jedności świadczy o wysokim stopniu przeobrażenia macierzystej materii organicznej.

Analiza n-alkanów wydzielonych z utworów kambru środkowego w profilu tego otworu wykazała głównie udział związków o krótkich łańcuchach węglowych, z maksymalną zawartością n-alkanów C_{19} , C_{20} , C_{21} , C_{18} . Obecność tych związków charakteryzuje materię organiczną jako genetyczny typ sapropelowy powstający z rozpadu bakterii i alg, podobnie jak w utworach kambru dolnego (fig. 23B, D, E, G). W dystrybucji n-alkanów z głęb. 2680,0 m można stwierdzić dużą ilość C_{29} , przypuszczalnie pochodzącego z rozpadu szczątków chitynowych (fig. 23F), natomiast w dystrybucji n-alkanów z głęb. 2611,8 m zaznacza się duża ilość związków C_{17} i C_{23} , co świadczy o różnym stopniu przeobrażenia materii organicznej (fig. 23C).

Stosunek ilości węglowodorów izoprenoidowych przistanu do fitanu określa środowisko sedymentacji jako utleniające (Didyk i in., 1978).

Źródło znacznej ilości przistanu w materii organicznej może pochodzić z rozkładu zooplanktonu, może być również związane z obecnością w osadzie tokoferoli, związków organicznych syntetyzowanych przez rośliny (Prahl i in., 1980). Możliwość pochodzenia przistanu z różnych źródeł utrudnia interpretację warunków osadzania się pierwotnej materii organicznej.

Wartości wskaźników CPI_{Tot} , CPI_{17-23} i CPI_{25-31} wskazują, że materia organiczna jest dobrze przeobrażona. Wartość CPI_{Tot} jest zbliżona do jedności (tab. 9), natomiast wartość CPI_{17-23} jest poniżej jedności, co wynika ze znacznej ilości n-alkanów o parzystej liczbie węgli w łańcuchu. Jedynie w przypadku wspomnianej wyżej dystrybucji z głęb.

Wartość współczynnika migracji pozwala sądzić, że składniki labilne występujące w tych utworach są syngeneetyczne (tab. 8). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego świadczy o osadzaniu się w środowisku redukcyjnym.

bokości 2680,0 m stwierdzono wyższą wartość wskaźnika CPI_{Tot} (tab. 9).

Materia organiczna w utworach syluru (landower, wenlok, ludlow i przydol) w omawianym profilu wykazuje cechy materii typu sapropelowego. W skład n-alkanów wchodzi głównie związki o krótkich łańcuchach węglowych, a maksymalną zawartość osiąga związek $n-C_{17}$. W utworach landoweru (fig. 24I) występują także w dużej ilości związki o parzystej liczbie węgli w łańcuchu. Krzywe dystrybucji n-alkanów mają regularny przebieg. Częsteczki o długich łańcuchach węglowych zawierające więcej niż 25 węgli w łańcuchu występują w małej ilości (fig. 24A–G, 25A, C–J). Małą zawartość n-alkanów w całej masie materii organicznej stwierdzono w dolnej partii utworów syluru (przydolu) na głębokości 1730,0 m. Zaznacza się natomiast znaczna ilość węglowodorów izoprenoidowych (fig. 25B), co pozwala przypuszczać, że w materii tej zachodziło zjawisko biodegradacji.

Wartości wskaźników CPI_{Tot} , CPI_{17-23} i CPI_{25-31} świadczą o dobrym przeobrażeniu materii organicznej. Wartość CPI_{Tot} jest zbliżona do jedności (tab. 9), natomiast CPI_{17-23} jest poniżej jedności, co wynika ze znacznej ilości n-alkanów o parzystej liczbie węgli w łańcuchu.

Dystrybucja n-alkanów wydzielonych z materii organicznej występującej w utworach karbonu wykazała, że w składzie współwystępują związki o krótkich łańcuchach węglowych łączone z rozpadem bakterii i alg oraz związki o długich łańcuchach węglowych pochodzących z rozkładu roślin wyższych. W spągu utworów karbonu (wizen, głęb. 1458,5 m) w materii organicznej występują n-alkany łączone z materią typu sapropelowego z dodatkiem n-alkanu C_{29} reprezentującego słabo przeobrażony materiał humusowy (fig. 26J).

Wyżej w profilu utworów karbonu (baszkir) materia organiczna typu sapropelowego i humusowego współwystępuje w równych ilościach lub jeden z typów materii organicznej jest dominujący (fig. 26A, B, D–I, 27D). Jedynie na głębokości 1016,2 m (wkładka marglista) materia organiczna jest głównie typu humusowego (fig. 26C).

Duża zawartość związku $n-C_{25}$ występująca w materii organicznej sugeruje znaczny dopływ do basenu sedymentacyjnego materiału terygenicznego silnie przeobrażonego.

W górnej partii utworów karbonu (strop baszkirowy i moskowu) dystrybucja n-alkanów wykazuje głównie związki o krótkich łańcuchach węglowych pochodzących z rozpadu alg i bakterii ($n-C_{20}$, $n-C_{21}$, C_{19}) (fig. 27A–C).

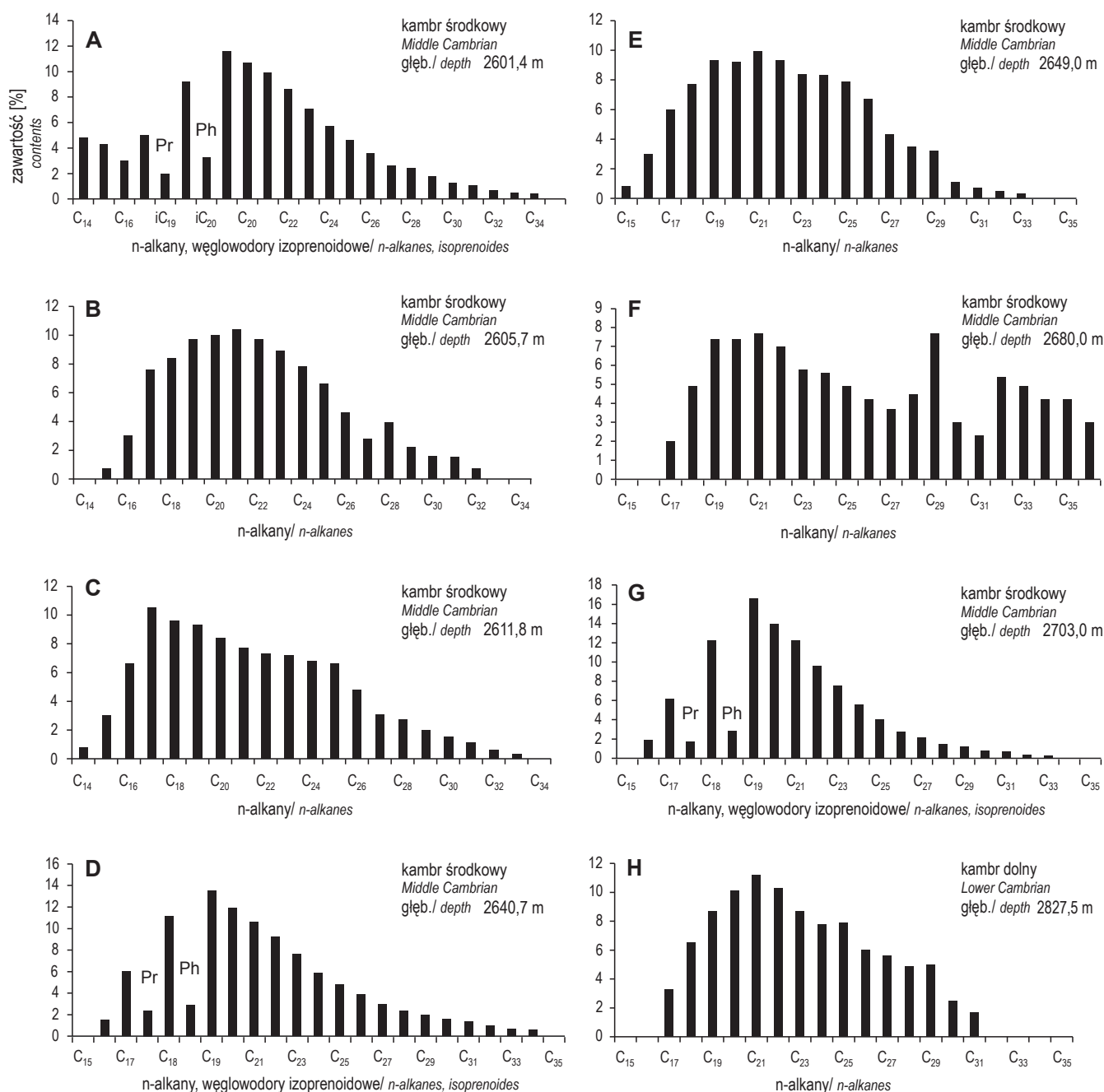


Fig. 23. Dystrybucja n-alkanów w utworach kambru

Distribution of n-alkanes in Cambrian deposits

Wartości wyliczonych wskaźników dojrzałości materii organicznej CPI_{Tot} , CPI_{17-23} i CPI_{25-31} wykazują, że materia nie jest wysoko przeobrażona. Oznaczenie występującego w materii organicznej terygenicznego materiału auto- i allochtonicznego powoduje duży rozrzut wartości poszczególnych wskaźników (tab. 9).

Badania biomarkerów grupy terpanów i steranów wykazały, że materia organiczna w utworach kambru środkowego w badanym profilu zawiera głównie sterany mające 27 i 29 węgli w cząsteczce. W grupie triterpanów znacznie

większa jest zawartość związków tri- niż pentacyklicznych, co świadczy o silnym przeobrażeniu materii organicznej. Wśród tricyklicznych cząsteczek maksimum zawartości osiąga C₂₃, natomiast nie stwierdzono obecności związków powyżej 25 węgli w cząsteczce ($>C_{25}$) (tab. 10).

Dystrybucja biomarkerów z grupy steranów w wytypowanych próbkach z profilu utworów syluru (ludlow) wykazuje, że wśród oznaczonych związków najobficiej występuje C₂₇ (cholestan), czyli że wyjściowa materia organiczna była pochodzenia morskiego (Peters, Moldowan, 1993;

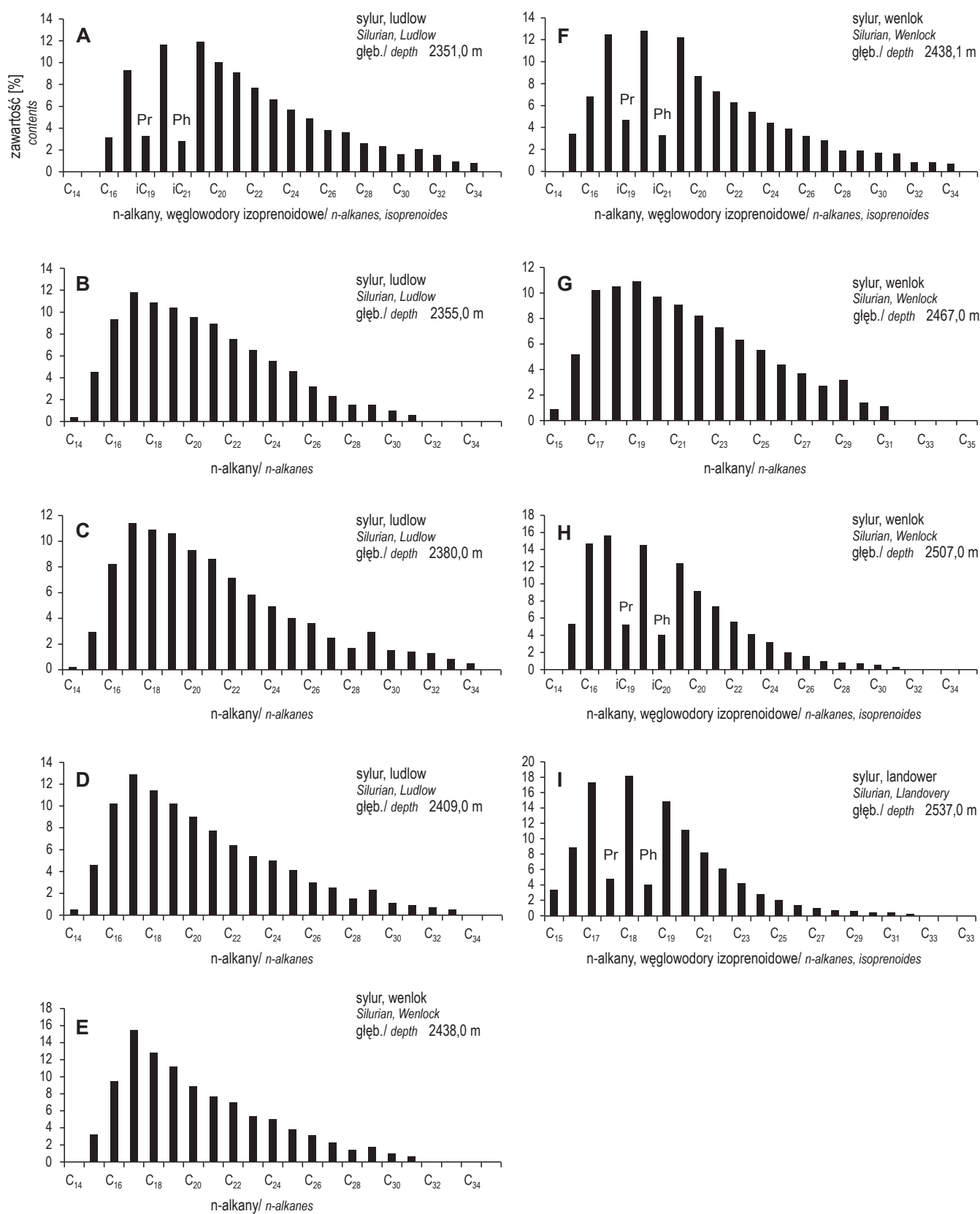


Fig. 24. Dystrybucja n-alkanów w utworach syluru (landower–ludlow)

Distribution of n-alkanes in Silurian (Llandover–Ludlow) deposits

Tabela 9

Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z utworów paleozoiku

Geochemical data for the bitumens in the Paleozoic deposits

Głębokość [m] Depth	Stratygrafia Stratigraphy	Pr/Ph	CPI _{Tot}	CPI ₁₇₋₂₃	CPI ₂₅₋₃₁	n-C max
879,5	Cmo	bd	1,03	1,00	1,18	C ₂₀
946,2		bd	1,15	1,14	1,18	C ₂₀ , C ₁₉ , C ₂₁
949,5	Cb	bd	1,01	0,99	1,03	C ₂₁ , C ₂₀
1010,3		bd	1,22	1,06	1,58	C ₂₁ , C ₂₀
1013,8		bd	0,98	0,89	1,05	C ₂₀
1014,0		0,62	0,87	0,79	1,05	C ₁₈
1015,8		bd	1,00	0,97	1,06	C ₂₀ , C ₁₉ , C ₂₁
1070,0		bd	1,09	0,98	1,33	C ₂₁
1129,7		bd	1,02	1,00	1,06	C ₂₀
1364,0		bd	1,19	1,08	1,39	C ₂₁ , C ₂₀
1387,0		bd	1,13	1,07	1,23	C ₂₅
1420,7		bd	1,05	0,98	1,15	C ₂₀
1423,0		bd	1,01	0,95	1,09	C ₂₀
1458,5	Cw	bd	1,05	0,98	1,24	C ₁₉
1679,7	Spr	0,78	1,06	1,04	1,14	C ₁₉
1730,0		0,75	1,05	1,05	1,07	C ₂₁
1732,5		bd	1,06	1,04	1,17	C ₁₉
1829,0	Sld	bd	1,02	0,98	1,14	C ₁₉
1989,0		1,03	1,01	0,98	1,14	C ₁₉
1992,5		bd	1,05	1,04	1,07	C ₁₇
2053,3		0,60	1,02	1,01	1,06	C ₁₉
2108,0		bd	1,00	0,88	1,11	C ₁₈ , C ₁₇
2258,8		1,20	1,01	0,99	1,01	C ₁₉
2264,0		bd	1,01	1,04	0,92	C ₁₇
2351,0		1,19	1,01	1,02	1,08	C ₁₉ , C ₁₈
2355,0		bd	1,03	1,02	1,12	C ₁₇
2380,0		bd	1,05	1,02	1,19	C ₁₇
2409,0		bd	1,04	1,01	1,30	C ₁₇
2438,0	Sw	bd	1,03	1,02	1,14	C ₁₇
2438,1		1,36	1,04	1,02	1,10	C ₁₈ , C ₁₇ , C ₁₉
2467,0		bd	1,06	1,03	1,20	C ₁₉ , C ₁₈
2507,0		1,29	1,00	1,01	0,98	C ₁₇
2537,0	Sla	1,20	0,99	0,95	1,14	C ₁₈
2601,4	C ₂	0,62	0,98	0,97	0,99	C ₁₉
2605,7		bd	0,98	1,01	0,90	C ₂₁ , C ₂₀
2611,8		bd	1,01	1,02	0,99	C ₁₇
2640,7		0,82	0,98	0,96	1,02	C ₁₉
2649,0		bd	1,01	1,01	1,04	C ₂₁
2680,0		bd	1,17	0,96	1,28	C ₂₁ , C ₂₀ , C ₁₉
2703,0		0,77	0,99	0,97	1,02	C ₁₉
2827,5	C ₁	bd	1,03	0,96	1,15	C ₂₁

Stratygrafia: Cmo – karbon moskow, Cb – karbon baszkir, Cw – karbon wizen, Spr – sylur przydol, Sld – sylur ludlow, Sw – sylur wenlok, Sla – sylur landower, E_2 – kambr środkowy, E_1 – kambr dolny

Pr/Ph – stosunek zawartości węglowodoru izoprenoidowego pristanu (Pr) do węglowodoru izoprenoidowego fitanu (Ph) w badanej próbce;

CPI_{tot} – wartość współczynnika CPI (*Carbon Preference Index*) wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 31 węgli w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):

$$CPI_{tot} = \frac{(C_{17}+C_{19}+...+C_{27}+C_{29}) + (C_{19}+C_{21}+...+C_{29}+C_{31})}{2 \cdot (C_{18}+C_{20}+...+C_{28}+C_{30})};$$

CPI_{17-23} – wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 23 węgli w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):

$$CPI_{17-23} = \frac{(C_{17}+C_{19}+C_{21}) + (C_{19}+C_{21}+C_{23})}{2 \cdot (C_{18}+C_{20}+C_{22})};$$

CPI_{25-31} – wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 25 do 31 węgli w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):

$$CPI_{25-31} = \frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}) + (C_{27}+C_{29}+C_{31})}{2(C_{26}+C_{28}+C_{30})};$$

n-Cmax – n-alkan z maksymalną zawartością; bd – brak danych; n.z. – dystrybucja n-alkanów części szeregu

Stratigraphy: Cmo – Carboniferous Moskovian, Cb – Carboniferous Bashkirian, Cw – Carboniferous Visean, Spr – Silurian Pridoli, Sld – Silurian Ludlow, Sw – Silurian Wenlock, Sla – Silurian Llandovery, E_2 – Middle Cambrian, E_1 – Lower Cambrian

Pr/Ph – pristane (Pr) and phytane (Ph) ratio

CPI_{tot} – the value of coefficient CPI (Carbon Preference Index) for the n-alkanes $C_{17}-C_{31}$ (after Kotarba *et al.*, 1994)

$$CPI_{tot} = \frac{(C_{17}+C_{19}+...+C_{27}+C_{29}) + (C_{19}+C_{21}+...+C_{29}+C_{31})}{2 \cdot (C_{18}+C_{20}+...+C_{28}+C_{30})};$$

CPI_{17-23} – the value of coefficient CPI (Carbon Preference Index) for the n-alkanes $C_{17}-C_{23}$ (after Kotarba *et al.*, 1994)

$$CPI_{17-23} = \frac{(C_{17}+C_{19}+C_{21}) + (C_{19}+C_{21}+C_{23})}{2 \cdot (C_{18}+C_{20}+C_{22})};$$

CPI_{25-31} – the value of coefficient CPI (Carbon Preference Index) for the n-alkanes $C_{25}-C_{31}$ (after Kotarba *et al.*, 1994)

$$CPI_{25-31} = \frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}) + (C_{27}+C_{29}+C_{31})}{2 \cdot (C_{26}+C_{28}+C_{30})};$$

n-Cmax – n-alkane maximum contents; bd – no data

←

stwierdzono także obecność w mniejszej ilości steranów C_{28} (ergostan) i C_{29} (stigmastan) (tab. 10).

Zaznacza się duży udział diasteranów w stosunku do steranów regularnych, co pozwala sądzić o znacznym przeobrażeniu materii organicznej i diagenecie zachodzącej w środowisku skał ilastych (Mello i in., 1988).

W grupie triterpanów stwierdzono niewielką przewagę związków tricyklicznych nad pentacyklicznymi. Jeżeli uwzględni się, że związki pentacykliczne są związkami charakterystycznymi dla materii, w której materiałem wyjściowym były bakterie i algi, organizmy, które tworzyły materię organiczną w utworach syluru (co przedstawiały badania biomarkerów prostych, n-alkany), można sądzić, że przewaga ilościowa związków tricyklicznych nad pentacyklicznymi jest wynikiem przeobrażenia w badanej materii organicznej. Wartość wskaźnika $Ts/(Ts+Tm)$ jest dość wysoka, sugerująca niewysoki stopień przeobrażenia materii organicznej, co jest sprzeczne z innymi wskaźnikami dojrzałości biomarkerów (tab. 10) (Klimuszko, 2002). Należy przypuszczać, że na wartość wskaźnika $Ts/(Ts+Tm)$ miały wpływ warunki analityczne. Przedstawiane w literaturze przypadki potwierdzają, że możliwe jest zniekształcenie danych w wyniku nakładania się związków w trakcie

analizy chromatograficznej (Rullkotter, Wendisch, 1982). Stwierdzono brak obecności moretanu w tych utworach (tab. 10), co świadczy o przeobrażeniu materii organicznej (Seifert, Moldowan, 1980).

Podsumowując przedstawione wyniki badań geochemicznych, należy stwierdzić, że w profilu otworu Siedliska IG 1 jedynie stropowe partie utworów niższej części karbonu (wizen) i środkowe partie karbonu (baszkir) zawierają ilość węgla organicznego pozwalającą uznać te skały za „dobre” skały macierzyste do generowania węglowodorów. Pozostałe przebadane utwory w profilu tego otworu są „biednymi” lub „słabymi” skałami macierzystymi. W utworach kambru zawartość składników labilnych jest bardzo mała, natomiast w utworach ordowiku i syluru bez jego górnych partii (przydol) ilość bituminów jest duża i mają one charakter epigenetycznych z osadem. W bogatych w węgiel organiczny utworach karbonu występują wyższe zawartości bituminów syngenetycznych z osadem.

Materia organiczna w utworach dolnego paleozoiku jest typu sapropelowego i jest dobrze przeobrażona, natomiast w utworach karbonu jest typu sapropelowego i humusowego, ale nie jest na wysokim stopniu przeobrażenia.

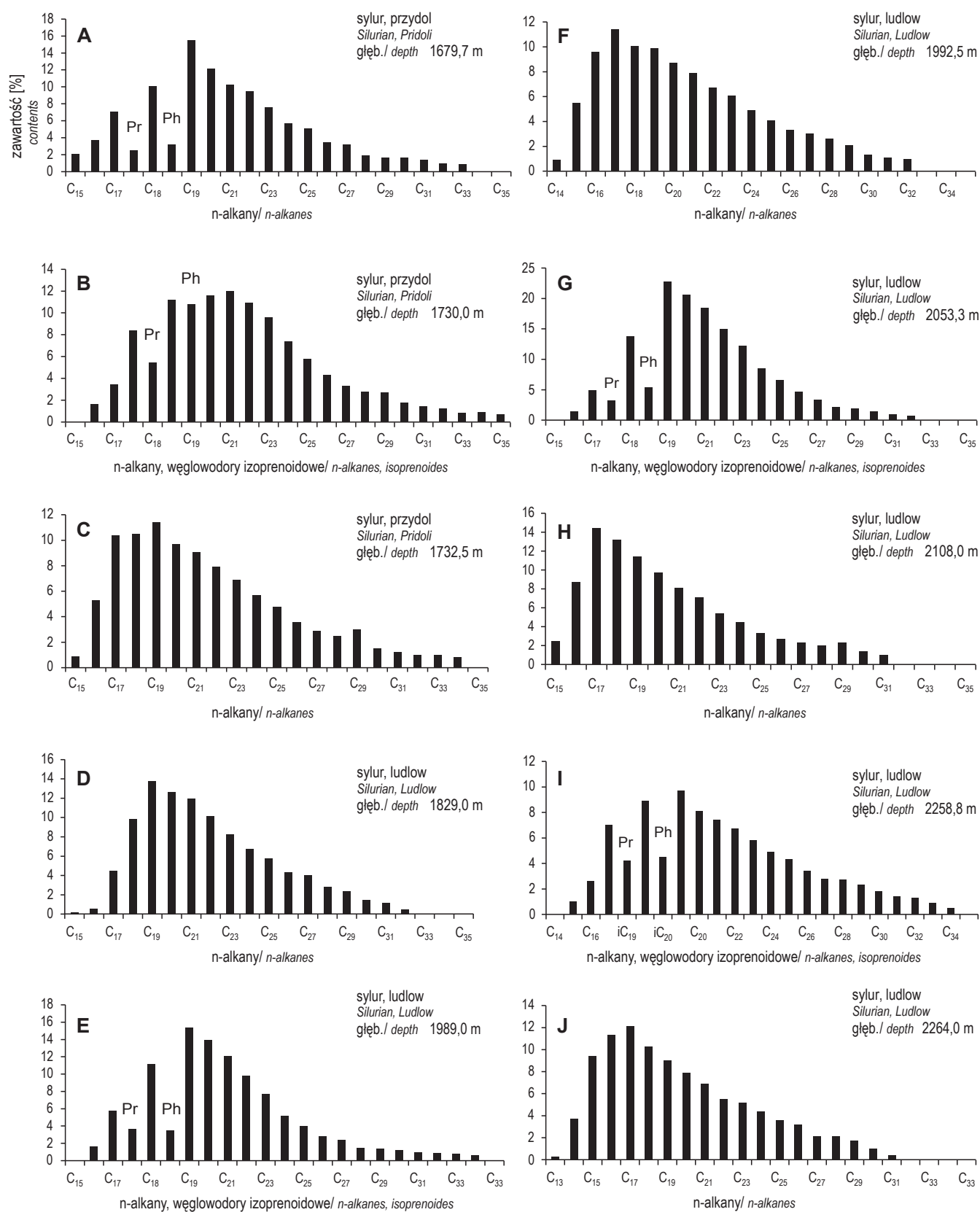


Fig. 25. Dystrybucja n-alkanów w utworach syluru (ludlow–przydol)

Distribution of n-alkanes in Silurian (Ludlow–Pridoli) deposits

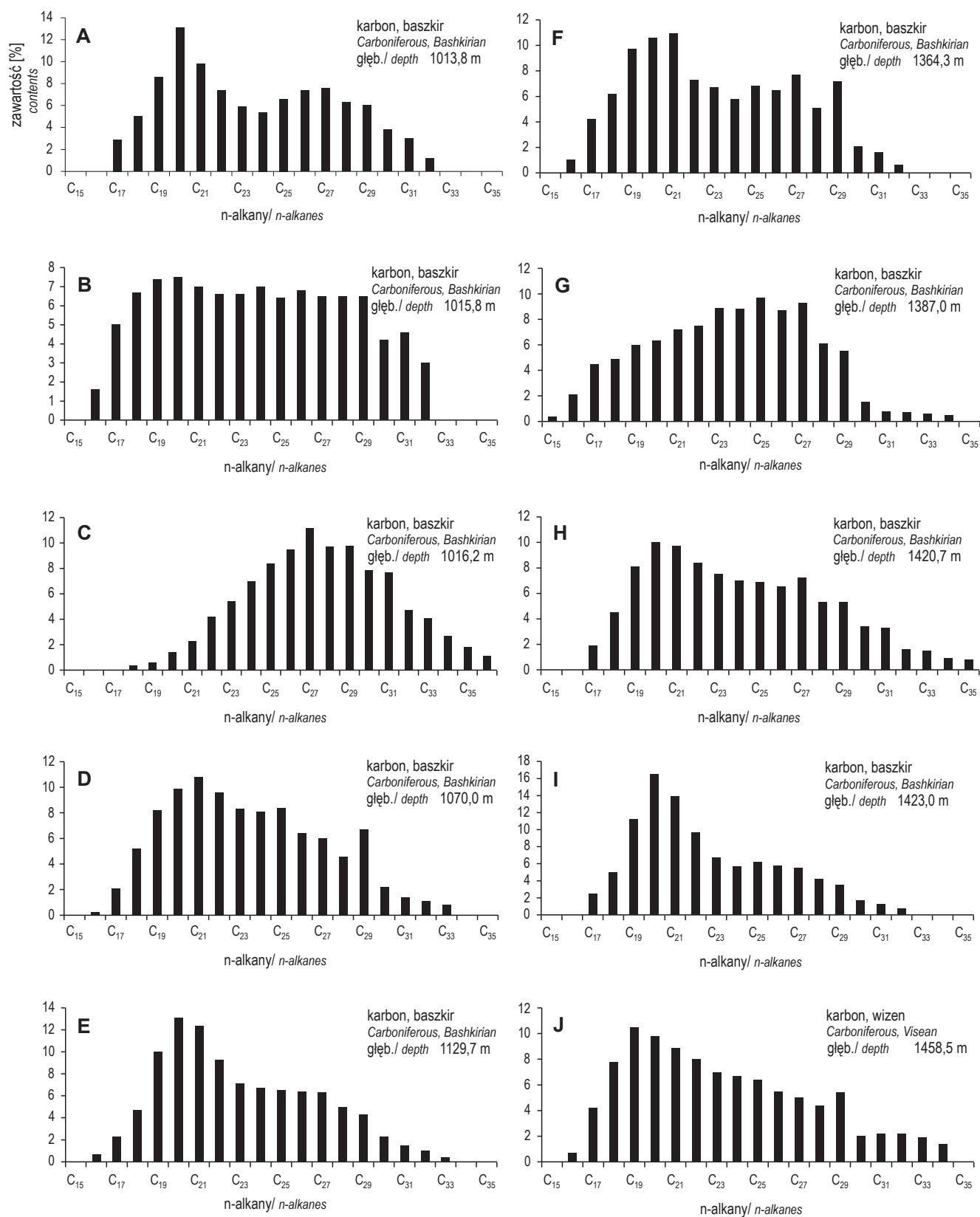


Fig. 26. Dystrybucja n-alkanów w utworach karbonu (wizen–baszkir)

Distribution of n-alkanes in Carboniferous (Visean–Bashkirian) deposits

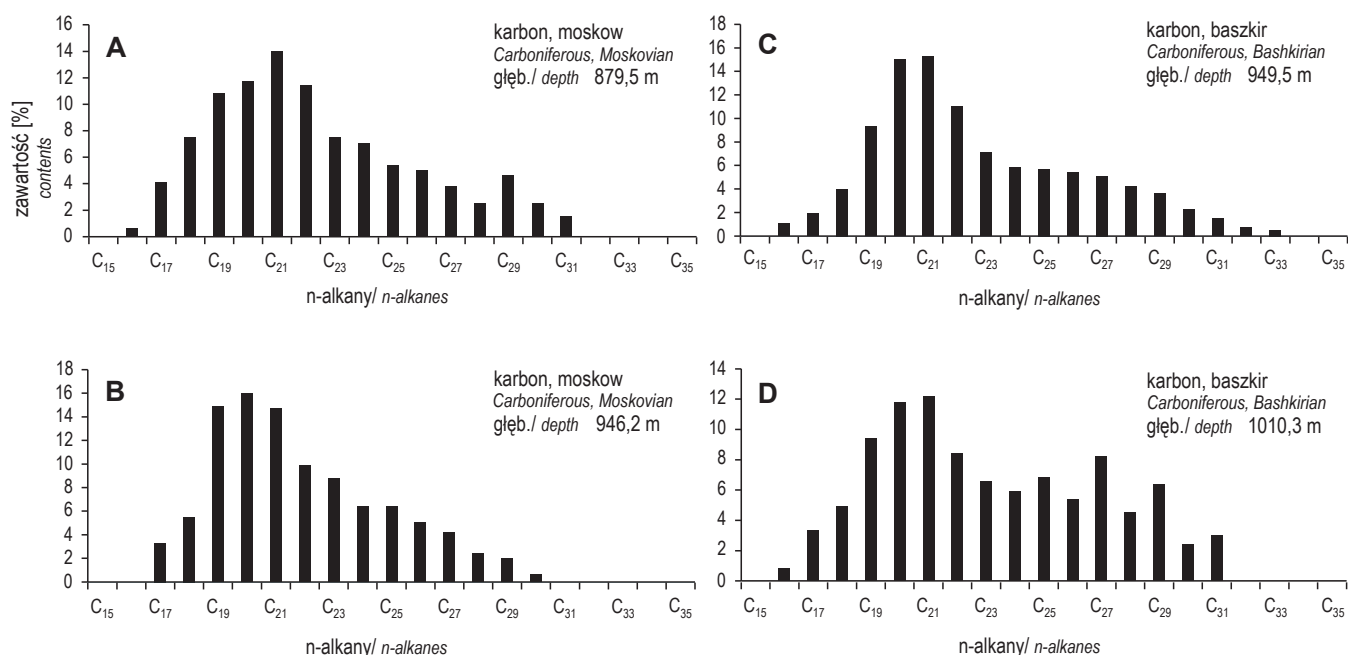


Fig. 27. Dystrybucja n-alkanów w utworach karbonu (baszkir–moskow)

Distribution of n-alkanes in Carboniferous (Bashkirian–Moskavian) deposits

Tabela 10

Biomarkery grupy triterpanów (m/z 191) oraz steranów (m/z 217) z materii organicznej w utworach paleozoiku

Biomarkers triterpanes group (m/z 191) and steranes (m/z 217) from organic matter in the Paleozoic deposits

Głębokość Depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	$T_s / (T_s + T_m)$	$T / (T+P)$	$C_{30}H / (C_{30}H + C_{29}H)$	$C_{30}M / (C_{30}H + C_{30}M)$	$C_{31}H_{22}S / (22S + 22R)$	$C_{24}TET / C_{23}T$	$C_{31}H / (C_{31}H + C_{31})$	Hopany/ sterany	Diasterany/ sterany reg. $rC_{27}D/C_{27}St + C_{27}D$	$C_{27}S/C_{28}S/C_{29}S$ [%]
1679,7	Spr	0,47	0,58	0,60	0,14	0,57	0,35	0,71	2,82	0,46	43,1/18,1/38,8
2507,0	Sw	–	0,57	0,59	–	–	–	–	1,03	0,72	45,8/28,3/25,9
2601,4	E_2	0,47	0,51	0,46	–	0,58	0,41	–	0,79	0,71	39,3/21,0/39,7

Stratygrafia: Spr – sylur przydol, Sw – sylur wenlok, E_2 – kambr środkowy**Ts/(Ts+Tm)** – stosunek zawartości 22,29,30-trisnorhopanu-II (Ts) do sumy zawartości 22,29,30-trisnorhopanu-II (Ts) i 22,29,30-trisnorhopanu (Tm)**T/(T+P)** – stosunek zawartości związków trycyclicznych do sumy zawartości związków trycyclicznych i związków pentacyklicznych **$C_{30}H/(C_{30}H+C_{29}H)$** – stosunek zawartości 17 α 21 β (H)-hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości 17 α 21 β (H)30-norhopanu **$C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)$** – stosunek zawartości 17 β 21 α (H)-moretanu do sumy zawartości 17 α 21 β (H)-hopanu i zawartości 17 β 21 α (H)-moretanu **$C_{31}H_{22}S/(22S+22R)$** – stosunek zawartości 17 α 21 β (H)-homohopanu – epimeru 22S do sumy zawartości 17 α 21 β (H) homohopanu – epimerów 22S i 22R **$C_{24}TET/C_{23}T$** – stosunek zawartości C_{24} tetracyklicznego do zawartości C_{23} trycyclicznego **$C_{31}/(C_{31}+C_{35})$** – stosunek zawartości 17 α 21 β (H) homohopanu (epimer 22S+22R) do sumy zawartości homohopanów C_{31} i C_{35} **Hopany/ sterany** – stosunek zawartości związków z grupy hopanów do zawartości związków z grupy steranów regularnych; **Diasterany/ sterany reg.**– stosunek zawartości diasteranów do zawartości steranów regularnych; **$C_{27}/C_{28}/C_{29}S$ %** – zawartość związków z grupy steranów**Stratigraphy:** Spr – Silurian Pridoli, Sw – Silurian Wenlock, E_2 – Middle Cambrian**Ts/(Ts+Tm)** – the ratio of the abundance 22,29,30-Trisnorhopane-II (Ts) to sum of the abundances of 22,29,30-Trisnorhopane-II (Ts) and 22,29,30-Trisnorhopane (Tm)**T/(T+P)** – the ratio of the abundance of Tricyclic terpanes to sum of the abundances of Tricyclic terpanes and Pentacyclic terpanes **$C_{30}H/(C_{30}H+C_{29}H)$** – the ratio of the abundance of 17 α 21 β (H)-hopane to sum of the abundances of 17 α 21 β (H)-hopane and 17 α 21 β (H)30-norhopane **$C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)$** – the ratio of the abundance of 17 β 21 α (H)-moretane to sum of the abundances of 17 α 21 β (H)-hopane and 17 β 21 α (H)-moretane **$C_{31}H_{22}S/(22S+22R)$** – the ratio of the abundance of 17 α 21 β (H)-homohopane = epimer 22S to sum of the abundances of 17 α 21 β (H)-homohopane = epimer 22S + 22R **$C_{24}TET/C_{23}T$** – the ratio of the abundances of Tetracyclic (C_{24}) and Tricyclic (C_{23}) **$C_{31}/(C_{31}+C_{35})$** – the ratio of the abundance of 17 α 21 β (H) homohopane (epimer 22S + 22R) to sum of the abundances of homohopanes C_{31} and C_{35} **Hopany/ sterany** – the hopanes/ regular steranes ratio; **Diasterany/ sterany reg.** – the diasteranes/regular steranes ratio; **$C_{27}/C_{28}/C_{29}S$ %** – the abundances of regular steranes

Marcin JANAS

BADANIA GEOCHEMICZNE MATERII ORGANICZNEJ STARSZEGO PALEOZOIKU METODAMI ROCK-EVAL, SRA I LECO

Niniejszy rozdział przedstawia zbiorczą interpretację wyników archiwalnych badań metodą Rock-Eval, SRA i LECO wykonanych na rdzeniu wiertniczym otworu Siedliska IG 1. Wyniki badań pochodzą z archiwalnych raportów i opracowań (Klimuszko, 1999; Kosakowski i in., 2005b; Conway, 2011).

Analiza pirolityczna Rock-Eval (R-E) jest najbardziej rozpowszechnioną, wstępną, geochemiczną metodą badania potencjalnych skał macierzystych dla węglowodorów. Pozwala ona na określenie m.in. potencjału węglowodorowego, typu kerogenu zawartego w skałach oraz dojrzałości termicznej materii organicznej. Metoda została opracowana w latach 70. XX wieku we Francuskim Instytucie Naftowym – IFP. Zarys metodyki badań został przedstawiony w pracach polskich i zagranicznych autorów (np. Espitalié i in., 1977, 1985; Kotarba, Szafran, 1985; Wilczek, Merta, 1992; McCarthy i in., 2011; Behar i in., 2001; Lafargue i in., 1998).

Analiza SRA (ang. *Source Rock Analyzer*) jest pokrewną do metody R-E, pirolityczną techniką badania skał ma-

cierzystych, która dostarcza podobne parametry i wskaźniki geochemiczne (tab. 11). Więcej informacji na temat metody SRA można znaleźć na stronie internetowej producenta, firmy Weatherford.

Metoda LECO należy do grupy analiz elementarnych. Wykorzystywana jest w przemyśle naftowym do określania całkowitej zawartości węgla organicznego (ang. *total organic carbon*; TOC) potencjalnych skał macierzystych. W skrócie metoda LECO polega na spalaniu próbki skalnej i pomiarze powstających ilości tlenków węgla w trakcie jej termicznego rozpadu. Ilość powstałych tlenków węgla jest przeliczana na całkowitą zawartość węgla organicznego w odniesieniu do wzorca. W przeciwieństwie do analiz pirolitycznych, próbki przed analizami są poddawane działaniu kwasu solnego (HCl) w celu rozpuszczenia i pozbycia się węglanów (źródła węgla nieorganicznego w skałe). Więcej informacji na temat tej metody badawczej można znaleźć na stronie internetowej producenta, firmy LECO.

Parametry i wskaźniki geochemiczne dostarczane przez wymienione metody badawcze podsumowano w tabeli 11.

INTERPRETACJA WYNIKÓW

Interpretacja wyników objęła próbę określenia macierzystości skał profilu starszego paleozoiku otworu wiertniczego Siedliska IG 1. Obejmuje ona sześć analiz R-E, 16 analiz SRA oraz 204 analizy LECO (tab. 12).

Potencjał węglowodorowy. Wskaźnik TOC jest jednym z podstawowych wskaźników określających jakość skały macierzystej. Uznaje się, że skała macierzysta zdolna do generowania węglowodorów o znaczeniu ekonomicznym

Tabela 11

Parametry i wskaźniki dostarczane przez metody badań: LECO, Rock-Eval i SRA

Parameters and indicators delivered by LECO, Rock-Eval and SRA method

Mierzone parametry Measured parameters	Jednostka Unit	Nazwa Name	LECO	R-E 6	SRA
S1	mgHC/g skały	wolne węglowodory		+	+
S2	mgHC/g skały	rezydualny potencjał generacyjny		+	+
S3	mgCO ₂ /g skały	CO ₂ powiązany z materią organiczną		+	+
T_{max}	°C	T_{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów		+	+
PI		wskaźnik generowania		+	+
TOC	% wag.	całkowita zawartość węgla organicznego	+	+	+
HI	mg HC/g TOC	wskaźnik wodorowy		+	+
OI	mg CO ₂ /g TOC	wskaźnik tlenowy		+	+

Tabela 12

Zestawienie wartości parametrów i wskaźników geochemicznych interpretowanych próbek

List of the geochemical parameters and indicators of interpreted samples

Stratygrafia Stratigraphy	Przydół Pridoli	Ludlow	Wenlok (homer) Wenlock (Homerian)	Wenlok (sheinwood) Wenlock (Sheinwoodian)	Landower (telych) Llandovery (Telychian)	Landower (aeron i rhuddan) Llandovery (Aeronian and Rhuddanian)	Ordowik Ordovician	Kambr środkowy Middle Cambrian	Kambr dolny Lower Cambrian
Głębokość Depth	1491,1–1770,0	1829,0–2416,5	2420,5–2464,5	2467,0–2512,0	2513,0–2531,0	2532,0–2539,4	2540,0–2583,0	2596,3–2791,0	2798,0–3010,2
S1	0,04–0,19 (0,12) [2]	0,05–0,31 (0,16) [4]	0,06–0,43 (0,25) [2]	0,46–0,57 (0,52) [3]	0,46 [1]	0,71–2,11 (0,94) [8]	1 [1]	–	–
S2	0,61–1,15 (0,88) [2]	0,38–1,15 (0,77) [4]	0,96–2,06 (1,51) [2]	2,5–2,79 (2,65) [3]	2,33 [1]	7,13–14,52 (10,95) [8]	2,33 [1]	–	–
S3	0,45–0,49 (0,47) [2]	0–1,15 (0,51) [4]	0,3–0,48 (0,39) [2]	0,37–0,44 (0,42) [3]	0,54 [1]	0,18–0,49 (0,36) [8]	2,45 [1]	–	–
T_{max}	423–430 (426,5) [2]	433–443 (438) [4]	427–445 (436) [2]	(446) [3]	446 [1]	446–453 (450) [8]	–	–	–
PI	0,06–0,14 (0,1) [2]	0,1–0,25 (0,17) [4]	0,06–0,17 (0,12) [2]	0,14–0,18 (0,16) [3]	0,16 [1]	0,06–0,13 (0,08) [8]	0,31 [1]	–	–
TOC	0,2–0,74 (0,45) [17]	0,19–1,11 (0,6) [53]	0,64–1,11 (0,82) [14]	0,85–1,77 (1,35) [23]	0,14–2,08 (0,96) [23]	0,84–7,74 (5,26) [12]	0,02–1,11 (0,23) [27]	0,02–0,9 (0,16) [38]	0,04–0,3 (0,15) [17]
HI	(169) [2]	96–200 (136) [4]	111–186 (149) [2]	150–181 (166) [3]	112 [1]	135–416 (191) [8]	210 [1]	–	–
OI	66–136 (101) [2]	61–138 (77) [4]	34–43 (39) [2]	25–27 (26) [3]	26 [1]	3–9 (5,98) [8]	221 [1]	–	–
Typ kerogenu Kerogen type	II	II	II	II	II	II	II	II	II
Dojrzałość termiczna Thermal maturity	niedojrzała lub wczesne okno ropne	wczesne okno ropne	główne okno ropne	główne okno ropne	główne okno ropne	późne okno ropne	–	–	–
Potencjał węglowodorowy Hydrocarbon potential	brak	niski	średni	wysoki	średni	doskonały	brak	brak	brak

S1 – zawartość wolnych węglowodorów obecnych w próbce skalnej, uwolnionych w trakcie pirolizy w temperaturze 300°C; S2 – zawartość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze od 300 do 650°C; S3 – zawartość CO₂ z destrukcji materii organicznej; T_{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu kerogenu w trakcie pirolizy; PI – wskaźnik produktywności liczony ze wzoru: $SI / (SI + S2)$; TOC – całkowita zawartość węgla organicznego liczona ze wzoru: $PC + RC$; HI – wskaźnik wodorowy liczony ze wzoru: $(S2*100)/TOC$; OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: $(S3*100)/TOC$

S1 – content of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C; S2 – content of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C; S3 – CO₂ content released from organic matter; T_{max} – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis; PI – production index calculated from the formula as above; TOC – total organic carbon content calculated from the formula as above; HI – hydrogen index calculated from the formula as above; OI – oxygen index calculated from the formula as above

Tabela 13

Parametry i wskaźniki określające potencjał węglowodorowy (wg Petersa i in., 2005; Dembickiego, 2009)

Parameters and indicators describing the hydrocarbon potential (after Peters *et al.*, 2005; Dembicki, 2009)

Potencjał węglowodorowy Hydrocarbon potential	TOC [% wag.]	S2 [mg HC/g skały]
Niski	0–0,5	<2
Średni	0,5–1	–
Wysoki	1,0–2,0	2–5
Bardzo wysoki	2,0–4,0	5–10
Doskonały	>4	>10

nym musi zawierać co najmniej 0,5% wag. węgla organicznego (Peters, Cassa, 1994). Warunek wysokiej wartości TOC nie jest wystarczający do wytypowania efektywnej skały macierzystej. Ważne jest, żeby wysoka zawartość TOC korelowała się z wysoką wartością parametru S2, określającego potencjał generacyjny oraz wskaźnika HI (tab. 13), stanowiącego pośredni wyznacznik ilości wodoru związanego z materią organiczną (Dembicki, 2009). Ograniczeniem stosowania tej klasyfikacji (tab. 13) może być zaawansowany stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej, zaniżający wyniki TOC, S2 oraz HI. Ma to miejsce, gdy znaczna część węglowodorów została już wygenerowana i powoduje, że wartości parametrów są niższe niż przed przeobrażeniem (Dembicki, 2009).

Typ kerogenu. Kerogen jest określany mianem prekursora węglowodorów i jest ściślej definiowany jako ta część materii organicznej rozproszona w skałach osadowych, która nie rozpuszcza się w powszechnie używanych rozpuszczalnikach organicznych (Durand, 1980). Ze względu na odmienny rodzaj organicznego materiału źródłowego oraz jego środowiska depozycji wyróżnia się cztery typy kerogenu: ropotwórczy kerogen typu I, ropo- i gazotwórczy kerogen typu II, gazotwórczy kerogen typu III oraz inertny kerogen typu IV (tab. 14).

Najpraktyczniejszą metodą rozróżnienia typu kerogenu zawartego w skałach macierzystych jest interpretacja wskaźników wodorowych (HI) i tlenowych (OI) wraz z temperaturą maksymalnego generowania węglowodorów ($T_{\max}$) na diagramach klasyfikacyjnych HI/OI oraz HI/ $T_{\max}$ (Espitalié i in., 1985).

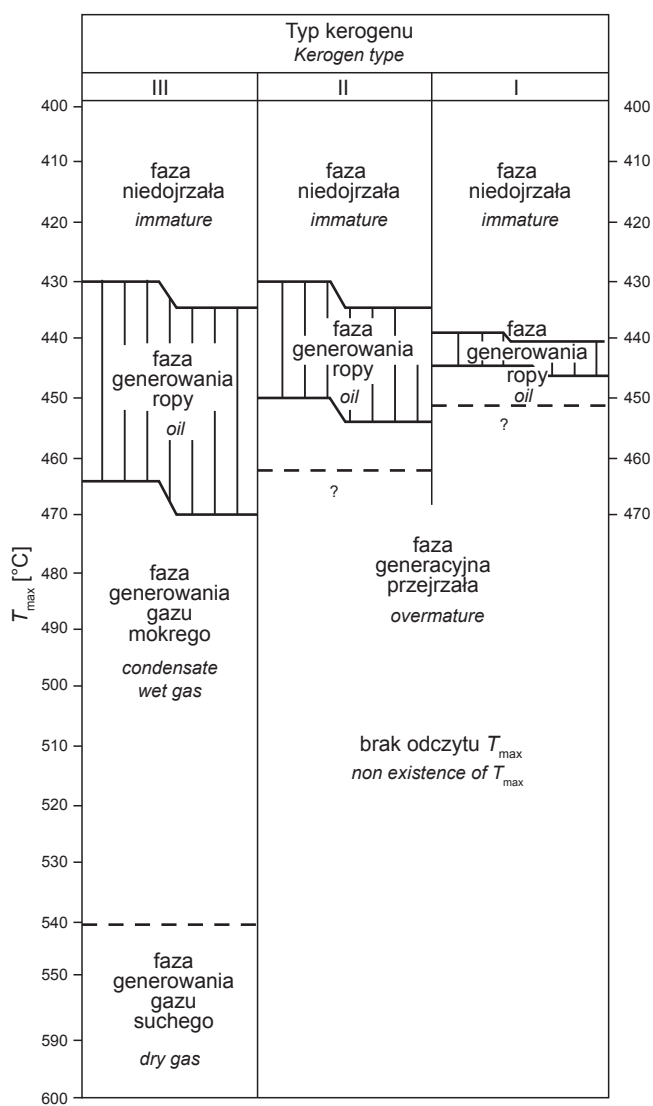


Fig. 28. Zastosowanie wskaźnika $T_{\max}$ w celu wytypowania głównych stref generowania ropy i gazu wg Espitaliégo (1986)

Use of $T_{\max}$ to determine the principal zones of oil and gas formation after Espitalié (1986)

Dojrzałość termiczna. Temperatura $T_{\max}$ jest wskaźnikiem wyrażającym stopień dojrzałości materii organicznej. Jest to temperatura, w której dochodzi do maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu (termicznego rozkładu w trakcie pirolizy) kerogenu. Wartości wskaźnika $T_{\max}$ pozwalają stwierdzić, w jakiej fazie generowania węglowodorów może znajdować się materia organiczna (fig. 28).

Tabela 14

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

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

**INTERPRETACJA WYNIKÓW DLA POSZCZEGÓLNYCH
PRZEDZIAŁÓW STRATYGRAFICZNYCH**

Skały kambru dolnego (głęb. 2798,0–3010,2 m) i kambru środkowego (głęb. 2596,3–2791,0 m) nie wykazują cech skał macierzystych. Całkowita zawartość materii organicznej wynosi dla skał kambru dolnego 0,04–0,3% wag. (0,15% wag.), a skał kambru środkowego 0,02–0,9% wag. (średnio 0,16% wag.).

Skały ordowiku z głębokości 2540–2583 m, a zatem należące do darriwilu, sandbu, katu i hirnantu, nie wykazują potencjału węglowodorowego. Wartości TOC wynoszą od 0,02 do 1,11% wag (średnio 0,23% wag.). Warto odnotowania są wyniki uzyskane dla jednej z próbek utworów niższego darriwilu. Charakteryzuje się ona całkowitą zawartością materii organicznej na poziomie 1,11% wag., wartością parametru S1 na poziomie 1,04 mg HC/g skały, parametru S2 na poziomie 2,33 mg HC/g skały i parametru HI na poziomie 210 mg HC/g TOC. W przeciwieństwie do pozostałych, pozbawionych macierzystości skał ordowiku, jest to próbka o średnim potencjale węglowodorowym. Materia organiczna rozproszona w skałach ordowiku ma pochodzenie algowe typu II (Klimuszko, 1999).

Profil skał landoweru z interwału głębokości 2513,0–2539,4 m ma również dwójaką charakterystykę geochemiczną, dlatego opisano go z podziałem na część spągową, odpowiadającą stratygraficznie rhuddanowi, aeronowi i spągowi telychu (2532,0–2539,4 m) i część stropową, odpowiadającą telychowi (2513,0–2531,0 m). Utwory rhuddanu, aeronu i spągu telychu to skały wykazujące geochemiczne cechy łupkowych formacji ropo- i gazonośnych. Wartości TOC wynoszą od 0,84 do 7,74% wag. (średnio 5,26% wag.), wartości parametru S1 wynoszą od 0,71 do 2,11 mg HC/g skały (średnio 0,94 mg HC/g skały), wartości

S2 mieszczą się w przedziale od 7,13 do 14,52 mg HC/g skały (średnio 10,95 mg HC/g skały), a wartości parametru HI wynoszą średnio 191 mg HC/g TOC, co świadczy o tym, że są to doskonałe skały macierzyste, znajdujące się w końcowej fazie generowania ropy naftowej (średnia temperatura $T_{\max}$ – 450°C). Ten prawie siedmiometrowy odcinek profilu landoweru jest zapewne wiekowym odpowiednikiem formacji (mułowców) z Jantar, znanego z basenu bałtyckiego (Podhalańska, 2016). Na diagramach klasyfikacyjnych wartości parametrów HI, OI i $T_{\max}$ są ułożone w polu kerogenu typu II (fig. 29, 30). Część stropowa landoweru (telych) cechuje się gorszymi wartościami parametrów geochemicznych. Wartości TOC wahają się w granicach od 0,14 do 2,08% wag. (średnio 0,96% wag.) i maleją nieregularnie w kierunku spągu profilu telychu. Próbką reprezentującą telych ma wartość parametru S1 na poziomie 0,46 mg HC/g skały, parametru S2 – 2,33 mg HC/g skały, HI – 112 mg HC/g TOC i wartością $T_{\max}$ – 446°C. Są to więc skały macierzyste o średnim potencjale węglowodorowym, znajdujące się w głównej części fazy generowania ropy naftowej.

Skały wenloku z głębokości 2420,5–2512,0 m wydają się być kontynuacją stropowej części profilu landoweru (telychu). Wyniki geochemiczne są wyższe w części spągowej, sheinwoodskiej (2467,0–2512,0 m) i niższe w części stropowej, homerskiej (2420,5–2464,5 m). Wartości parametrów geochemicznych części spągowej (sheinwood) wynoszą odpowiednio: S1 – 0,46 do 0,57 mg HC/g skały (średnio 0,52 mg HC/g skały), S2 – od 2,5 do 2,79 mg HC/g skały (średnio 2,65 mg HC/g skały), HI – średnio 166 mg HC/g TOC i TOC – od 0,85 do 1,77% wag. (średnio 1,35% wag.),

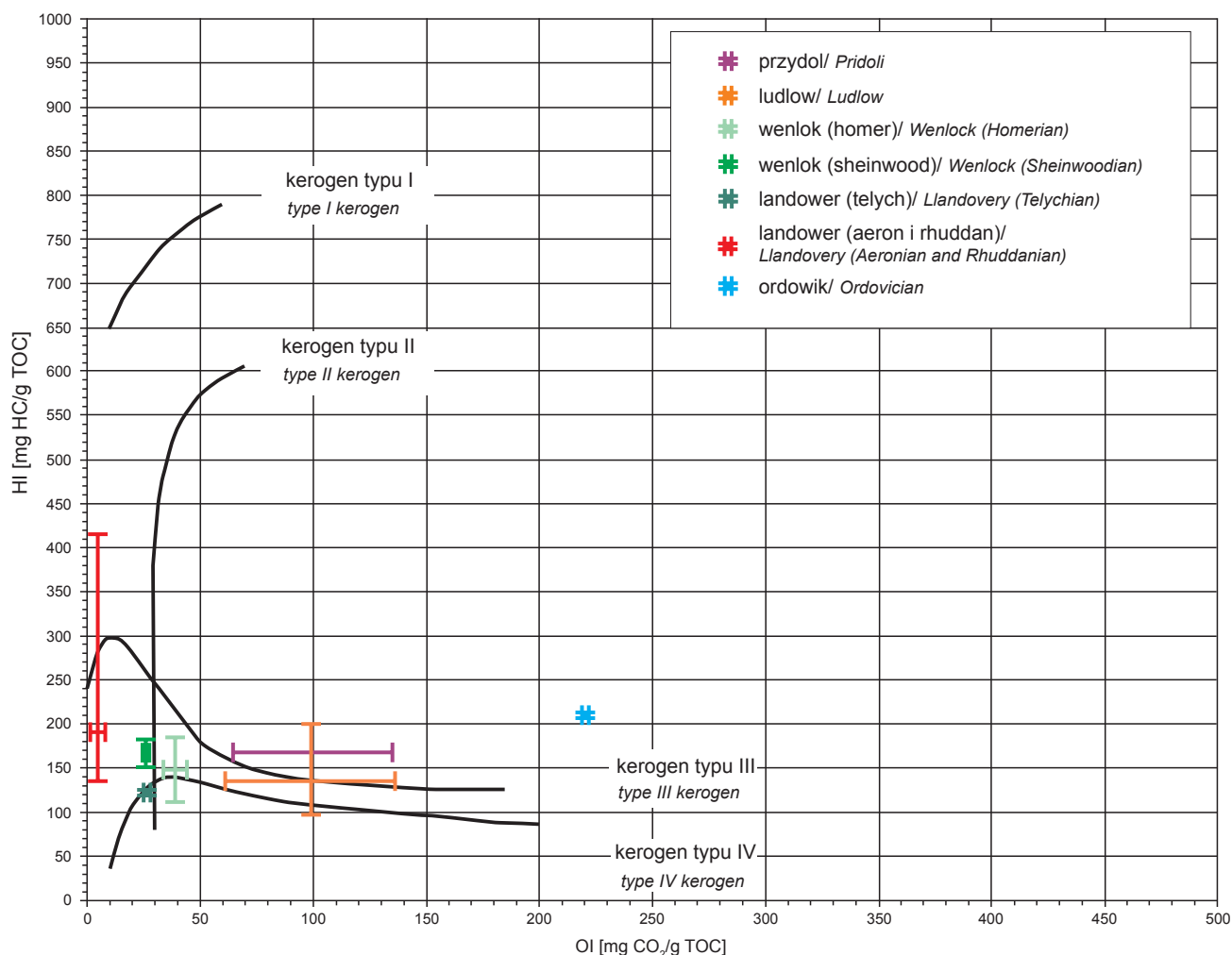


Fig. 29. Diagram zależności wskaźników HI/OI przedstawiający średnie wartości wyników wszystkich interpretowanych wyników. Ścieżki przeobrażenia termicznego (czarne linie) dla poszczególnych typów kerogenu według Espitaliégo i in. (1985)

HI – wskaźnik wodorowy, OI – wskaźnik tlenowy

HI/OI diagram showing the average results of all interpreted results. Maturity paths (black lines) of individual kerogen types after Espitalié *et al.* (1985)

HI – hydrogen index, OI – oxygen index

natomiast wartości tych samych parametrów w części stropowej (homer) są niższe: S1 – od 0,06 do 0,43 mg HC/g skały (średnio 0,25 mg HC/g skały), S2 – od 0,96 do 2,06 mg HC/g skały (średnio 1,51 mg HC/g skały), HI – średnio 149 mg HC/g TOC i TOC – od 0,64 do 1,11% wag. (średnio 0,82% wag.). Średnie wartości parametrów S2, HI i TOC skał sheinwoodu charakteryzują skały macierzyste o wysokim potencjale węglowodorowym, natomiast średnie wartości tych samych parametrów skał homeru świadczą o średnim potencjale węglowodorowym (tab. 13). Stopień przeobrażenia materii organicznej całego profilu wenloku odpowiada głównej fazie generowania ropy naftowej ($T_{\max}$ 427–446°C, średnio 442°C), a zatem częściowy potencjał węglowodorowy musiał zostać już zrealizowany, skały te należy uznać za skały macierzyste. Kerogen skał wenloku

to typ II (Grotek, 2018 – ten tom; Klimuszko, 1999, 2018 – ten tom; Kosakowski i in., 2005a), pomimo lokalizacji wyników w polu kerogenu typu III na diagramach klasyfikacyjnych (fig. 29, 30).

Dla skał ludlowu z głębokości 1829,0–2416,5 m poszczególne wskaźniki i parametry geochemiczne wynoszą: TOC od 0,19 do 1,11% wag. (średnio 0,6% wag.), S1 od 0,05 do 0,31 mg HC/g skały, S2 od 0,38 do 1,15 mg HC/g skały, HI średnio 136 mg HC/g TOC oraz $T_{\max}$ od 433 do 443°C (średnio 438°C). Wartości te informują, że skały ludlowu przekraczają próg macierzystości (0,5% wag.), ale mają niski potencjał generacyjny, znajdujący się w początkowej fazie generowania ropy naftowej, o II typie kerogenu (Klimuszko, 1999, 2018 – ten tom; Kosakowski i in., 2005a;

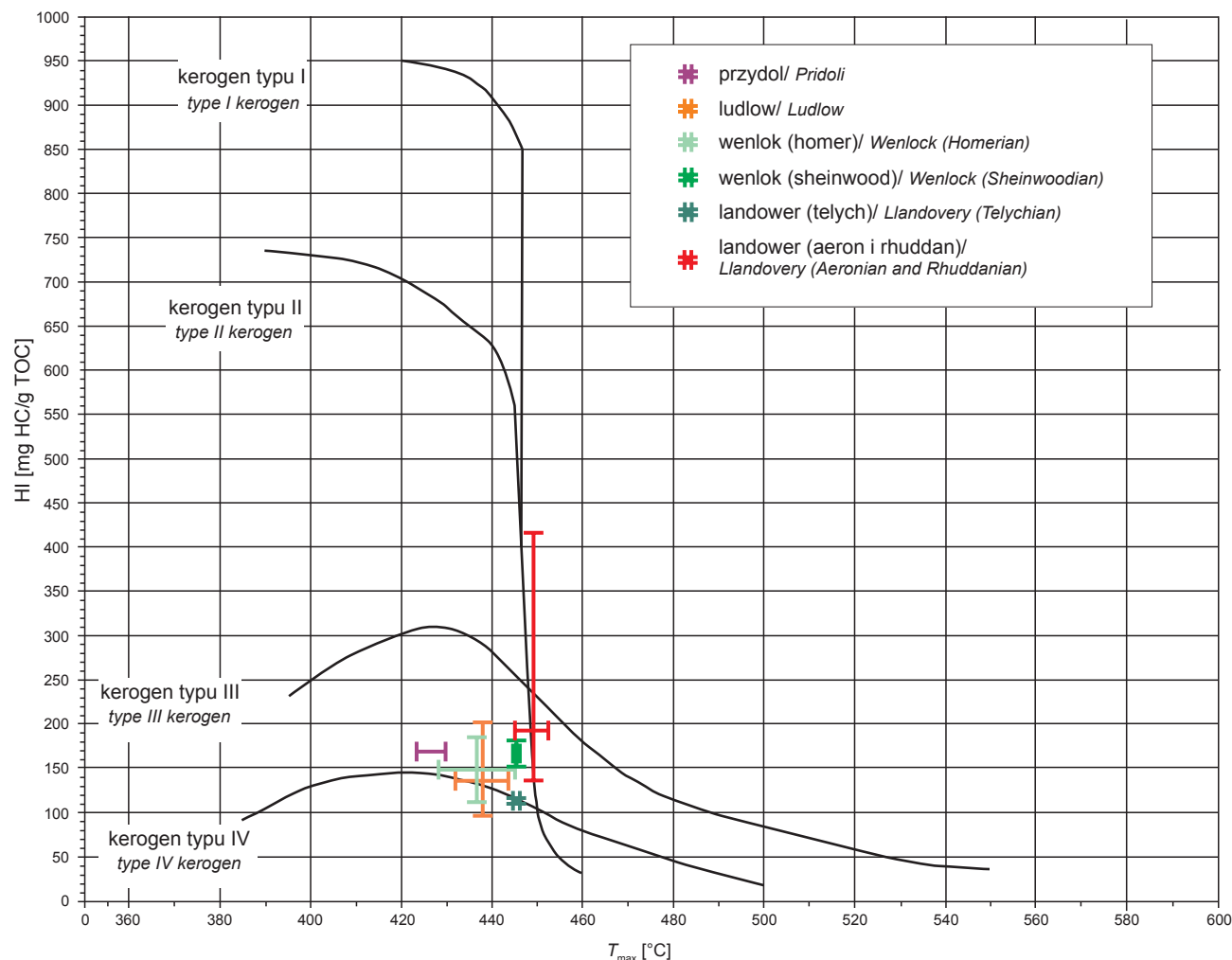


Fig. 30. Diagram zależności HI/T_{max} przedstawiający średnie wartości wyników wszystkich interpretowanych próbek. Linie klasyfikacyjne kerogenu wg Espitaliégo i in. (1985)

HI – wskaźnik wodorowy, T_{max} – temperatura maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu kerogenu w trakcie pirolizy

HI/T_{max} diagram showing the average results of all interpreted samples.
Kerogen classification lines after Espitalié *et al.* (1985)

HI – hydrogen index, T_{max} – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis

Grotek, 2018 – ten tom), mimo lokalizacji w polu kerogenu typu III na diagramach klasyfikacyjnych (fig. 29, 30).

Skały przydolu z głębokości 1491,1–1770,0 m mają bardzo podobne cechy do opisanych skał ludlowu. Wartości TOC wynoszą od 0,2 do 0,74% wag. (średnio 0,45% wag.), S1 od 0,04 do 0,19 mg HC/g skały, S2 od 0,61 do 1,15 mg HC/g skały oraz HI średnio 169 mg HC/g TOC. Informują one o niskim potencjale generacyjnym tych skał oraz wskazują, że zawartość tzw. wolnych węglowodorów jest znikoma (tab. 13). Wartości parametru T_{max} od 423 do 430°C od-

powiadają niedojrzałej materii organicznej lub początkowej fazie generowania ropy naftowej. Skały przydolu zawierają dominację kerogenu typu II (Klimuszko, 1999, 2018 – ten tom; Kosakowski i in., 2005a; Grotek, 2018 – ten tom), pomimo lokalizacji wyników HI, OI i T_{max} w polu kerogenu typu III na diagramach klasyfikacyjnych (fig. 29, 30). Skały przydolu to skały o przeciętnej zawartości węgla organicznego, które pomimo niskiego stopnia przeobrażenia termicznego nie wykazują potencjału generacyjnego, co dyskwalifikuje je jako potencjalne skały macierzyste.

PODSUMOWANIE

Zbiorcza interpretacja archiwalnych wyników badań skał niższego paleozoiku (kambru dolnego i środkowego, ordowiku i syluru) otworu Siedliska IG 1 (Klimuszek, 1999; Kosakowski i in., 2005a; Conway, 2011) pokazuje znaczne zróżnicowanie macierzystości dla poszczególnych poziomów stratygraficznych. Wyniki analiz skał kambru i ordowiku nie potwierdziły ich macierzystości. Skały landoweru i wenloku wykazują dwudzielność pod względem macierzystych cech jakościowych, co zapewne świadczy o odmiennych warunkach środowiska depozycji w obrębie profili osadów tego wieku. Na tle pozostałych wyników bardzo wyróżnia się kilkumetrowa, spągowa część utworów landoweru (rhuddan, aeron i spąg telychu). Są to doskonałe skały macierzyste, które znajdują się w końcowej fazie generowania ropy naftowej i wykazują geochemiczne cechy łupkowych formacji ropo- i gazonośnych. W rejonie otworu Siedliska IG 1 skały te należy uznać za wiekowe odpowiedniki formacji (mułowców) z Jantaru (wcześniej ogniwa z Jantaru) basenu bałtyckiego. Stropowa część landoweru (telych) to skały macierzyste o średnim potencjale węglowodorowym, nieróżniące się znacznie pod względem

wartości parametrów geochemicznych od nadległych skał wenloku. Spągowa część profilu wenloku (sheinwood) to skały o wysokim potencjale węglowodorowym, natomiast stropowa część profilu wenloku (homer) to skały macierzyste o średnim potencjale węglowodorowym. Materia organiczna wenloku znajduje się w głównej fazie generowania ropy naftowej. Mułowce i iłowce ludlowu można zakwalifikować do skał macierzystych w początkowej fazie generowania ropy naftowej, ale o niskim potencjale węglowodorowym, podczas gdy skały przydolu nie są skałami macierzystymi. Materia organiczna rozproszona w skałach ordowiku i syluru jest zdominowana przez ropotwórczy kerogen II typu. Wskazują na to głównie wyniki badań archiwalnych (Klimuszek, 1999, 2018 – ten tom; Kosakowski i in., 2005a, Grotek, 2018 – ten tom). Rozbieżność między opisanym stopniem przeobrażenia termicznego materii organicznej, wyznaczonym za pomocą parametru $T_{\max}$ a metodą pomiaru refleksyjności macerałów wityrynitopodobnych (Grotek, 2018 – ten tom) wynika z różnych metod badawczych i trudno rozstrzygnąć, która metoda w tym przypadku lepiej odzwierciedla rzeczywistą dojrzałość termiczną.