# WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ I OBJAWY WĘGLOWODORÓW

# Izabella GROTEK

# CHARAKTERYSTYKA PETROLOGICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W PROFILU UTWORÓW KARBONU I DEWONU

### METODY BADAŃ

Charakterystykę petrologiczną materii organicznej rozproszonej w profilu osadów paleozoicznych z otworu wiertniczego Komarów IG 1 oraz ocenę jej dojrzałości termicznej przeprowadzono na podstawie analizy 26 próbek reprezentujących utwory dewonu (dolny, środkowy, górny) oraz karbonu (wizen, serpuchow, baszkir), z interwału głębokości 1081,0–2517,10 m (fig. 21). Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe wykonane w świetle odbitym białym oraz we fluorescencji (światło UV) umożliwiającej identyfikację nierozróżnialnych w świetle białym wysoko uwodornionych składników organicznych. Analizy wykonano mikroskopem polaryzacyjnym Axioskop 40 Pol, firmy Zeiss wyposażonym w przystawkę mikrofotometryczną umożliwiającą pomiar zdolności refleksyjnej materii organicznej. Pomiary współczynnika refleksyjności przeprowadzono w imersji, na polerowanych płytkach karbońskich skał osadowych zawierających macerały witrynitu oraz materiał witrynitopodobny reprezentowany przez stałe bituminy i zwitrynityzowane szczątki organiczne w utworach dewonu. Składniki te charakteryzują się linio-



Fig. 21. Skład maceralny materii organicznej w analizowanych profilach karbonu i dewonu

Distribution of organic matter content in the Carboniferous and Devonian sections

#### Tabela 18

### Rozproszona materia organiczna w utworach dewonu i karbonu z otworu wiertniczego Komarów IG 1

Dispersed organic matter in Devonian and Carboniferous sediments from borehole Komarów IG 1

Głębokość [m]	Stratygrafia	Litologia	Witrynit* zoo**	Inertynit*	Liptynit* [%]	SB* [%]	MO [%]	$R_o$ [%] średnie	Zakres pomiarów	Liczba
1081.00	Ch	nsc	75	5	15	5	4 60	0.80	0.62-0.94	68
1104 80	Ch	mle	85	10	5	5	1.16	0,80	0.66 0.05	60
1115.00	CU	1	85	10	5		1,10	0,80	0,00-0,95	50
1120.60	CD	mic	90	5	3		1,00	0,82	0,72-0,93	58
1120,00	Св	mlc	85	5	10		1,90	0,83	0,68-0,95	63
1131,10	Cb	psc	90	10			0,10	0,83	0,70-0,98	66
1147,60	Cb	mlc	60	10	10	20	6,30	0,79	0,62-0,85	70
1163,30	Cb	psc	90	5	5		1,80	0,82	0,63-0,84	70
1217,30	Cs	mlc	80	5	15		2,80	0,85	0,62-0,87	70
1243,90	Cs	mlc	75	10	10	5	0,70	0,84	0,67–0,94	60
1276,50	Cs	mlc	90		5	5	3,30	0,84	0,76-1,00	72
1298,10	Cs	mlc	80	5	10	5	1,60	0,84	0,73-0,98	70
1310,10	Cs	ilc	65	10	15	10	1,67	0,83	0,70-1,00	66
1392,90	Cs	mlc	85	5	10		6,80	0,83	0,73-1,00	67
1418,90	Cs	mlc	60	10	20		2,10	0,84	0,75-1,04	72
1503,80	Cs	młc	80	10	10		2,64	0,86	0,77–2,04	75
1629,10	Cv	mlc	70	20	5	5	2,00	0,87	0,77–1,03	64
1694,10	Cv	psc	85	10	5		2,20	0,88	0,75-1,05	70
1737,00	Cv	mlc	65	20		15	1,00	0,92	0,82-1,08	73
1821,50	Cv	wap.	20	20	5	55	9,20	0,95	0,80-1,04	50
1926,20	Cv	psc	50	15		35	0,30	1,05	0,83-1,10	55
2027,10	D,	dol.	30	10		60	0,74	1,06	0,83-1,25	43
2246,40	D <sub>3</sub>	wap.	40	10		50	0,70	1,10	0,80-1,27	37
2352,60	D <sub>2</sub>	dol.	35	5		60	0,72	1,10	0,78-1,25	38
2403,70	D <sub>2</sub>	dol.	40	10		50	1,45	1,11	0,80-1,30	50
2489,60	D	mlc	60	5		35	0,30	1,15	0,82-1,32	26
2517,10	D	mlc	55	10		35	0,30	1,17	0,78–1,35	28

 $Cb - baszkir; Cs - serpuchow; Cv - wizen; D_3 - dewon górny; D_2 - dewon środkowy; D_1 - dewon dolny; psc - piaskowiec; mlc - mułowiec; ilc - iłowiec; wap. - wapień; dol. - dolomit; Zoo - zooklasty; SB - stałe bituminy; MO - zawartość materii organicznej określona metodą planimetrowania; witrynit, inertynit, liptynit, SB - procentowy udział w składzie materii organicznej$ 

 $Cb - Bashkirian; Cs - Serpukhovian; Cv - Visean; D_3 - Upper Devonian; D_2 - Middle Devonian; D_1 - Lower Devonian; psc - sandstone; mlc - mudstone; ilc - claystone; wap. - limestone; dol. - dolomite; Zoo - Zooclasts; SB - solid bitumen; MO - organic matter contents determined by the planimetric method; vitrinite, inertinite, liptinite, SB - percentage contribution to the organic matter content$ 

wym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzrostem stopnia dojrzałości (Stach i in., 1982). Wymagana wielkość ziaren >5 µm jest minimalną, niezbędną do uzyskania właściwego wyniku. Badania wykonano przy użyciu wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności 0,595% oraz 0,907%, filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm i olejku imersyjnego o  $n_p$ = 1,515 w temp. 20–25°C.

Analizę ilościową materii organicznej przeprowadzono metodą planimetrowania powierzchni preparatów, przy skoku mikrośruby wynoszącym 0,2 mm.

Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP; International..., 1994). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabeli 18.

# DEWON

Utwory dewonu dolnego, środkowego i górnego przeanalizowano w 6 próbkach węglanów i mułowców z przedziału głębokości 2027,1–2517,1 m. Mułowce dewonu dolnego, z głębokości 2489,6 i 2517,1 m zawierają ubogi materiał organiczny stanowiący 0,30–0,40% planimetrowanej powierzchni próbki. Wyższe jego koncentracje (0,90–



Fig. 22. Materia organiczna w utworach dewonu

A. Dewon górny; głęb. 2027,10 m. B. Dewon górny; głęb. 2246,40 m. C. Dewon środkowy; głęb. 2352,60 m. D. Dewon środkowy; głęb. 2403,70 m.
E. Dewon dolny; głęb. 2489,60 m. F. Dewon dolny; głęb. 2517,10 m. G. Dewon środkowy; głęb. 2352,60 m; H. Dewon środkowy; głęb. 2403,70 m.
A-F. Światło białe, imersja; G-H. Światło UV, imersja

### Organic matter in the Devonian deposits

**A.** Upper Devonian; depth 2027.10 m. **B.** Upper Devonian; depth 2246.40 m. **C.** Middle Devonian; depth 2352.60 m; **D.** Middle Devonian; depth 2403.70 m. **E.** Lower Devonian; depth 2489.60 m. **F.** Lower Devonian; depth 2517.10 m. **G.** Middle Devonian; depth 2352.60 m. **H.** Middle Devonian; depth 2403.70 m. A–F. White light, immersion; G–H. UV light, immersion



Fig. 23. Zmienność stopnia dojrzałości materii organicznej w profilu utworów dewonu i karbonu

Values of vitrinite reflectance index versus depth in the Devonian and Carboniferous deposits

1,50%) występują w osadach węglanowych dewonu środkowego z głębokości 2403,7 m oraz dewonu górnego (0,80%) (tab. 18).

Dewońska materia organiczna jest słabo zróżnicowana pod względem genetycznym. Reprezentują ją mikrokomponenty witrynitopodobne o cechach optycznych witrynitu, tj. stałe bituminy oraz zooklasty, najczęściej szczątki graptolitów (fig. 22A–E). Zooklasty stanowią około 60% materii organicznej w analizowanych próbkach dolnego dewonu oraz około 30–40% w osadach dewonu środkowego i górnego (fig. 21). Współwystępują z nimi stałe bituminy, których obecność jest związana ze szczelinami oraz ilastymi przeławiceniami węglanów. Składniki witrynitopodobne występują w formie pasemek, żyłek i soczewek o grubości w zakresie 5–40 µm, sporadycznie obserwuje się większe (do 70 µm) okruchy. W osadzie są obecne również sfuzynityzowane szczątki organiczne, których ilość wynosi około 5–10%. Śladowa ilość materiału lipidowego

### Fig. 24. Materia organiczna w utworach karbonu

A. Baszkir; głęb. 1081,00 m. B. Baszkir; głęb. 1147,60 m. C. Serpuchow; głęb. 1310,10 m. D. Wizen; głęb. 1694,10 m. E. Wizen; głęb. 1629,10 m.
 F. Baszkir; głęb. 1120,60 m. G. Serpuchow; głęb. 1217,30 m. H. Serpuchow; głęb. 1418,90 m. A–E. Światło białe, imersja; F–H. Światło UV, imersja

#### Organic matter in the Carboniferous deposits

A. Bashkirian; depth 1081.00 m. B. Bashkirian; depth 1147.60 m. C. Serpukhovian; depth 1310.10 m. D. Visean; depth 1694.10 m. E. Visean; depth 1629.10 m. F. Bashkirian; depth 1120.60 m. G. Serpukhovian; depth 1217.30 m. H. Serpukhovian; depth 1418.90 m. A–E. White light, immersion; F–H. UV light, immersion

jest reprezentowana przez drobne ciała bituminu oraz nieliczny liptodetrynit. W profilu osadów dewonu środkowego miejscami obserwuje się impregnacje bitumiczne (fig. 22F, G).

Stopień dojrzałości materii organicznej z utworów dewonu, w interwale głębokości 2027,1–2517,1 m, odpowiada późnej fazie generowania ropy naftowej z możliwością generowania mokrych gazów i kondensatów (fig. 23). Pomierzone wartości współczynnika refleksyjności zmieniają się w granicach 0,70–1,33%, przy wyliczonych średnich w granicach 1,06–1,17% Ro (tab. 17), wskazując na maksymalne paleotemperatury diagenezy osadu rzędu 110–120°C (Bostic, 1973; Gaupp, Batten, 1985).



20 µm

### KARBON

Utwory karbonu z głębokości 1081,0–1926,2 m przebadano w 20 próbkach mułowców i piaskowców oraz 1 próbce utworów węglanowych. Zawierają one głównie autigeniczną materię organiczną typu humusowego. Najliczniej reprezentowanym składnikiem organicznym jest witrynit występujący prawie wyłącznie jako jednorodny kolotelinit. Jego ilość zmienia się od 20 do 90%, przy czym najmniej licznie (20–50%) zaznacza się w spągowych partiach utworów wizenu (tab. 18; fig. 21). Witrynit *in situ* tworzy zazwyczaj wydłużone soczewki oraz różnej grubości (10–40 µm) i długości (50–100 µm) laminy, często spękane, czasami ma postać gniazdowych skupień w przestrzeniach porowych skały. Obserwuje się również redeponowane drobne (2–10 µm), ostrokrawędziste i obtoczone ziarna witrodetrynitu. Sporadycznie występuje telinit o różnym stopniu zachowania budowy komórkowej. Światła komórek są wypełnione najczęściej minerałami ilastymi (fig. 24A–F).

Powszechnie obserwuje się obecność macerałów grupy inertynitu. Ich zawartość waha się od 5 do 20% materii organicznej w skale. Najliczniej są reprezentowane przez fuzynit, semifuzynit oraz inertodetrynit (fig. 24A, E). W grupie fuzynitu wyróżnia się postać cienko- i grubościenną, rzadziej pirofuzynity. Fuzynity występują zarówno jako macerały *in situ*, jak i redeponowane. Tworzą różnej wielkości okruchy, soczewki i laminy o grubości od kilku do kilkudziesięciu mikromilimetrów. Najczęściej są to pokruszone i sprasowane komórki roślinne. Semifuzynit ma zazwyczaj formę masywną, rzadko z zachowaną strukturą



Fig. 25. Wartości współczynnika refleksyjności (%  $R_o$ ) Reflectivity index (%  $R_o$ ) measured on vitrinite

komórkową. Sporadycznie zaznacza się obecność sklerotynitu oraz drobnych, skupień mikrynitu (głównie w utworach wizenu).

Bardzo charakterystyczne dla karbońskiej materii organicznej są macerały liptynitu (fig. 24F–H). Stanowią one od 5 do 25% mikrokomponentów organicznych w osadzie. Najliczniej są reprezentowane przez sporynit i kutynit oraz liptodetrynit fluoryzujące w kolorach od żółtego do pomarańczowobrunatnego. Sporynit jest zbudowany z fragmentów, a także dobrze zachowanych mikro- i makrospor zarówno gładkich, jak i z wyraźną ornamentacją. Tworzy on formy owalne, eliptyczne i robaczkowate, silnie spłaszczone. Pokruszone fragmenty spor układają się często w laminy, a miejscami obserwuje się obecność rozproszonych, pojedynczych osobników. Barwy fluorescencyjne sporynitu w badanych osadach zmieniają się od jasnożółtej po pomarańczowobrunatną.

Znacznie rzadziej występuje rezynit, wypełniający najczęściej wnętrza komórek, a czasami tworzący pojedyncze soczewki, pasemka lub formy drobnodyspersyjne. Lokalnie obserwuje się występowanie alginitu i bituminitu.

W profilu wizenu występują dość licznie stałe bituminy stanowiące od 5 do 55% składników organicznych w osadzie. W utworach młodszych ich ilość ogranicza się do maksymalnie 5% (fig. 21).

Analizowane utwory karbonu znajdują się w głównej i późnej (spągowe partie utworów wizenu) fazie generowania ropy naftowej. Wartość wskaźnika refleksyjności pomierzona na autogenicznym witrynicie zmienia się w granicach 0,65–1,23%  $R_{o}$ . Wyliczone wartości średnie wahają





pomierzone na macerałach witrynitu w utworach karbonu

macerals in the Carboniferous deposits

wyższe dane świadczą o maksymalnych paleotemperaturach diagenezy w granicach 80–110°C.

### PODSUMOWANIE

Analizowane poziomy utworów dewonu zawierają materiał organiczny słabo zróżnicowany zarówno pod względem genetycznym, jak i formy występowania. Reprezentowany jest on głównie przez komponenty witrynitopodobne (stałe bituminy i zooklasty). Materiał liptynitowy występuje najczęściej w ilości śladowej, a jedynie w pojedynczych poziomach dewonu środkowego obserwuje się niezbyt liczne impregnacje bitumiczne.

Utwory karbonu zawierają, w przeciwieństwie do utworów starszych, bogaty, syngenetyczny, głównie humusowy materiał organiczny, zbudowany z trzech podstawowych grup maceralnych witrynitu, liptynitu i inertynitu.

Dojrzałość termiczna materii organicznej, określona na podstawie wielkości współczynnika refleksyjności witrynitu (karbon) i materiału witrynitopodobnego (dewon) wzrasta niezbyt intensywnie w profilu pionowym badanych osadów od 0,80%  $R_o$  na głębokości 1081,0 m (baszkir) do 1,17%  $R_o$  na głębokości 2517,1 m (dewon dolny). Stopień przeobrażenia karbońskiej materii organicznej odpowiada głównej (baszkir, serpuchow) i późnej (wizen) fazie generowania ropy naftowej, przy współczynniku refleksyjności zmieniającym się w zakresie 0,79–1,05%  $R_o$ . Utwory dewonu charakteryzują się nieco wyższą dojrzałością termiczną odpowiadającą późnej fazie generowania ropy naftowej z możliwością generowania mokrych gazów i kondensatów (1,06–1,17%  $R_o$ ).

# Ewa KLIMUSZKO

# CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA UTWORÓW KARBONU I DEWONU

W otworze Komarów IG 1 badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzono w utworach dolnego, środkowego i górnego dewonu, wizenu, serpuchowu i baszkiru. Wykonano oznaczenia zawartości węgla organicznego, ilości bituminów, podziału na poszczególne frakcje w bituminach wydzielonych ze skały (węglowodory nasycone, aromatyczne, asfalteny i żywice) oraz oznaczenie potencjału oksydacyjno-redukcyjnego skały (Eh). Szczegółowe badania frakcji węglowodorów nasyconych, czyli oznaczenie zawartości poszczególnych n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych, przeprowadzono na wybranych próbkach z utworów karbonu.



100

karbon, baszkir Carboniferous, Bashkirian

- karbon, serpuchow Carboniferous, Serpukhovian
  - karbon, wizen Carboniferous, Visean
  - dewon górny Upper Devonian
  - dewon środkowy Middle Devonian
  - dewon dolny Lower Devonian

Fig. 26. Diagram trójkątny skladu grupowego bituminów z utworów paleozoiku

Triangular diagram showing proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and asphaltenes or resins in the bitumens extracted from the Paleozoic deposits



Skała macierzysta / Source rock

%TOC

"BIEDNA", "SŁABA", "DOBRA", "BARDZO DOBRA" – skala macierzystości skał klastycznych "POOR", "FAIR", "GOOD", "VERY GOOD" - source rock generative potential for clastic rock

"biedna", "słaba", "dobra", "bardzo dobra", "doskonała" – skala macierzystości skał węglanowych "poor", "fair", "good", "very good", "excellent" – source rock generative potential for calcareous (carbonate) rock

Fig. 27. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach karbonu i dewonu w zależności od głębokości.

### Ocena macierzystości skał wg Petersa (1986)

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

### ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

Wyniki badań opisanych w tym rozdziale zilustrowano na figurach 26 i 27 oraz zamieszczono w tabeli 19. W klastycznych utworach dewonu dolnego zawartość węgla organicznego jest mała, średnio 0,24% (min 0,10%; max 0,42%), podobnie jak wydzielonych bituminów. Bituminy zawierają w swoim składzie zróżnicowana ilość weglowodorów, żywic i asfaltenów. W składzie węglowodorów znaczną przewagę ilościową mają węglowodory nasycone nad aromatycznymi. Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego pozwala stwierdzić, iż warunki przemian dia-

75
Ξ
Komarów
wiertniczego
otworu
N
<b>Jane geochemiczne</b>

Geochemical data from the Komarów IG 1 borehole

lik																											
Współczynn migracji	12	0,0500	0,0030		0,0040	0,0020		0,0020		0,0080			0,0050				0,0020	0,0060	0,0110	0,0030		0,0130			0,0130	0,0030	
Zawartość % żywic i asfaltenów	11	52	79		90	97		87		85			81				16	90	70	89		51			30	92	
Zawartość % węglowodorów aromatycznych	10	5	19		5	2		5		12			4				9	S	7	9		15			51	2	
Zawartość % węglowodorów nasyconych	6	43	2		s	1		8		3			15				æ	S	23	5		34			19	9	
Zawartość % węglowodorów w skale	8	0,028	0,014		0,005	0,002		0,001		0,009			0,009				0,003	0,006	0,023	0,005		0,036			0,009	0,003	
Zawartość % węglowodorów w bituminach	7	48	21		10	e.		13		15			19				6	10	30	11		49			70	8	
Eh [mV]	9	616		626	601		656				630		608		607	610		608	605	606	612		607	598		598	600
Zawartość C <sub>org</sub> [%]	2	0,56	4,60	8,10	1,16	0,90	0,22	0,50	1,00	1,90	0,12	0,01	1,18	6,30	0,44	0,88	1,80	1,00	2,02	1,47	0,78	2,80	0,66	1,24	0,70	1,00	1.34
Zawartość bituminów [%]	4	0,059	0,065	0,401	0,049	0,061	0,010	0,008	0,027	0,060	0,011	0,005	0,048	0,137	0,035	0,025	0,032	0,059	0,078	0,049	0,034	0,074	0,025	0,037	0,013	0,041	0,031
Litologia	3	psc	psc	mlc	mlc	psc + ml	psc + ml	mlc	mlc	mlc	psc	psc	mlc	mlc	psc	mlc	psc	mlc	ilc	mlc	ilc	mlc	psc	mlc	mlc	mlc	mlc
Stratygrafia	2	Cbaszk*	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cbaszk	Cserp*	Cserp	Cserp	Cserp.	Cserp	Cserp	Cserp	Cserp	Cserp
Głębokość [m]	-	1079,9	1081,0	1092,8	1104,8	1105,0	1112,2	1113,3	1115,9	1120,6	1128,7	1131,1	1142,2	1147,6	1150,2	1161,6	1163,3	1171,4	1186,1	1201,1	1214,9	1217,3	1222,9	1235,9	1243,9	1248,2	1262,0

# Wyniki badań materii organicznej i objawy węglowodorów

Tabela 19

<b>Fabela 19 cd</b>	12	0,0030		0,0040	0,0020	0,0001		0,0190	0,0080			0,0010			0600,0			0,0040		0,0120			0,0080			0,0080	0,0130			0,0220			0,0230
	11	92		85	82	88		47	9/			29			74			9/		73			84			75	61			70			64
-	10	2		4	16	11		16	9			3			10			21		12			8			8	19			10			7
-	6	6		11	2	1		37	18			4			16			3		15			8			17	20			20			29
-	×	0,003		0,005	0,008	0,008		0,030	0,007			0,001			0,005			0,019		0,026			0,021			0,010	0,036			0,059			0,005
-	7	8		15	18	12		53	24			71			26			24		27			16			25	39			30			36
-	9	598	600	600			602		592	608	638	610	612	606	611	579	599		606	603		602	601	605	603	621		605	599	605	604	612	610
	S	1,00	1,34	1,18	3,30	9,30	1,68	1,60	0,93	1,62	0,50	0,85	0,56	0,84	0,56	0,50	6,80	4,20	0,72	2,10	2,20	1,12	2,73	0,99	0,72	1,21	2,70	0,72	1,22	2,64	1,38	1,06	0,22
-	4	0,041	0,031	0,034	0,045	0,068	0,060	0,056	0,031	0,037	0,015	0,017	0,019	0,013	0,021	0,010	0,300	0,080	0,042	0,102	0,053	0,041	0,131	0,050	0,042	0,041	0,093	0,045	0,055	0,195	0,063	0,067	0,032
-	3	mlc	mlc	psc	mlc	mlc	mlc	mlc	mlc	ilc	psc	mlc	ilc	ilc	mlc	ilc	mlc	mlc	mlc	mlc	wap.	mlc	mlc	mlc	ilc	wap.	mlc	mlc	mlc	mlc	mlc	psc	psc
-	2	Cserp																															
	1	1248,2	1262,0	1274,4	1276,5	1280,6	1286,6	1298,1	1300,1	1310,8	1321,3	1334,1	1344,6	1356,0	1368,7	1380,8	1392,9	1399,2	1405,3	1418,9	1427,6	1431,6	1441,7	1455,7	1467,2	1476,7	1486,0	1487,0	1496,5	1503,8	1516,2	1527,9	1537,3

• •

abela 19 cd.	12		0,0080	0,0100					0,0200	0,0060	0,0090		0,0070		0,0060		0,0180						0,0130			0,0130	0,0020		0,1120		0,0070		0,0150
	11		83	74					72	76	78		80		99		63						69			60	06		57		69		79
-	10		7	ю					7	3	11		7		11		12						8			7	7		10		12		7
-	6		10	23					21	21	11		13		23		25						23			3	3		33		19		14
-	×		0,007	0,012					0,014	0,014	0,018		0,005		0,011		0,022						0,004			0,004	0,004		0,028		0,012		0,011
-	7		17	26					28	24	22		20		34		37						31			10	10		43		31		21
-	9	608	613		616	605	594	608			606	610	610	607	602	613	628	647	625	639	612	625		626	627	623	623	624	669	609	638	583	653
-	2	1,10	0,90	1,20	0,43	0,17	1,27	0,73	0,68	2,50	1,97	0,95	0,73	1,57	1,72	0,64	1,24	0,42	0,20	0,20	0,30	0,50	0,30	0,10	0,20	0,30	2,20	0,58	0,25	2,48	1,78	1,80	0,73
-	4	0,063	0,043	0,048	0,021	0,011	0,012	0,037	0,050	0,057	0,081	0,028	0,026	0,025	0,032	0,015	0,058	0,015	0,004	0,004	0,099	0,014	0,012	0,004	0,004	0,008	0,037	0,010	0,066	0,024	0,038	0,017	0,052
-	3	mlc	mlc	mlc	psc	psc	wap.	mlc	wap.	mlc	mlc	psc	psc	mlc	mlc	mlc	mlc	mlc	psc	wap.	psc	mlc	mlc	mlc	psc								
-	2	Cv																															
-	1	1547,9	1556,1	1564,4	1569,5	1580,2	1590,5	1605,6	1614,8	1624,5	1629,1	1631,0	1638,4	1644,2	1651,5	1657,0	1661,6	1666,0	1668,3	1673,0	1674,6	1678,5	1679,4	1680,8	1685,5	1689,6	1694,1	1703,0	1704,4	1707,5	1713,4	1719,6	1723,4

											Tabela 19 cd.
1	2	3	4	S	9	7	8	6	10	11	12
1731,0	Cv	psc	0,021	0,78	624	29	0,006	20	6	71	0,0080
1737,0	Cv	mlc	0,015	96,0	602						
1740,5	Cv	psc	0,028	0,30	623						
1746,1	Cv	wap.	0,022	0,57	602	30	0,026	19	11	70	0,0460
1751,0	Cv	wap.	0,033	0,62	653						
1757,5	Cv	wap.	0,045	0,42	659	32	0,014	23	6	68	0,0330
1767,1	Cv	wap.	0,027	0,52	639						
1782,0	Cv	mlc + ps	0,012	0,20	641						
1784,5	Cv	mlc	0,019	0,78	621						
1802,2	Cv	psc	0,103	0,20	629	44	0,050	27	17	56	0,2500
1806,9	Cv	wap.	0,036	0,85	610	45	0,016	30	15	55	0,0190
1808,5	Cv	mlc	0,008	0,42	613	21	0,002	10	11	62	0,0050
1815,0	Cv	wap.	0,010	0,30	623	22	0,003	14	8	78	0,0100
1821,5	Cv	wap.	0,018	0,20	621	22	0,003	14	8	78	0,0150
1823,5	Cv	mlc	0,006	0,50	614						
1830,8	Cv	mlc	0,005	0,84	568						
1845,2	Cv	mlc	0,008	0,56	567						
1849,0	Cv	wap.	0,017	0,40	611	32	0,004	21	11	68	0,0100
1870,0	Cv	mlc	600'0	0,30	577						
1877,8	Cv	wap.	0,021	0,50	615	48	0,010	36	12	52	0,0200
1882,5	Cv	wap.	0,006	0,30	621						
1882,9	Cv	mlc	0,011	0,40	592						
1885,2	Cv	mlc	0,097	0,20	598						
1918,6	Cv	wap.	0,013	0,25	604						
1928,2	Cv	psc	0,023	0,30	635	24	0,006	16	8	76	0,0200
1943,0	$\mathbf{D}_3$	wap.	0,004	0,20	632						
2027,0	$\mathbf{D}_3$	dol.	0,071	0,74	609	49	0,035	43	9	51	0,0470
2028,2	$D_3$	wap.	0,079	0,40	611	50	0,039	45	5	50	0,0980
2031,5	$D_3$	wap.	0,054	0,25	611	59	0,032	50	6	41	0,1280
2036,5	$\mathbf{D}_3$	wap.	0,011	0,20	633						
2040,2	$D_3$	wap.	0,013	0,30	590						
2044,8	$\mathrm{D}_3$	wap.	0,011	0,20	599						
2047,3	$\mathrm{D}_3$	dol.	600,0	0,20	614						

labela 19 cd.	12		0,0190		0,0100	0,0170		0,1630	0,4900										0,0070	0,0100	0,0200	0,0200	0,0100	0,1860										0,1000
	11		58		62	62		55	55										11	71	71	11	71	52										44
	10		3		9	9		6	6										3	3	3	3	3	5										6
	6		39		32	32		39	39										26	26	26	26	26	43										47
	8		0,008		0,006	0,006		0,049	0,049										0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,097										0,010
	7		42		38	38		45	45										29	29	29	29	29	48										56
	9	606	599	615	575	640	632	633	615	604	611	601	606	615	586	586	614	619	617	606	621	601	620	615	607	612	587	616	647	661	627	614	617	612
	S	0,73	0,42	0,30	0,63	0,36	0,30	0,30	0,10	0,20	0,10	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,30	0,20	0,10	0,10	0,20	0,52	0,20	0,30	0,20	0,10	0,30	0,20	0,42	0,42	0,42	0,10
	4	0,016	0,020	0,014	0,017	0,017	0,006	0,006	0,013	0,109	0,025	0,003	0,004	0,003	0,005	0,002	0,001	0,004	0,006	0,003	0,006	0,007	0,007	0,201	0,013	0,002	0,002	0,004	0,001	0,001	0,001	0,007	0,015	0,018
	3	wap.	wap.	wap.	wap.	dol.	dol.	wap.	wap.	wap.	dol.	wap.	wap.	wap.	dol.	dol.	dol.	dol.																
·	2	$D_3$	$\mathbf{D}_3$	$D_3$	$\mathbf{D}_3$	$D_3$	$D_3$	$D_3$																										
·	1	2049,7	2051,3	2054,0	2055,5	2058,3	2059,6	2063,1	2068,5	2073,0	2075,6	2102,5	2107,5	2111,5	2114,2	2115,8	2118,5	2127,8	2130,2	2131,5	2133,8	2136,2	2139,2	2142,5	2144,5	2147,5	2150,2	2152,0	2155,3	2158,2	2172,3	2176,2	2178,8	2181,5

# Wyniki badań materii organicznej i objawy węglowodorów

											abela 19 cd.
1	2	3	4	S	9	7	8	6	10	11	12
2189,8	$D_3$	dol.	0,038	0,45	561						
2192,9	$D_3$	dol.	0,015	0,42	628						
2199,5	D3	dol.	0,002	0,50	601						
2202,2	$D_3$	dol.	0,003	0,50	614						
2205,3	$D_3$	dol.	0,004	0,50	616						
2207,0	D <sub>3</sub>	dol.	0,002	0,50	623						
2209,6	D3	dol.	0,002	0,42	603						
2213,0	D3	dol.	0,002	0,35	652						
2215,5	D3	dol.	0,033	0,74	633	64	0,021	56	~	34	0,0280
2219,0	$D_3$	dol.	0,007	0,42	648	47	0,006	42	5	53	0,0140
2224,0	D3	dol.	0,011	0,35	640	47	0,006	42	5	53	0,0170
2230,0	$D_3$	dol.	0,019	0,42	638	47	0,006	42	5	53	0,0140
2233,0	$D_3$	dol.	0,012	0,42	641	48	0,006	42	5	53	0,0140
2236,7	$D_3$	dol.	0,006	0,42	648	47	0,006	42	5	53	0,0140
2239,6	$D_3$	dol.	0,014	0,93	639	47	0,006	42	5	53	0,0060
2242	$D_3$	wap.	0,023	0,84	630						
2246,5	$D_3$	wap.	0,030	0,70	622						
2250,2	$D_3$	wap.	0,012	0,62	617						
2257,0	$\mathrm{D}_3$	wap.	0,010	0,83	630						
2261,0	$\mathbf{D}_3$	wap.	0,001	0,70	629						
2266,5	$D_3$	wap.	0,077	0,63	612	63	0,023	58	5	37	0,0360
2274,0	$\mathbf{D}_3$	dol.	0,011	0,20	606						
2276,0	$\mathrm{D}_3$	dol.	0,009	0,15	602						
2282,5	$\mathrm{D}_3$	wap.	0,004	0,20	610						
2308,6	$\mathbf{D}_2$	dol.	0,020	0,42	607	35	0,007	31	4	65	0,0170
2311,0	$\mathbf{D}_2$	dol.	0,003	0,20	638						
2313,0	$\mathbf{D}_2$	dol.	0,006	0,10	603						
2317,2	$\mathbf{D}_2$	ilc	0,003	0,10	637						
2318,0	$\mathbf{D}_2$	dol.	0,008	0,10	621						
2320,5	$\mathbf{D}_2$	dol.	0,018	0,70	596						
2325,6	$\mathbf{D}_2$	dol. + il	0,135	0,42	591	48	0,065	43	5	52	0,1550
2330,0	$\mathbf{D}_2$	and + il	0,007	0,42	590						

10 11 12
8 23
8 23
8 69
69
0,117
77 0
11
610 591 577 590 616
,20     610       ,32     591       ,30     577       ,72     590       ,62     616
0,20 0,32 0,30 0,72 0,62 0,15
0,009 0,152 0,007 0,018 0,018 0,014 0,004
dol.         0,009           wap.         0,152           dol.         0,007           dol.         0,018           mlc         0,018           dol.         0,018
D2         dol.         0,009           D2         wap.         0,152           D2         dol.         0,007           D2         dol.         0,018

+ itomian Stratu	d ⊥ il _ onbriderit	d anhydraut an	omit + itomiao ar	مه انبامه اسم	aniań dol dolo	m dem onimot	um + osimolasia	m + osu osimo	i oli orimotum	alm origination	l italaaia. neo
0,0100	77	3	20	0,004	23	678	0,42	0,019	psc	$\mathbf{D}_{^{ }}$	2546,8
						624	0,20	0,004	bsc	$\mathbf{D}_{^{\!\!\!-}}$	2544,2
						622	0,30	0,006	bsc	D	2541,0
						678	0,20	0,002	bsc	$\mathbf{D}_{-}$	2539,4
						652	0,30	0,007	psc	D	2536,2
						622	0,42	0,004	psc + ml	D	2530,5
						648	0,10	0,008	psc	$\mathbf{D}_{ }$	2529,0
						659	0,15	0,008	psc	$\mathbf{D}_{ }$	2525,6
						661	0,10	0,004	psc	$\mathbf{D}_1$	2523,0
						643	0,20	0,005	mlc + ps	$\mathbf{D}_1$	2520,0
						644	0,30	0,005	mlc	$\mathbf{D}_1$	2517,0
						635	0,30	0,006	mlc	$\mathbf{D}_1$	2515,0
						637	0,10	0,009	mlc	$\mathbf{D}_1$	2513,0
						642	0,20	0,003	mlc	$\mathbf{D}_1$	2509,0
						636	0,30	0,006	mlc	$\mathbf{D}_1$	2506,0
						662	0,20	0,004	mlc	$\mathbf{D}_1$	25030
						089	0,20	0,006	bsc	$\mathbf{D}_1$	2496,0
0,0170	55	2	43	0,005	45	650	0,30	0,010	mlc	$\mathbf{D}_1$	2489,5
						642	0,30	0,001	bsc	$\mathbf{D}_1$	2485,0
						632	0,20	0,004	mlc	$\mathbf{D}_1$	2481,2
						658	0,10	0,012	bsc	$\mathbf{D}_1$	2476,0
12	11	10	6	8	L	9	2	4	3	2	1
Tabela 19 cd.											
Tabala 10 ad											

w bituminach wydzielonych z próbki skalnej. Węglowodory aromatyczne w bituminach [%] – udział procentowy węglowodorów aromatycznych w bituminach wydzielonych z próbki skalnej. Żywice i asfalteny w bituminach [%] – udział procentowy żywic i asfaltenów w bituminach wydzielonych z próbki skalnej. Żywice i skalnej. Współczynnik migracji – stosunek zawartości węglowodorów wysycających w skale do zawartości węglo organicznego w badanej skale (Gondek, 1980) Litologia: psc – piaskowiec, mlc – mutowiec, psc + ml – piaskowiec + mutowiec, wap. – wapień, dol. + 11 – dolomit, dol. + 11 – dolomit + itowiec, and – anhydryt, + itowiec. Straty-grafia: Cbaszk\* – karbon baszkir, Cserp\* – karbon serpuchow. Zawartość bituminów [%] – zawartość bituminów wydzielonych z próbki skały podana w % wagowych. Zawartość całk. C<sub>0g</sub> [%] – zawartość cał-kowitego węgla organicznego oznaczonego w próbce skalnej podana w % wagowych. Węglowodory w bituminów w bituminów w bituminów w bituminów weglowodorów w całej masie bituminów wydzielonych z próbki skalnej. Węglowodory w skale [%] – udział procentowy węglowodorów w przeliczeniu na masę skaty (Gondek, 1980). Węglowodory nasycone w bituminach [%] – udział procentowy węglowodorów nasyconych

Lithology: psc - sandstone, mlc - mudstone, ilc - claystone, psc + ml - sandstone + mudstone, wap. - limestone, dol. - dolomite, dol. + il - dolomite + claystone, and - anhydrite + claystone. Stratigraphy: Cbaszk\* - Carboniferous Bashkirian, Cserp\* - Carboniferous Serpukhovian genetycznych materii organicznej były głównie redukcyjne (591–661 mV), a jedynie dolnej partii profilu – utleniające (678 mV).

Zawartość węgla organicznego w utworach dewonu środkowego wynosi od 0,10 do 1,45% (średnio 0,27%). Ilość oznaczonego wegla organicznego jest wyższa jedynie w pewnych interwałach i wynosi 0,25-0,50%, co pozwala określić te węglanowe utwory jako "dobre" skały macierzyste dla generowania węglowodorów. Występująca w nich ilości bituminów jest mała (0,002–0,041%; tab. 19). W centralnej części profilu występuje wyższa ilość węgla organicznego (0,7-1,45%) i podwyższona ilość węglowodorów (0,103-0,152%). Procentowy udział weglowodorów (35-80%) w bituminach jest na ogół wyższy niż żywic i asfaltenów (20-65%). W składzie weglowodorów w przeważającej ilości występują węglowodory nasycone (31–74%) w stosunku do aromatycznych (4-9%). Wyliczona wartość współczynnika migracji dla składników labilnych, czyli stosunku ilości węglowodorów w skale do ilości węgla organicznego wskazuje, iż są one epigenetyczne z osadem (Gondek, 1980). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego oznaczonego w utworach środkowego dewonu pozwala stwierdzić, że warunki w czasie przemian diagenetycznych materii organicznej były redukcyjne (566-662 mV).

W utworach górnego dewonu węgiel organiczny występuje nierównomiernie, a jego ilość zmienia się od 0,10 do 0,93%. W dolnej i górnej części profilu zawartość stałej materii organicznej jest wyższa, a w środkowej - niższa (tab. 19). Utwory węglanowe można określić jako "dobre" skały macierzyste dla generowania węglowodorów w dolnej i górnej partii profilu, gdyż zawartość węgla organicznego wynosi 0,25-0,50%, natomiast w interwale 2063,1-2139,2 m utwory te są "biednymi" skałami macierzystymi (0,0-0,1% węgla organicznego). Ilość bituminów jest mała (0,001–0,025%), jedynie w dolnej części profilu występuje ich wyższa ilość (0,033–0,077%), co koreluje z wyższą ilością wegla organicznego wynoszącą 0,63-0,74%. Natomiast w dolomicie na głębokości 2142,5 występuje znaczna ilość bituminów epigenetycznych z osadem (0,201%). W wydzielonych bituminach udział węglowodorów jest zróżnicowany, wynosi minimalnie 29%, a maksymalnie 64%. Zróżnicowany jest również udział procentowy asfaltenów i żywic – wynosi 36–71%. W składzie węglowodorów przeważają weglowodory nasycone (26-69%) nad aromatycznymi (3-9%). Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wynosząca 561-661 mV pozwala stwierdzić, że w późnym dewonie panowały redukcyjne warunki w czasie przemian diagenetycznych materii organicznej.

W utworach wizenu zawartość węgla organicznego średnio wynosi 0,73%, ale występuje nierównomiernie w ilości od 0,10 do 2,50%. W dolnych partiach ilość węgla jest mała (0,20–0,56%), natomiast w centralnej i górnej części jest wyższa i zmienia się w przedziale 0,64–2,5%. Zróżnicowana jest również zawartość bituminów i waha się w zakresie 0,005–0,103% w piaskowcu na głębokości 1802,2 m. Udział węglowodorów w bituminach jest niewysoki – wynosi od 14 do maksymalnie 48%. W składzie węglowodorów przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi, których ilość wynosi 3–15%. Bituminy występujące w utworach wizenu są syngenetyczne z osadem co sugeruje ich niewielka ilość w odniesieniu do zawartości węgla organicznego w tych utworach, jak również niski udział węglowodorów w bituminach. Natomiast duża ilość bituminów oznaczona w piaskowcu na głębokości 1802,2 m jest epigenetyczna z osadem. Wartość potencjału oksydacyjno--redukcyjnego wynosząca od 567 do 669 mV sugeruje warunki redukcyjne w czasie przemian diagenetycznych materii organicznej.

Zawartość węgla organicznego w utworach serpuchowu jest wysoka, ale zróżnicowana i zmienia się w przedziale 0,22-9,30%. Te klastyczne utwory w dolnej części profilu są "słabymi" skałami macierzystymi (0,5-1,0% wegla organicznego), natomiast w części górnej są skałami "bardzo dobrymi", gdyż ilość węgla organicznego w nich występująca wynosi powyżej 2%. Wysoka jest również zawartość bituminów (0,010-0,195%). Ilość składników labilnych jest najwyższa w dolnej części profilu (0,133-0,195%), zmniejsza się znacznie w części centralnej, a w górnej ponownie jest wyższa (tab. 19). Udział węglowodorów w bituminach jest bardzo zróżnicowany i waha się od 8 do 71%. W węglowodorach występuje przewaga weglowodorów nasyconych nad aromatycznymi. Składniki labilne mają cechy syngenetycznych z osadem. Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (599–621 mV) pozwala stwierdzić, że w czasie przemian diagenetycznych materii organicznej panowały warunki silnie redukcyjne.

Klastyczne utwory baszkiru zawierają ilość węgla organicznego, która waha się od 0,22 do 8,10% i jest rozmieszczona nierównomiernie. Wśród utworów baszkiru występują zarówno skały "biedne" o ilości węgla organicznego dochodzącej do 0,5%, "słabe" (0,5–1,0%), "dobre" (1,0– 2,0%), jak również punktowo "bardzo dobre" dla generowania węglowodorów o zawartości powyżej 2% (fig. 20). Z podwyższoną ilością węgla organicznego (6,30–8,10%) współwystępuje duża ilość bituminów (0,137–0,401%). W bituminach oznaczono niewielki udział węglowodorów (3-21%), a znaczny asfaltenów i żywic (79-97%). Duży udział weglowodorów wynoszący 48% charakteryzuje bituminy ze stropowej części baszkiru, które cechują się także wysokim udziałem węglowodorów nasyconych w stosunku do aromatycznych (43/5). W pozostałych przypadkach w składzie weglowodorów występuje zwiększona ilość jednej lub drugiej frakcji węglowodorowej (tab. 19). Bituminy występujące w stropowej części baszkiru są epigenetyczne z osadem, natomiast składniki labilne, obecne w jego niższej części, są syngenetyczne. Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (607-656 mV) pozwala wnioskować, że w czasie przemian diagenetycznych materii organicznej panowały warunki redukcyjne.

# ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ, JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Dystrybucja n-alkanów z wizenu wykazała, że w materii organicznej występują związki o krótkich i dłuższych łańcuchach węglowych. W większych ilościach są obecne związki o krótszych łańcuchach z maksimum n- $C_{19}$ . W dystrybucji tej w dużej ilości jest obecny także związek  $C_{20}$ pochodzący z rozkładu bakterii (fig. 28A) (Tissot, Welte, 1978) oraz związki zawierające 24 i 26 węgli w łańcuchu pochodzące z rozpadu kwasów tłuszczowych (Maliński, Witkowski, 1988). W wyższej części profilu zmniejsza się udział związków o długich łańcuchach węglowych, a zwiększa udział związków o krótkich łańcuchach zawierających od 18 do 21 węgli w łańcuchu, pochodzących z rozpadu alg i bakterii. W wyjściowej materii w podobnej ilości współwystępowały algi i bakterie, o czym świadczy przebieg krzywej dystrybucji (fig. 28B). Krzywa dystrybucji z górnych partii wizenu wykazuje duży udział związków zawierających 19 i 20 atomów węgla w łańcuchu. Większy jest też w tych utworach udział związków o dłuższych łańcuchach głównie związku n- $C_{25}$  pochodzącego z rozpadu materiału terygenicznego, a świadczącego o wysokim stopniu przeobrażenia (fig. 28C). Analiza węglowodorów izoprenoidowych wykazała, że w utworach wizenu stosunek pristanu do fitanu (Pr/Ph) jest zróżnicowany (tab. 20). W dolnych i górnych partiach ilość tych związków świadczy o utleniających warunkach środowiska, gdyż stosunek ich jest wyższy od jedności. Źródło znacznej ilości pristanu w materii organicznej może pochodzić z rozkładu zooplanktonu, a może być też związane z obecnością



Fig. 28. Dystrybucja n-alkanów w materii organicznej

Distribution of n-alkanes in organic matter

w osadzie tokoferoli, związków organicznych syntetyzowanych przez rośliny (Prahl i in., 1980). Możliwość pochodzenia pristanu z różnych źródeł utrudnia interpretacje warunków osadzania się pierwotnej materii organicznej. Środkowa część profilu wizenu mogła powstać w warunkach redukcyjnych, gdyż stosunek pristanu do fitanu jest niższy od jedności (tab. 20).

Wartość wskaźników CPI<sub>Tot</sub> (*Carbon Preferance Index*) równa jedności w dolnej i górnej części profilu wizenu świadczy, o tym, że materia organiczna jest przeobrażona. Natomiast w środkowej części profilu wartość wskaźnika CPI<sub>Tot</sub> ma wartość poniżej jedności, co świadczy o znacznej ilości materii pochodzącej z bakterii (tab. 20). Poniżej jedności wynoszą wartości wskaźników CPI<sub>17-23</sub> w niższych partiach utworów, wykazując na obecność bakterii w pierwotnej materii organicznej. Wartości wskaźników CPI<sub>Tot</sub> CPI<sub>17-23</sub> i CPI<sub>25-31</sub> wyliczano według wzorów zalecanych przez Kotarbę i in. (1994).

Dystrybucja n-alkanów wykazała, iż materia organiczna występująca w utworach serpuchowu w ich dolnej i górnej partii ma podobny skład. Oznaczone n-alkany są w podobnej ilości, maksima są słabo zaznaczone i wykazują niewielką przewagę związków n-C $_{21}$ lub n-C $_{17}$ łączonych z rozpadem alg (fig. 28D, H). W utworach z głębokości 1486,0 m współwystępują związki o krótkich łańcuchach weglowych zawierające 19, 18 lub 17 wegli w łańcuchu, a które są związane z materią organiczną typu sapropelowego, pochodzące z rozpadu alg i bakterii, także w dużej ilości jest obecny związek n-C29 łączony ze słabo przeobrażoną materią humusową (fig. 28E). W wyższych partiach serpuchowu dystrybucja n-alkanów ma regularny przebieg z maksymalną ilością związków o krótkich łańcuchach węglowych n-C<sub>20</sub> i n-C<sub>21</sub> lub n-C<sub>18</sub> i n-C<sub>19</sub> pochodzących z rozpadu alg i bakterii, przy czym bakterie były w tym przypadku w przewadze (fig. 28F, G).

Stosunek węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu (Pr/Ph) sugeruje, że warunki środowiska w basenie sedymentacyjnym były utleniające, jedynie w centralnej części utworów warunki sedymentacji były redukcyjne (tab. 20).

Wartości wskaźników CPI<sub>Tot</sub>, CPI<sub>17-23</sub> i CPI<sub>25-31</sub> są zróżnicowane (tab. 20). Mają wartości około jedności lub nieznacznie poniżej jedności, co świadczy o przeobrażeniu materii organicznej i wskazuje na duży udział bakterii w wyjściowej materii organicznej. Odmienne wartości wskaźników wykazują n-alkany pochodzące z głębokości 1486,0 m, CPI<sub>Tot</sub> tej próbki osiąga wartość 1,22, a CPI<sub>25-31</sub> wynosi 1,53, co sugeruje niski stopień przeobrażenia materii organicznej, i wskazuje na obecnośc szczególnie słabo przeobrażonej materii pochodzenia terygenicznego (tab. 20).

#### Tabela 20

### Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z utworów karbonu z profilu otworu Komarów IG 1

Geochemical data for the bitumens in the Carboniferous deposits from the Komarów IG 1 borehole

Stratygrafia	Głębokość pobrania próbki [m]	Lito logia	Pr/Ph	CPI <sub>Tot</sub>	CPI <sub>17–23</sub>	CPI <sub>25-31</sub>	n-C <sub>max</sub>
Cv	1802,2	PSC	1,82	1,00	0,98	1,11	C <sub>19</sub>
Cv	1679,4	PSC	0,49	0,96	0,93	0,93	C <sub>19</sub>
Cv	1624,5	MLC	1,67	1,00	1,03	0,96	C <sub>19</sub> ,C <sub>20</sub>
Cserp	1503,8	MLC	2,70	0,98	1,01	0,92	C <sub>21</sub>
Cserp	1486,0	MLC	2,00	1,22	1,09	1,53	C <sub>19</sub>
Cserp	1399,2	MLC	0,49	1,02	1,00	1,03	C <sub>20</sub>
Cserp	1217,3	MLC	1,15	1,03	0,97	1,11	C <sub>18</sub>
Cserp	1186,1	ILC	1,92	1,01	0,97	1,09	C <sub>17</sub>

Cv - karbon wizen, Cserp - karbon serpuchow. Pr/Ph - stosunek pristanu (Pr) do fitanu (Ph). CPI<sub>tot</sub> - wartość współczynnika CPI (Carbon Preference Index) dla n-alkanów od 17 do 31 węgli wg Kotarba i in. (1994). CPI<sub>17-23</sub> - wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 23 węgli wg Kotarba i in. (1994). CPI<sub>25-31</sub> - wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 25 do 31 węgli wg Kotarba i in. (1994). n-C<sub>max</sub> – n-alkan z maksymalną zawartością

Cv - Carboniferous Visean, Cn - Carboniferous Serpukhovian. CPI<sub>Tot</sub> - CPI coefficient value (Carbon Preference Index) for n-alkanes. CPI<sub>17-23</sub> - CPI coefficient value (Carbon Preference Index) for n-alkanes after Kotarba*et al.*(1994). CPI<sub>25-31</sub> - CPI coefficient value (Carbon Preference Index) for n-alkanes after Kotarba*et al.*(1994). n-C<sub>max</sub> - n-alkane maximum contents

$$CPI_{Tot} = \frac{(C_{17} + C_{19} + \dots + C_{27} + C_{29}) + (C_{19} + C_{21} + \dots + C_{29} + C_{31})}{2(C_{18} + C_{20} + \dots + C_{28} + C_{30})}$$

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

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

# Przemysław KARCZ

# CHARAKTERYSTYKA PIROLITYCZNA UTWORÓW KARBONU

### METODY BADAŃ

Standardowej analizie pirolitycznej poddano 21 próbek skał drobnoklastycznych, w zdecydowanej większości mułowców oraz jedną próbkę iłowca, które reprezentują karbon. Spośród tych 21 próbek, 11 zlokalizowanych w profilu w mniej więcej równych odstępach obejmuje baszkir i są to próbki z głębokości od 1086,0 do 1182,7 m, dość dobrze charakteryzujące pod względem cech pirolitycznych 128,0 m przebadanego interwału. Utwory serpuchowu są reprezentowane przez 9 próbek, z czego 8 (1213,5–1307,5 m) pochodzi z jego górnej części, gdzie odstępy między nimi są relatywnie równe, przyczyniając się tym samym do dobrego odzwierciedlenia charakterystyki

### Tabela 21

# Wyniki analizy materii organicznej metodą pirolityczną Rock Eval

			Głębokość	S1	S2	S3	T <sub>max</sub>	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC
Stra	tygrafia	Litologia	[m]	[mgHC/	g skały]	[mgCO <sub>2</sub> /g skały]	[°C]	[mgHC/g TOC]	[mgCO <sub>2</sub> /g TOC]	[mgHC/g Skały]	[9	% wag.	]	[%]
		mułowiec	1086,0	0,74	25,28	1,74	423	207	14	0,03	12,18	9,94	2,24	0,37
		mułowiec	1087,0	0,14	1,43	1,85	437	97	125	0,09	1,47	1,25	0,22	0,90
		mułowiec	1087,3	0,09	1,01	0,79	440	94	73	0,09	1,07	0,95	0,12	0,36
		mułowiec	1089,4	0,19	1,61	0,89	437	104	57	0,10	1,56	1,37	0,19	0,32
		mułowiec	1095,3	0,25	1,20	0,87	436	132	96	0,17	0,91	0,74	0,17	0,56
	baszkir	mułowiec	1099,0	0,15	0,50	0,49	443	113	111	0,23	0,45	0,34	0,11	0,26
		mułowiec	1142,0	0,11	1,17	0,28	443	108	26	0,09	1,08	0,96	0,12	0,22
		mułowiec	1159,0	0,08	0,83	0,29	444	82	28	0,09	1,02	0,91	0,10	0,27
		mułowiec	1167,0	0,07	1,92	0,22	443	101	12	0,04	1,89	1,72	0,18	0,10
Karbon		mułowiec	1172,5	0,12	0,87	0,24	447	82	23	0,12	1,07	0,97	0,10	0,21
		mułowiec	1182,7	0,18	2,32	0,22	446	146	14	0,07	1,59	1,37	0,22	0,18
		iłowiec	1213,5	0,10	0,32	0,08	439	162	39	0,23	0,20	0,16	0,04	2,07
		mułowiec	1236,0	0,14	1,32	0,33	446	127	31	0,10	1,04	0,90	0,14	0,45
		mułowiec	1255,0	0,04	0,20	0,21	458	86	90	0,16	0,23	0,20	0,03	5,97
		mułowiec	1262,2	0,19	1,47	0,73	441	134	67	0,11	1,09	0,93	0,16	0,47
	serpuchow	mułowiec	1285,0	0,11	1,22	0,49	445	109	44	0,08	1,12	0,99	0,13	0,31
		mułowiec	1287,0	0,44	10,59	0,67	439	317	20	0,04	3,34	2,40	0,94	1,50
		mułowiec	1297,6	0,42	1,88	0,40	439	377	81	0,18	0,50	0,29	0,20	0,81
		mułowiec	1307,5	1,07	8,59	0,58	438	263	18	0,11	3,27	2,45	0,82	1,06
		iłowiec	1467,0	0,20	2,05	0,44	467	222	48	0,09	0,92	0,72	0,20	0,70
	wizen	mułowiec	1611,0	0,10	0,30	0,28	446	156	147	0,24	0,19	0,15	0,05	8,19

Results of Rock Eval pyrolysis of organic matter

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 CO<sub>2</sub> pochodząca z destrukcji materii organicznej, T<sub>max</sub> – temperatura, w której występuje maksymalny kraking kerogenu i następuje maksimum generowania węglowodorów, HI – wskaźnik wodorowy (100 × S2 / TOC), OI – wskaźnik tlenowy (100 × S3 / TOC), PI – wskaźnik produktywności (S1 / (S1 + S2)), RC – zawartość węgla rezydualnego (S4CO<sub>2</sub> × 12 / 440) + (S4CO × 12 / 280), PC – zawartość węgla pirolitycznego [(S1 + S2) × 0,083 + (S3 × 12 / 440) + (S3CO + 0,5 S3'CO) × 12 / 280], TOC – całkowita zawartość węgla organicznego (PC + RC), MinC – całkowita zawartość węgla mineralnego [(S3' × 12 / 440) + (S3'CO / 2) × (12 / 280)] + [(S5 × 12 / 440)]

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 – content of CO<sub>2</sub> released from organic matter destruction,  $T_{max}$  – maximum cracking temperature of kerogen and maximum generation of hydrocarbon, HI – hydrogen index calculated from the formula as above, OI – oxygen index calculated from the formula as above, RC – residual organic carbon content calculated from the formula as above, PC – pyrolytic organic carbon content calculated from the formula as above, MinC – total organic carbon content calculated from the formula as above

pirolitycznej 122,5 m profilu. Ostatnią próbkę z tego interwału pobrano z głębokości 1467,0 m, około 160 m głębiej od ostatniej spośród wspomnianych powyżej. Reprezentuje ona dolny interwał serpuchowu, relatywnie blisko jego powierzchni spągowej. Wizen jest reprezentowany z kolei przez jedną próbkę pochodzącą z głębokości 1611,0 m. Próbka ta pochodzi z przystropowego interwału tej jednostki.

Na podstawie wyników pochodzących ze standardowej analizy pirolitycznej tzw. *Bulk Rock* (tab. 21), z profilu karbonu otworu Komarów IG 1wybrano zestaw 14 próbek, które poddano dalszym badaniom przy zastosowaniu metody pirolitycznej typu *Reservoir* (tab. 22). Próbki wybierano na podstawie kryterium co najmniej podwyższonych wartości parametrów S2 i TOC.

Wszystkie przebadane próbki pochodzą ze zbiorów Programu Bezpieczeństwo Energetyczne i są przechowywane w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie.

W celu oznaczenia zawartości węgla organicznego oraz jego pochodzenia i dojrzałości, wykonano standardową analizę pirolityczną przy użyciu aparatu Rock Eval 6 w wersji Turbo.

Badanie pirolityczne Rock Eval polega na termicznym rozkładzie rozdrobnionej próbki skały (35-100 mg)

w dwóch cyklach, kolejno pirolitycznym i oksydacyjnym. W pierwszym cyklu próbka trafia do pieca pirolitycznego, gdzie w atmosferze azotu jest podgrzewana do temperatury 650°C. W cyklu drugim próbka zostaje przełożona do pieca oksydacyjnego, gdzie w atmosferze tlenu jest podgrzewana do temperatury 850°C. Proces przyrostu temperatury jest sterowany programatorem, który zapewnia stały wzrost temperatury. Podczas cyklu pirolitycznego lotne węglowodory, obecne w skale, są uwalniane już w temperaturze do 350°C, a ich zawartość, mierzona przy pomocy płomieniowego detektora jonizacyjnego połączonego z elektrometrem, jest wyrażana na wykresie jako pik S1. W dalszej fazie tego cyklu termiczny rozkład próbki do temperatury 650°C powoduje pirolizę kerogenu, w trakcie której są uwalniane weglowodory oraz dwutlenek i tlenek wegla pochodzące z termicznego rozpadu makromolekuł oraz dwutlenek i tlenek węgla z rozkładu materii mineralnej. Wyniki te są przedstawiane odpowiednio jako piki S2 i S3. W cyklu oksydacyjnym wzrost temperatury do 850°C powoduje uwolnienie dwutlenku i tlenku węgla z rezydualnej i nieproduktywnej materii organicznej oraz materii mineralnej. Wyniki te są przedstawiane jako piki S4 i S5.

Otrzymane z analizy pirolitycznej wyniki zostają następnie przeliczone na zawartość organicznego węgla pro-

### Tabela 22

### Wyniki analizy pirolitycznej Rock Eval metodą Reservoir

Results of Rock Eval pyrolysis in Reservoir mode

Stratygrafia		Głębokość	S1r	S2a	S2b	KERO	TPIr	KERO	Light Oil	Heavy Oil
		[m]	[mgHC/g skały]					[%]		
Karbon	baszkir	1087,0	0,09	0,17	1,34	14,40	0,17	98,18	0,64	1,18
		1087,3	0,06	0,11	1,12	13,30	0,13	98,73	0,46	0,81
		1089,4	0,12	0,28	1,72	17,79	0,19	97,79	0,68	1,53
		1095,3	0,07	0,15	0,94	8,62	0,19	97,52	0,77	1,71
		1142,0	0,06	0,12	0,92	10,65	0,16	98,35	0,55	1,11
		1167,0	0,09	0,12	1,64	17,60	0,11	98,81	0,49	0,70
		1182,7	0,11	0,26	2,94	21,05	0,11	98,29	0,51	1,20
	serpuchow	1236,0	0,07	0,19	1,47	11,82	0,15	97,82	0,61	1,58
		1262,2	0,10	0,21	1,35	12,62	0,18	97,66	0,75	1,59
		1285,0	0,08	0,16	1,17	11,72	0,17	97,99	0,70	1,31
		1287,0	0,17	0,46	10,24	39,62	0,06	98,42	0,43	1,15
		1297,6	0,16	0,28	1,56	4,38	0,22	90,83	3,35	5,82
		1307,5	0,29	0,56	8,05	28,81	0,09	97,15	0,97	1,88
		1467,0	0,16	0,18	1,96	12,69	0,15	97,38	1,26	1,36

S1r – zawartość lekkich węglowodorów (C1–C15) uwolnionych w temperaturze 180°C, S2a – zawartość ciężkich węglowodorów (C15–C40) uwolnionych w zakresie temperatur od 180 do 350°C, S2b – zawartość składników węglowodorowych wytworzonych z krakingu żywic i asfaltenów w temperaturze powyżej 350°C, KERO – zawartość kerogenu (S2b + (RC / 0,09)), TPIr – indeks produktywności skały zbiornikowej (S1r + S2a / (S1r + S2a + S2b), KERO – procentowy udział kerogenu w próbce w odniesieniu do 100%, Light oil – procentowy udział lekkich węglowodorów w próbce w odniesieniu do 100%, Heavy oil – procentowy udział ciężkich węglowodorów w próbce w odniesieniu do 100%

S1r – content of light hydrocarbons (C1–C15) released during pyrolysis at 180°C, S2a – content of heavy hydrocarbons (C15–C40) released at temperature between 180 and 350°C, S2b – content of hydrocarbon constituents from the thermal cracking of resins and asphaltenes in temperature above 350°C, KERO – kerogen content calculated from the formula as above, TPIr – production index of reservoir rock calculated from the formula as above, KERO – percentage of kerogen in the sample with respect to 100%, Light oil – percentage of light hydrocarbons in the sample with respect to 100%, Heavy oil – percentage of heavy hydrocarbons in the sample with respect to 100%

duktywnego (PC), nieproduktywnego (RC) i całkowitego (TOC) oraz zawartość węgla mineralnego (MinC).

Poza oznaczeniem PC, RC i TOC analiza pirolityczna Rock Eval umożliwia oznaczenie innych omówionych poniżej parametrów pomocnych przy określaniu typu, stopnia dojrzałości i pochodzenia materii organicznej oraz jest pomocna przy analizie właściwości skał wykorzystywanych w poszukiwaniach złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Jednym z ważniejszych parametrów genetycznych oznaczanym podczas pirolizy jest wartość temperatury maksymalnej (T<sub>max</sub>) wyrażanej w °C, która odpowiada maksymalnemu uwalnianiu węglowodorów podczas termicznego rozkładu kerogenu i pozwala na oszacowanie stopnia dojrzałości kerogenu. Na podstawie temperatury maksymalnego uwalniania weglowodorów jest również możliwe określenie typu kerogenu. Ważnymi parametrami oznaczanymi w trakcie pirolizy są także indeks wodorowy (HI) wyrażony jako mg HC/g TOC oraz indeks tlenowy (OI) wyrażony jako mg CO<sub>2</sub>/g TOC, czyli ilość dwutlenku węgla generowanego z 1 grama TOC. Indeksy wodorowy i tlenowy określają genetyczny typ i pochodzenie kerogenu zawartego w skale.

Program pirolityczny Reservoir jest przeznaczony do rozpoznawania horyzontów litologicznych impregnowanych ropami lekkimi i ciężkimi, żywicami i asfaltenami. Horyzonty litologiczne mogą być reprezentowane przez próbki skalne pochodzące zarówno z klastycznych i węglanowych, jak i macierzystych poziomów zbiornikowych. W efekcie badania te dostarczają informacji geochemicznej o typie węglowodorowego medium złożowego impregnującego próbkę skalną. Badaniom mogą zostać poddane również próbki płynne np. ropa. Końcowym efektem tej części analizy pirolitycznej jest ilościowa informacja geochemiczna przedstawiająca zawartości wymienionych mediów złożowych oraz informacja jakościowa w zakresie gęstości ropy przedstawiana w skali API.

Metoda ta różni się od standardowego programu pirolitycznego przede wszystkim temperaturą początkową i końcową pirolizy oraz dostarczanymi parametrami pirolitycznymi. Początkowa i końcowa temperatura pirolizy przypada odpowiednio na 180 i 650°C, co prowadzi do uzyskania trzech pików pirolitycznych odzwierciedlających zawartość lekkich (S1r) i ciężkich (S2a) węglowodorów oraz żywic i asfaltenów (S2b). Analizie poddano naważkę do 50 mg dla próbek skalnych.

Wymienione piki są generowane kolejno przy temperaturach 180°C, 180–350°C oraz powyżej 350°C. Przebieg



Fig. 29. Zależność między wskaźnikiem wodorowym a temperaturą maksymalną

Relationship between the hydrogen index and maximum temperature in organic matter

cyklu oksydacyjnego jest taki sam, jak w przypadku standardowego programu pirolitycznego Bulk Rock.

Analizę pirolityczną wykonano w Pracowni Geochemicznej Programu Bezpieczeństwo Energetyczne w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie.

### WYNIKI STANDARDOWEJ ANALIZY PIROLITYCZNEJ ROCK EVAL

# Zawartość, typ genetyczny i dojrzałość materii organicznej

Badane próbki w większości (oprócz próbek z głębokości: 1086,0; 1287,0; 1297,6; 1307,5 i 1467,0 m) wykazują duże podobieństwo do siebie zarówno pod względem typu materii organicznej, jak i jej stopnia przeobrażenia termicznego (fig. 29). Potencjał węglowodorowy (HI) próbek z przedziału głębokości 1087,0–1285,0 m oraz 1611,0 m waha się w granicach od 82 do 162 mg HC/g TOC, a stopień dojrzałości termicznej materii organicznej wyrażonej za pomocą parametru  $T_{max}$  mieści się w granicach 436–458°C. Zawartości TOC będące miarą zasobności skały w materię organiczną wynoszą od 0,19 do 1,89% wagowe-

go, a wielkość potencjału generacyjnego, wyrażonego za pomocą parametru S2, mieści się w przedziale 0,20–2,32 mg HC/g skały. Główny udział w zawartości TOC stanowi nieproduktywny rezydualny węgiel organiczny (RC), co w powiązaniu z wartościami parametrów  $T_{max}$  i HI oraz TOC i S2 pozwala stwierdzić, że w tej grupie przebadanych próbek znajdują się skały pozbawione macierzystości dla generacji węglowodorów (próbki z głębokości: 1099,0; 1213,5; 1255,0; 1611,0 m), słabe skały macierzyste (próbki z głębokości: 1087,0; 1087,3; 1089,4; 1095,3; 1142,0; 1159,0; 1172,5; 1236,0; 1262,2; 1285,0 m) oraz skały macierzyste o średnim potencjale (próbki z głębokości: 1167,0; 1182,7 m), które charakteryzują się średnimi wartościami parametru S2 wynoszącymi odpowiednio 1,92 i 2,32 mg HC/g skały. Stopień przeobrażeń termicznych ww. próbek wskazuje, że znajdują się one w głównej fazie generowania węglowodorów ciekłych; górnej i środkowej części okna ropnego i nie zrealizowały jeszcze w pełni swojego pierwotnego poten-



Fig. 30. Krzywe geochemiczne metody pirolitycznej Reservoir

Geochemical logs directly given by the Reservoir pyrolytic method



cjału generacyjnego. Materia organiczna występująca w tej grupie próbek jest mieszaniną mniej i bardziej zdegradowanego kerogenu typu III. Przebadane próbki zawierają od 0,10 do 8,19% węgla mineralnego, związanego w minerałach węglanowych, których dominujący udział stanowi syderyt (próbki z głębokości: 1087,0–1159,0 m; 1172,5 m; 1236,0 m; 1262,2 m; 1285,0 m) i kalcyt (próbki z głębokości: 1213,5 m; 1255,0 m; 1611,0 m). Takie zawartości węgla mineralnego wskazują na udział 1,68–7,20% syderytu oraz 16,56–65,52% kalcytu w ogólnej masie skały.

Kolejna grupa zanalizowanych próbek cechuje się zdecydowanie wyższym potencjałem węglowodorowym (HI) mieszczącym się w przedziale 207-377 mg HC/g TOC (próbki z głębokości: 1086,0; 1287,0; 1297,6; 1307,5 i 1467,0 m). Wśród próbek znajduje się jedna niedojrzała z głębokości 1086,0 m, która nie osiągnęła niskotemperaturowych przemian termokatalitycznych okna ropnego, a wyznaczona dla niej T<sub>max</sub> wynosi 423°C. Próbka ta ma jednak bardzo wysoką zawartość węgla organicznego TOC wynoszącą 12,18% wagowego oraz bardzo wysoką wartością potencjału generacyjnego S2 wynoszącą 25,28 mg HC/g skały. Dlatego też należy uznać ją za bardzo dobrą potencjalną skałę macierzysta. Pozostałe próbki z tej grupy cechują się dojrzałością termiczną nisko- i wysokotemperaturowych przemian termokatalitycznych okien ropnego i gazowego, odpowiednio próbki z głębokości: 1287,0; 1297,6; 1307,5 m oraz 1467,0 m, których T<sub>max</sub> mieści się w granicach 438-439°C oraz 467°C. Próbki z głębokości 1297,6 oraz 1467,0 m mają relatywnie wysoki potencjał węglowodorowy HI (377 i 222 mg HC/g TOC), dość niską zawartość TOC (0,50 i 0,92% wag.) oraz niską i średnią wartość S2 (1,88 i 2,05 mg HC/g skały). W powiązaniu z wartościami parametru S1, pozwala to na zaklasyfikowanie ich jako skał macierzystych o słabym potencjale dla generowania węglowodorów. Próbki z głębokości 1287,0 oraz 1307,5 m mają wysokie wartości S2 i TOC, odpowiednio 10,59 i 8,59 mg HC/g skały oraz 3,34 i 3,27% wagowego, co w powiązaniu z ich stopniem dojrzałości termicznej oraz wartościami potencjału genetycznego (S1+S2) pozwala na ich zaklasyfikowanie jako bardzo dobrych skał macierzystych dla generowania węglowodorów. Materia organiczna występująca w tej grupie próbek jest zdominowana przez ropotwórczy i gazotwórczy kerogen typu II i III. Próbki zawierają od 0,37 do 1,50% wegla mineralnego związanego w minerałach weglanowych, których dominujący udział stanowi syderyt (próbka z głębokości 1086,0 m), kalcyt (próbki z głębokości 1287,0–1297,6 m) i dolomit (próbka z głębokości 1467,0 m). Takie zawartości wegla mineralnego wskazują na udział 2,96% syderytu, 6,48-12,00% kalcytu oraz 5,60% dolomitu w ogólnej masie skały.

Fig. 31. Krzywe pirolityczne metody Reservoir odzwierciedlające poziomy zdominowane przez kerogen

Pyrolysis curves of the Reservoir method reflecting kerogen-rich levels (source rocks)

# WYNIKI ANALIZY PIROLITYCZNEJ ROCK EVAL Z ZASTOSOWANIEM METODY PIROLITYCZNEJ RESERVOIR

W przebadanych próbkach zawartości ropy lekkiej, ciężkiej, żywic z asfaltenami oraz kerogenu, wyrażone za pomocą parametrów S1r, S2a, S2b oraz KERO, mieszczą się w zakresach wartości, odpowiednio 0,06–0,29; 0,11– 0,56; 0,92–10,24 oraz 4,38–39,62 mg HC/g skały. Zawartości kerogenu, ropy lekkiej i ciężkiej w przeliczeniu na 100% wynoszą, odpowiednio: 90,83–98,81; 0,43–3,35% i 0,70– 5,82%. Powyższe wyniki sugerują, występowanie ropy lekkiej, ciężkiej oraz żywic z asfaltenami w zakresach wartości niskich i bardzo niskich. Z kolei zawartość kerogenu w próbkach jest bardzo wysoka. Na podstawie powyższych wyników należy wnioskować, iż przebadane poziomy baszkiru i serpuchowu w otworze Komarów IG 1 są poziomami zdominowanymi prawie wyłącznie przez kerogen i cechują się brakiem występowania horyzontów nieprzepuszczalnych, powstałych w wyniku nasycenia ciężką ropą, żywicami i asfaltenami, mogącymi stanowić bariery dla migracji węglowodorów. Zestawienie krzywych geochemicznych wraz z wartościami indeksu produktywności mniejszymi od wartości 0,4 (fig. 30) oraz krzywych pirolitycznych o niskich pikach S1r i S2a oraz wysokich pikach S2b (fig. 31) jednoznacznie potwierdza występowanie poziomów litologicznych zdominowanych wyłącznie przez kerogen.

## Kazimierz SIECIARZ

# **OBJAWY WĘGLOWODORÓW**

W trakcie pogłębiania otworu w przedziale 1310,6– 1316,1 m stwierdzono na rdzeniach pęcherzyki gazu. W interwałach, tj.: 1486,8–1487,8 m; 1611,1–1615,5 m; 1746,9– 1754,6; 1795,8–1822,4 m stwierdzono w rdzeniach na powierzchniach spękań lub w żyłkach kalcytowych słabe ślady ropy, natomiast rdzeń z interwału 2127,0–2132,3 m był przepojony ropą (fig. 3).

# WYNIKI BADAŃ TEKTONICZNYCH, HISTORII TERMICZNEJ I WARUNKÓW POGRZEBANIA

**Ireneusz DYRKA** 

# ANALIZA TEMPA DEPOZYCJI ORAZ MODELOWANIE HISTORII TERMICZNEJ I WARUNKÓW POGRZEBANIA

### METODY BADAŃ

Dla profilu otworu wiertniczego Komarów IG 1 przeprowadzono analizę tempa depozycji osadów oraz modelowania historii termicznej i warunków pogrzebania. Modelowania w wariancie jednowymiarowym (1D) wykonano za pomocą programu PetroMod 1-D firmy Schlumberger. Modelowania wykonano na podstawie takich danych wejściowych jak: stratygrafia, litologia, miąższość jednostek wydzielonych w profilu oraz parametry petrofizyczne skał. Każdej jednostce stratygraficznej przypisano wiek liczbowy na podstawie danych w opracowaniu Gradsteina i in. (2012). Modelowania przeprowadzono metoda wprost (ang. forward modelling) tj. zakładano stan wyjściowy systemu oraz określony proces, a następnie wyliczano jego skutek dla współczesnego rozkładu stopnia dojrzałości termicznej materii organicznej w profilu otworu. W przypadku niezgodności między dojrzałością obliczoną a pomierzoną w profilu otworu procedura była powtarzana aż do optymalnej kalibracji modelu. Dojrzałość termiczną materii organicznej obliczono za pomocą algorytmu opracowanego przez Sweeneya i Burnhama (1990). W rekonstrukcji historii pogrążania zastosowano poprawkę na dekompakcję. W procedurze dekompakcji uwzględniono takie parametry petrofizyczne skał jak: współczynniki kompakcji i porowatości pierwotne utworów. Parametry te były przyjmowane dla poszczególnych typów litologicznych z biblioteki programu. W procedurze odtwarzania historii termicznej i warunków pogrzebania rekonstruowano miąższości zerodowanych osadów. Dotyczyło to zwłaszcza erozji utworów górnego dewonu oraz karbonu (pensylwanu). Miąższości zerodowanych utworów były określone na podstawie ekstrapolacji miąższości z obszarów o pełniej zachowanych profilach oraz przez kalibrację profili dojrzałości termicznej pomierzonej i obliczonej. Kalibrację modeli historii termicznej przeprowadzono przede wszystkim na podstawie średniej wartości refleksyjności witrynitu i macerałów witrynitopodobnych określonych w próbkach z utworów od dewonu do karbonu na podstawie wyników badań Grotek (2014, ten tom). W modelowaniach uwzględniono dane charakteryzujące współczesny reżim cieplny (Plewa, 1994; Karwasiecka, Bruszewska, 1997; Szewczyk, Gientka, 2009) tj. pomiary temperatury w otworach i przewodności cieplne szkieletu ziarnowego. Ponadto, w modelowaniach uwzględniono zmiany średniej temperatury powierzchniowej w historii geologicznej basenu (Wygrala, 1989), której wartości znajdowały się w bibliotece programu.

# ANALIZA TEMPA DEPOZYCJI

Otwór Komarów IG 1 jest zlokalizowany w południowo-wschodniej części basenu lubelskiego, w obrębie kratonu wschodnioeuropejskiego. Na tym obszarze wyniki badań analizy tempa depozycji materiału osadowego oraz modelowania historii termicznej i warunków pogrzebania znajdują się w pracach m.in.: Maćkowskiego (1997), Burzewskiego i in. (1998), Narkiewicza i in. (1998), Poprawy i Pacześnej (2002), Botora i in. (2002), Karnkowskiego (2003), Poprawy i Żywieckiego (2005), Poprawy (2008a, b). Najstarszymi utworami w profilu otworu Komarów IG 1 są piaskowce i mułowce dolnego dewonu (ems). Tempo depozycji tych utworów oraz utworów klastyczno-węglanowych dewonu środkowego wynosiło około 20–25 m/ mln lat (fig. 32). Dewon późny charakteryzował się raptownym przyspieszeniem tempa subsydencji we franie, a tempo depozycji wynosiło około 50–60 m/mln lat i było związane z transtensyjną aktywnością tektoniczną (Narkiewicz i in., 1998). Po gwałtownym przyspieszeniu, tempo depo-



### Fig. 32. Tempo depozycji osadów dla profilu otworu Komarów IG 1

Sediment deposition rate in the Komarów IG 1 borehole

zycji uległo zmniejszeniu w famenie. Z początkiem karbonu nastąpiło zatrzymanie sedymentacji osadów, które, związane z górotwórczą fazą bretońską, doprowadziło do wypiętrzenia, a następnie erozji utworów famenu.

Kolejny etap sedymentacji utworów klastyczno-węglanowych rozpoczął się w późnym wizenie z tempem depozycji około 40 m/mln lat. Wraz z początkiem serpuchowu sedymentacja osadów wzrosła gwałtownie i wynosiła około 90–100 m/mln lat. Szybkie tempo depozycji materiału również wiązano z transtensyjną aktywnością tektoniczną (Narkiewicz i in., 1998). W baszkirze tempo depozycji spadło prawie o połowę i wynosiło około 50 m/mln lat. Z końcem pensylwanu rozpoczął się okres wypiętrzania, erozji, a następnie przerwy w sedymentacji, która według Poprawy (2012) była związana z deformacjami kompresyjnymi i zakończyła się w późnej jurze.



Fig. 33. Kalibracja modelu historii termicznej pomiarami dojrzałości termicznej dla profilu otworu Komarów IG 1

Calibration of the thermal history model with thermal maturity measurements for the Komarów IG 1 borehole

W profilu otworu Komarów IG 1, na częściowo zerodowanych utworach późnego pensylwanu, zalegają w przewadze klastyczne utwory jury górnej (oksfordu i kimerydu). Średnie tempo depozycji tych osadów było niewielkie i wynosiło 10–20 m/mln lat. Tempo sedymentacji zależało od fazy ekstensyjnej, która miała miejsce w basenie polskim (Dadlez i in., 1995), obejmującym od oksfordu również rejon otworu Komarów IG 1. W profilu występuje hiatus obejmujący tyton–alb dolny.

Z początkiem późnego albu rozpoczęła się kolejna faza aktywności tektonicznej, która trwała aż do wczesnego paleogenu. W albie i cenomanie tempo depozycji utworów węglanowych było niewielkie i wynosiło zaledwie 2–5 m/mln lat. Od turonu do mastrychtu tempo depozycji sukcesywnie wzrastało. W turonie i santonie wynosiło ono około 10–60 m/mln lat, a w mastrychcie już około 90–110 m/mln lat.

# MODELOWANIE HISTORII TERMICZNEJ I WARUNKÓW POGRZEBANIA

Dla profilu utworów z otworu Komarów IG 1 wykonano jednowymiarowe modelowania i rekonstrukcję historii termicznej oraz warunków pogrzebania. Podstawowym celem analizy było odtworzenie warunków paleotermicznych oraz stopnia pogrzebania skał w basenie. Do kalibracji modelu wykorzystano wyniki 21 pomiarów dojrzałości termicznej (fig. 33) wykonanych na próbkach skał pochodzących z profilu otworu wg Grotek (2014, ten tom). Pomiary obejmują interwał od dolnego dewonu po pensylwan i są dość równomiernie rozmieszczone w tej części profilu otworu. Niestety pewnym ograniczeniem wiarygodności modelowań dojrzałości termicznej (fig. 34) jest brak pomiarów dla utworów mezozoicznych leżących powyżej powierzchni erozyjnej występującej w stropie karbonu. Zróżnicowana jakość kalibracji powoduje, że model historii termicznej nie jest jednoznaczny i są możliwe alternatywne rekonstrukcje.

Gęstość współczesnego strumienia cieplnego dla otworu Komarów IG 1 obliczono na podstawie wartości temperatur odczytanych z map współczesnych temperatur na powierzchniach ścięć poziomych (Karwasiecka, Bruszewska, 1997; Szewczyk, Gientka, 2009). Jako że nie dysponowano pomiarami laboratoryjnymi przewodnictwa cieplnego skał z profilu analizowanego otworu, to wartości dla wydzielonych typów litologicznych przyjęto z biblioteki programu. Obliczony współczesny strumień cieplny wynosi 38 mW/m<sup>2</sup>.

Miąższości erozyjnie usuniętych utworów górnego dewonu (famenu) oszacowano na 150 m, a utworów pensylwanu na 600 m, na podstawie ekstrapolacji z obszarów o pełniej zachowanych profilach oraz poprzez kalibrację profili dojrzałości termicznej pomierzonej i obliczonej. Do odtworzenia paleomiąższości wykorzystano prace Marka i Pajchlowej (1997), Narkiewicza i in. (1998) i Waksmundzkiej (2010c). Wielkość erozji innych utworów była nieznaczna i nie miała wpływu na jakość modelu.

Profil otworu Komarów IG 1 charakteryzuje obecność kilku faz zwiększonego pogrzebania związanego z szyb-kim tempem depozycji osadów. Po okresach szybkiego



Fig. 34. Historia pogrzebania utworów w profilu otworu Komarów IG 1

Burial history for the Komarów IG 1 borehole

wzrostu pogrzebania bezpośrednio miały miejsce okresy erozji lub braku sedymentacji osadów. Pierwszym okresem wzmożonej depozycji był dewon, którego osady osiągneły miąższość około 800 m. Z końcem dewonu nastąpił okres wypiętrzania i erozji związany z faza bretońską, który doprowadził do usunięcia około 150 m utworów famenu. Następnie w późnym wizenie nastąpiła kolejna faza szybkiego pogrzebania, która trwała niemalże do końca karbonu. Pokrywa osadowa w tym czasie osiągnęła miąższość 2100 m. Z końcem karbonu i początkiem permu nastąpiła faza wypiętrzania i erozji o znaczących rozmiarach. Zerodowanych zostało około 600 m utworów baszkiru i moskowu. Od wczesnego permu do późnej jury brak było sedymentacji osadów. W mezozoiku stwierdzono dwie fazy wzmożonego pogrzebania obejmujące późną jurę, po której we wczesnej kredzie nastapił okres stagnacji oraz późna kredę, kiedy to została osiągnięta maksymalna głębokość pogrzebania wynosząca około 2500 m i utrzymująca się do dziś. W kenozoiku występuje okres braku sedymentacji osadów.

Wykonane różne warianty modelowań historii termicznej potwierdziły założenia Poprawy (2008b), że aby uzyskać odpowiednią najbardziej prawdopodobną kalibrację modelu, należy założyć stały w czasie strumień cieplny oraz dodatkową dostawę energii cieplnej do kompleksu utworów górnokredowych w okresie ich depozycji i/lub paleocenie. Dodatkowa energia cieplna w tym wypadku powinna wynosić 450 µW/m<sup>3</sup>. Jako potencjalny mechanizm dostarczania energii cieplnej do kompleksu utworów górnokredowych można wskazać migrację w obrębie tych utworów gorących roztworów (Poprawa, Żywiecki, 2005; Poprawa, 2008b). Takie założenia pozwalają na przyjęcie erozji utworów westfalu o miąższości około 600 m, co jest wartością zbliżoną do zachowanych miąższości utworów tego wieku w innych profilach w basenie lubelskim. Założona erozja utworów dewonu górnego rzędu 150 m nie miała znaczącego wpływu na kalibrację modelu.

Należy podkreślić, że opisany powyżej model nie jest jednoznaczny, a kalibracji modelu możemy dokonać w różnych innych wariantach przedstawionych m.in. w pracy Poprawy (2008b) lub Kosakowskiego i in. (2005). Pozostałe warianty są jednak mniej prawdopodobne.

# Sylwia KIJEWSKA, Katarzyna SOBIEŃ

# INTERPRETACJA TEKTONICZNA PROFILU SEJSMICZNEGO 10-5-90K W REJONIE OTWORU WIERTNICZEGO KOMARÓW IG 1

W pobliżu otworu Komarów IG 1 odwiercono w latach 60. i 70. XX w. kilkanaście otworów poszukiwawczych sięgających do utworów dewonu. W promieniu około 10 km pomierzono kilkanaście linii sejsmicznych 2D, a w 1999 roku zrealizowano zdjęcie sejsmiczne 3D Komarów–Zubowice. W najbliższym sąsiedztwie otworu Komarów IG 1 wytypowano i poddano interpretacji profil sejsmiczny 10-5-90K (fig. 1, 35) wykonany przez Geofizykę Kraków w 1990 roku. W celu dowiązania granic sejsmicznych do profilu otworu wykorzystano prędkości średnie. Nieprzewierconą część profilu Komarów IG 1 dowiązano do kompletnego profilu stratygraficznego otworu Terebin IG 5, który osiągnął utwory ediakaru.

Analizowana linia sejsmiczna jest dobrej jakości. Osłabienie sygnału wystąpiło przede wszystkim w skrajnych odcinkach profilu, spowodowane przez warunki brzegowe,



Fig. 35. Zinterpretowany fragment profilu sejsmicznego 10-5-90K

Part of interpreted seismic profile 10-5-90K

a częściowo przez obecność strefy uskokowej Izbica–Zamość. Skorelowano główne granice stratygraficzne oznaczające strop: ediakaru, kambru, syluru wraz z ordowikiem, dewonu dolnego, środkowego i górnego, karbonu (powierzchnia niezgodności) oraz jury.

Wstępna ocena danych sejsmicznych ukazuje znaczną komplikację strukturalną obszaru. Brak w okolicy otworów nawiercających dolny paleozoik, nie pozwala na pewną interpretację struktur poddewońskich, dlatego głębsze horyzonty wyznaczono w dowiązaniu do profilu otworu Terebin IG 5. Stosunkowo dobrze zaznaczają się granice związane ze stropem kambru i ediakaru. Wyznaczenie stropu syluru jest natomiast hipotetyczne z powodu braku wyraźnej różnicy impedancji akustycznej między nim a dewonem. Widoczne jest natomiast wyraźne zapadanie w kierunku południowo-zachodnim warstw syluru i starszych przy jednoczesnym wzroście miąższości utworów dolnego dewonu. Jakość danych nie pozwala jednak na jednoznaczne stwierdzenie występowania nieciągłości tektonicznych w obrębie dolnego paleozoiku i ediakaru, dlatego też na analizowanym profilu zaznaczono tylko hipotetyczną obecność i przebieg uskoku (linia żółta przerywana) (fig. 35).

Otwór wiertniczy Komarów IG 1 jest zlokalizowany w południowo-wschodniej części rowu lubelskiego (Żelichowski, 1972; Narkiewicz, Dadlez, 2008), interpretowanej jako półrów tektoniczny, wobec braku kontynuacji północno-wschodniej granicy uskokowej (struktury Kocka) w tej części Lubelszczyzny (Narkiewicz i in., 2007). W 1967 roku otwór Komarów IG 1 nawiercił w utworach dewonu środkowego złoże gazu ziemnego w obrębie pułapki o charakterze antykliny rozciągającej się zgodnie z przebiegiem uskoku Izbica–Zamość–Ugniew (Helcel-Weil, Dzięgielowski, 2003; Helcel-Weil i in., 2007).

Pod koniec westfalu (według podziału globalnego w górnym moskowie) basen lubelski uległ inwersji tektonicznej wraz z całym przedpolem waryscyjskim (Narkiewicz i in., 2007), czemu towarzyszyło powstanie szeregu uskoków odwróconych (Krzywiec, 2007) zapadających na południowy zachód, z których większość jest zakorzeniona w utworach dolnego dewonu. Na profilu sejsmicznym, w jego skrajnej południowo-zachodniej części (linia czerwona), dobrze jest widoczny uskok normalny Izbica-Zamość-Ugniew zapadający na północny wschód, stanowiący granicę rowu lubelskiego (Żelichowski, 1972; Narkiewicz, 2003). Dochodzi on do powierzchni niezgodności, która jest skutkiem okresu niedepozycji i erozji pokarbońskiej. Głębokie zakorzenienie tego uskoku rozpoznano głębokimi badaniami sejsmicznymi (Malinowski i in., 2013). Ze względu na słabą jakość obrazu nie można wykluczyć, że uskok ten wchodzi w skład szerszej strefy dyslokacyjnej. Na południowy zachód od opisywanego uskoku, bezpośrednio pod jurą, występują skały dolnodewońskie nawiercone m.in. w otworze Ruszów IG 1 (Niemczycka, red., 1980) i przypuszczalnie starsze skały leżące na obszarze elewacji radomsko-kraśnickiej (Żelichowski, 1972; Narkiewicz i Dadlez, 2008). Charakteryzują się one nieregularnym zapisem sejsmicznym związanym ze znacznym stopniem deformacji uskokowych i spękaniami tektonicznymi.

Na widoczne w pobliżu otworu Komarów IG 1 zaburzenia w układzie warstw w przystropowej części karbonu miała wpływ prawdopodobnie kompresja waryscyjska, której wpływ systematycznie wygasa w kierunku północno-wschodnim. Bezpośrednio na utworach karbonu zalega kompleks jurajsko-kredowy, który zapada monoklinalnie w kierunku południowo-zachodnim. Na analizowanym profilu sejsmicznym nie obserwuje się obecności nieciągłości tektonicznych w utworach mezozoiku, nie zaznacza się również reaktywacja wcześniej powstałych struktur, jednak tego typu struktury obserwowano w tej części Lubelszczyzny (Krzywiec, 2007, patrz: fig. 7).

Zdeponowany bezpośrednio na karbonie kompleks osadów jurajskich wyklinowuje się w kierunku północnowschodnim, ale można go obserwować jeszcze w profilu otworu Terebin IG 5. Ze względu na brak większej liczby otworów oraz ograniczenia w rozdzielczości metody sejsmicznej, nie można wykluczyć, że między tymi otworami pokrywa utworów jurajskich nie jest ciągła.