WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ I WĘGLOWODORÓW

Izabella GROTEK

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

ZAKRES I METODY BADAŃ

Charakterystykę petrologiczną oraz dojrzałość termiczną materii organicznej rozproszonej w profilu utworów kambru–syluru z otworów wiertniczych Narol IG 1 oraz Narol PIG 2 przeprowadzono na podstawie analizy 41 próbek pobranych z interwału głęb. 2081,0–3630,8 m.

Podstawę analityczną pracy stanowią badania mikroskopowe wykonane w świetle odbitym białym oraz w świetle ultrafioletowym, umożliwiającym identyfikację, często nierozróżnialnych w świetle białym, składników maceralnych grupy liptynitu, a także impregnacji bitumicznych.

Analizy przeprowadzono na mikroskopie polaryzacyjnym Axioskop firmy Zeiss, wyposażonym w przystawkę mikrofotometryczną umożliwiającą pomiar zdolności refleksyjnej materii organicznej.

Pomiary wykonano w imersji na polerowanych płytkach skał osadowych zawierających materiał witrynitopodobny o cechach optycznych witrynitu (stałe bituminy/ bitumin, zooklasty). Składniki te charakteryzują się liniowym 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 (Jackob, 1972).

W składzie materii mineralnej wydzielono dodatkowo mineralizację siarczkową (piryt) oraz uwzględniono obecność asocjacji organiczno-mineralnej typu bitumicznego (AOM) zbudowanej z drobnych homogenicznych ziaren bituminu przemieszanych z materiałem ilastym.

Badania wykonano przy użyciu: wzorców ze szkła optycznego o określonej, stałej refleksyjności: 0,4958 i 0,9207%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; blendy pomiarowej o wielkości 0,16 mm; olejku imersyjnego o $n_p = 1,515$ w temp. 20–25°C.

Analizę ilościową przeprowadzono metodą planimetrowania powierzchni preparatów, przy skoku mikrośruby = 0,2 mm.

Przy opisie składników petrograficznych stosowano nomenklaturę i klasyfikację przyjętą przez Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (ICCP, 1994). Uzyskane wyniki zamieszczono w tabelach 9 i 10.

WYNIKI ANALIZY MIKROSKOPOWEJ

Otwór wiertniczy Narol IG 1

Charakterystyka petrograficzna

Kambr. Utwory mułowcowe furongu (kambru górnego) przebadano w czterech próbkach z interwału głęb. 3275,0–3404,0 m. Zawierają one zmienną ilość materii organicznej – od 0,10 do 1,20% planimetrowanej powierzchni próbki – przy czym obserwuje się spadek jej zawartości w kierunku spągu nawierconych utworów kambru (tab. 9).

Bardzo licznie występuje asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego, a dominującym składnikiem organicznym jest materiał witrynitopodobny, reprezentowany przez stałe bituminy (bitumin), których głównym źródłem najprawdopodobniej są lipidy i bakterie siarkowe oraz trylobity, a najczęściej ich zwitrynityzowane fragmenty uznawane za najstarsze zooklasty (fig. 32A).

Ordowik. Przeanalizowany w dziewięciu próbkach kompleks utworów ilastych i węglanowych ordowiku (tremadok–hirnant), z głęb. 3060,0–3269,1 m zawiera zmienną ilość materii organicznej (0,30–2,50%) (tab. 9). Najuboższe w nią (0,30%) są spągowe partie utworów ilasto-węglanowych tremadoku (głęb. 3239,7–3269,1 m) oraz utwory katu (głęb. 3077,6 m), natomiast najbogatsze (2,50%) są ilaste utwory tremadoku z głęb. 3232,0 m.

Tabela 9

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach kambru–syluru z otworu wiertniczego Narol IG 1

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Cambrian–Silurian deposits from Narol IG 1 borehole

Głębokość Depth	Stratygrafia Stratigraphy	wtp/zookl	∑МО	R _o	Zakres pomiarów Reflectivity index	Liczba pomiarów Counts
[m]						
2081,0	Sp	0,60	0,60	1,70	1,48–1,85	30
2174,0	Sld	0,50	0,50	1,60	1,50–1,82	23
2226,0	Sld	0,40	0,40	1,75	1,62–1,94	20
2291,6	Sld	0,50	0,50	1,65	1,60–1,79	22
2298,0	Sld	0,60	0,60	1,70	1,57–1,83	32
2362,0	Sld	0,80	0,80	1,75	1,62–1,94	49
2533,0	Sld	0,40	0,40	1,78	1,66–1,93	35
2601,0	Sld	0,60	0,60	1,75	1,62–1,90	34
2663,0	Sld	0,60	0,60	1,73	1,63–1,84	23
2738,0	Sld	0,50	0,50	1,70	1,53–1,89	20
2807,0	Sld	0,80	0,80	1,85	1,74–2,00	39
2852,0	Sld	1,20	1,20	1,92	1,80–2,25	54
2878,0	Sld	1,00	1,00	1,82	1,75–2,15	36
2986,0	Sw	2,80	2,80	1,90	1,80–2,20	42
3060,0	Ohir	1,00	1,00	1,90	1,76–2,24	55
3077,6	Okat	0,30	0,30	1,93	1,78–2,23	33
3114,8	Okat	0,50	0,50	1,92	1,75–2,20	13
3154,8	Os	1,10	1,10	2,10	1,82–2,38	50
3204,2	Odar	1,30	1,30	2,03	1,82–2,38	51
3219,3	Ot	0,40	0,40	1,93	1,70–2,20	23
3232,0	Ot	2,50	2,50	1,87	1,72–2,15	64
3239,7	Ot	0,30	0,30	2,23	2,00-2,35	25
3269,1	Ot	0,30	0,30	2,50	2,10-2,70	61
3275,0	€₃	1,20	1,20	1,87	1,72–2,48	45
3299,0	€ ₃	0,80	0,80	1,90	1,74–2,43	44
3344,0	€₃	0,70	0,70	1,90	1,76–2,53	28
3404,0	€₃	0,10	0,10	2,10	2,00-2,45	3

Stratygrafia: Sp – sylur (przydol), Sld – sylur (ludlow), Sw – sylur (wenlok), Ohir – ordowik (hirnant), Okat – ordowik (kat), Os – ordowik (sandb), Odar – ordowik (darriwil), Ot – ordowik (tremadok), \mathcal{E}_3 – furong (kambr górny); wtp/zookl – materiał witrynitopodobny/ zooklasty; MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetrowania

Stratigraphy: Sp – Silurian (Pridoli), Sld – Silurian (Ludlow), Sw – Silurian (Wenlock), Ohir – Ordovician (Hirnantian), Okat – Ordovician (Katian), Os – Ordovician (Sandbian), Odar – Ordovician (Darriwilian), Ot – Ordovician (Tremadocian), \mathcal{C}_3 – Furongian (Upper Cambrian); wtp/zookl – vitrinite-like matter/zooclasts; MO – organic matter content determined by a planimetric method







AOM – asocjacja organiczno-mineralna. A – furong (kambr górny); głęb. 3299,0 m; światło białe, imersja. B – ordowik (tremadok); głęb. 3232,0 m; światło białe, imersja. C – ordowik (darriwil); głęb. 3204,2 m; światło białe, imersja. D – ordowik (sandb); głęb. 3154,8 m; światło białe, imersja. E – sylur (ludlow); głęb. 2878,0 m; światło białe, imersja. F – sylur (ludlow); głęb. 2226,0 m; światło białe, imersja

Organic matter in the Cambrian-Silurian deposits in Narol IG 1 borehole

AOM – organic-mineral association. A – Furongian (Upper Cambrian); depth 3299.0 m; white light, immersion. B – Ordovician (Tremadocian); depth 3232.0 m; white light, immersion. C – Ordovician (Darriwilian); depth 3204.2 m; white light, immersion. D – Ordovician (Sandbian); depth 3154.8 m; white light, immersion. E – Silurian (Ludlow); depth 2878.0 m; white light, immersion. F – Silurian (Ludlow); depth 2226.0 m; white light, immersion.

Materiał organiczny jest reprezentowany przez zooklasty (głównie graptolity) o wielkości rzędu 10–250 µm oraz nieidentyfikowalne, witrynitopodobne fragmenty organiczne (fig. 32B–D). Lokalnie silnie rozdrobniony materiał organiczny przemieszany z iłem tworzy asocjację organicznomineralną typu bitumicznego.

Sylur. Kompleks utworów syluru (wenlok, ludlow, przydol) z interwału głęb. 2081,0–2986,0 m przeanalizowano w 14 próbkach reprezentujących głównie utwory ludlowu (12 próbek). Zawierają one niezbyt bogaty materiał organiczny, rzędu 0,40–0,80% planimetrowanej powierzchni próbek (tab. 10). Wyraźnie wzbogacone w składniki organiczne (1,00–1,20%) są natomiast spągowe partie iłowców ludlowu oraz wenloku (2,80%). Skład jakościowy sylurskiej materii organicznej jest słabo zróżnicowany. Podstawowym składnikiem organicznym jest materiał witrynitopodobny, a głównie fragmenty graptolitów, stanowiące najczęściej ok. 90% materii organicznej w osadzie. Charakteryzują się one różnym stopniem zachowania oraz zróżnicowaną wielkością okruchów (od 5 do 200 µm). Z graptolitami współwystępują stałe bituminy, tworzące żyłkowate i soczewkowate formy (fig. 32E, F).

Dojrzałość termicza

Kambr. Dojrzałość termiczna utworów furongu odpowiada głównej fazie generowania gazów po fazę przejrzałą. Zakres pomierzonych wartości zdolności refleksyjnej



Fig. 33. Zmiany współczynnika refleksyjności materii organicznej w profilu utworów kambru–syluru z otworu wiertniczego Narol IG 1

Values of vitrinite reflectance index versus depth in the profile of the Cambrian–Silurian deposits in Narol IG 1 borehole składników witrynitopodobnych zmienia się od 1,72 do 2,53% R_{o} , przy wyliczonych średnich wartościach wzrastających od 1,87% R_{o} na głęb. 3275,0 m do 2,10% R_{o} na głęb. 3404,0 m (tab. 9, fig. 33).

Ordowik. Dojrzałość termiczna utworów górnego ordowiku z głęb. 3060,0–3269,1 m odpowiada fazie generowania gazów po fazę przejrzałą, występującą głównie w spągowych partiach utworów tremadoku. Zakres pomierzonych wartości zdolności refleksyjnej składników witrynitopodobnych waha się od 1,72 do 2,70% R_o , przy wyliczonych średnich wartościach zmieniających się w granicach 1,87–2,50% R_o (tab. 9, fig. 33).

Sylur. Dojrzałość termiczna utworów kompleksu sylurskiego wzrasta nieznacznie wraz z głębokością pogrążenia od 1,70% R_{o} w utworach przydolu z głęb. 2081,0 m do 1,90% R_{o} w utworach wenloku z głęb. 2986,0 m. Zakres pomierzonych wartości zmienia się w granicach 1,48–2,25% R_{o} , przy wyliczonych średnich rzędu 1,60–1,92% R_{o} , co wskazuje na stopień przeobrażenia odpowiadający głównej fazie generowania gazów (tab. 9, fig. 33).

Uzyskane wartości współczynnika refleksyjności wskazują na maksymalne paleotemperatury diagenezy utworów starszego paleozoiku z otworu Narol IG 1 zmieniające się od 180°C w stropie analizowanego kompleksu do ponad 200°C w jego partiach spągowych (zakres paleotemperatur wg Gauppa, Battena, 1985).

Otwór wiertniczy Narol PIG 2

Charakterystyka petrograficzna

Kambr. Utwory mułowcowe furongu przebadano w czterech próbkach z interwału głęb. 3223,0–3630,8 m. Zawierają one zmienną ilość materii organicznej – od 0,40 do 1,00% planimetrowanej powierzchni próbki – przy czym najuboższe w składniki organiczne są partie spągowe z głęb. 3630,8 m. Najwyższe ich koncentracje obserwuje się natomiast w próbce z głęb. 3390,0 m (tab. 10).

Podobnie jak w przypadku profilu otworu Narol IG 1 najliczniej reprezentowanymi składnikami organicznymi utworów kambru są materiał witrynitopodobny (najprawdopodobniej stałe bituminy), zwitrynityzowane zooklasty oraz asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego (fig. 34A).

Ordowik. Kompleks utworów ilastych i węglanowych ordowiku (tremadok-darriwil) z głęb. 2896,3–2989,2 m,

Tabela 10

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach kambru–syluru z otworu wiertniczego Narol PIG 2

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Cambrian–Silurian deposits in Narol PIG 2 borehole

Głębokość Depth	Stratygrafia Stratigraphy	wtp/zookl	∑МО	R _o	Zakres pomiarów Reflectivity index	Liczba pomiarów Counts
[m]						
2214,1	Sld	0,20	0,10	1,92	1,34–2,38	15
2642,3	Sw	śl.	-	-	_	0
2716,9	Sla	3,50	3,50	2,00	1,21–3,16	115
2725,4	Sla	0,90	0,90	1,86	1,70–2,10	42
2896,3	Odar	0,10	0,70	1,83	1,40–2,12	38
2905,0	Oflo	0,10	0,10	1,89	1,52–2,11	8
2918,4	Ot	0,50	0,50	1,95	1,70–2,15	40
2976,4	Ot	1,60	1,60	2,10	1,73–2,30	44
2981,3	Ot	1,80	1,80	2,30	2,10-2,80	63
2989,2	Ot	0,50	0,50	1,86	1,67–2,32	25
3223,0	$\epsilon_{_3}$	0,60	0,60	1,73	1,60–2,10	38
3390,0	$\epsilon_{_3}$	1,00	1,00	1,78	1,65–2,20	52
3575,0	€₃	0,80	0,80	2,36	1,98–2,90	46
3630,8	$\epsilon_{_3}$	0,40	0,40	2,06	1,72–2,58	30

Objaśnienia przy tabeli 9 For explanations see Table 9





A – furong (kambr górny); głęb. 3390,0 m; światło białe, imersja. B – ordowik (tremadok); głęb. 2981,3 m; światło białe, imersja. C – ordowik (flo); głęb. 2905,0 m; światło białe, imersja. D – sylur (landower); głęb. 2716,9 m; światło białe, imersja. E – sylur (wenlok); głęb. 2642,3 m; światło białe, imersja. F – sylur (ludlow); głęb. 2214,1 m; światło białe, imersja

Organic matter in the Cambrian-Silurian deposits in Narol PIG 2 borehole

A – Furongian (Upper Cambrian); depth 3390.0 m; white light, immersion. B – Ordovician (Tremadocian); depth 2981.3 m; white light, immersion. C – Ordovician (Floian); depth 2905.0 m; white light, immersion. D – Silurian (Llandovery); depth 2716.9 m; white light, immersion. E – Silurian (Wenlock); depth 2642.3 m; white light, immersion. F – Silurian (Ludlow); depth 2214.1 m; white light, immersion

przeanalizowany w sześciu próbkach, zawiera zmienną ilość materii organicznej – od 0,10 do 1,80% planimetrowanej powierzchni (tab. 11). Najuboższe w nią (0,10%) są utwory ilasto-węglanowe darriwilu i flo, z głęb. 2896,3– 2905,0 m, natomiast najbogatsze (1,60–1,80%) – utwory ilaste tremadoku, w których masę podstawową stanowi często asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego (AOM).

Materiał organiczny jest reprezentowany przez zooklasty (głównie graptolity) o wielkości rzędu 10–300 µm oraz nieidentyfikowalne, witrynitopodobne fragmenty organiczne (fig. 34B, C).

Sylur. Utwory syluru (landower, wenlok i ludlow) z interwału głęb. 2214,1–2725,4 m przeanalizowano w czterech próbkach utworów ilasto-węglanowych (tab. 10). Charakteryzują się one silnie zróżnicowaną zawartością materii organicznej – od ilości śladowych do 0,20% w utworach węglanowych wenloku i ludlowu oraz do 0,90%, a nawet 3,50%, w łupkach landoweru.

Podstawowym składnikiem organicznym utworów syluru jest materiał witrynitopodobny reprezentowany głównie przez dobrze zachowane fragmenty graptolitów o rozmiarach dochodzących do 300 µm. Stanowią one najczęściej ok. 80% materii organicznej w osadzie. Współwystępuje z nimi nieidentyfikowalny materiał witrynitopodobny (najprawdopodobniej stałe bituminy). Obserwuje się również silnie rozdrobniony materiał organiczny przemieszany z iłem, tworzący asocjację organiczno-mineralną (fig. 34D– F).



Fig. 35. Zmiany współczynnika refleksyjności materii organicznej w profilu utworów kambru–syluru z otworu wiertniczego Narol PIG 2

Values of vitrinite reflectance index versus depth in the profile of the Cambrian–Silurian deposits in Narol PIG 2 borehole

Dojrzałość termiczna

Kambr. W partiach stropowych (3223,0–3390,0 m) dojrzałość termiczna utworów furongu odpowiada głównej fazie generowania gazów, przy średniej refleksyjności 1,73– 1,78% R_{o} i zakresie pomierzonych wartości współczynnika R_{o} wahających się w granicach 1,60–2,20% (tab. 10, fig. 35).

W warstwach spągowych (3575,0–3630,8 m) stopień dojrzałości termicznej utworów jest wyższy i osiąga fazę przejrzałą, w której mogą być generowane jedynie gazy suche wysokometanowe. Zakres pomierzonych wartości zdolności refleksyjnej składników witrynitopodobnych zmienia się od 1,72 do 2,90% R_{o} przy wyliczonych średnich wartościach 2,06–2,36% R_{o} .

Ordowik. Dojrzałość termiczna utworów ordowiku z głęb. 2896,3–2989,2 m odpowiada fazie generowania ga-

zów (piętra darriwil, flo i tremadok), przy średniej refleksyjności zmieniającej się od 1,83 do 1,95% R_{o} oraz fazie przejrzałej (tremadok) ze średnią refleksyjnością rzędu 2,10–2,30% R_{o} (tab. 10, fig. 35).

Zakres pomierzonych wartości zdolności refleksyjnej składników witrynitopodobnych waha się od 1,40 do $2,80\% R_{a}$.

Sylur. Dojrzałość termiczna utworów kompleksu sylurskiego odpowiada fazie generowania gazów. Charakteryzują ją średnie wartości współczynnika refleksyjności rzędu 1,86– 2,00% R_{o} , przy zakresie pomierzonych wartości zmieniającym się w granicach 1,21–3,16% R_{o} (tab. 10, fig. 35).

Uzyskane wartości współczynnika R_{o} wskazują na bardzo wysokie maksymalne paleotemperatury diagenezy utworów starszego paleozoiku przekraczające 190–200°C.

PODSUMOWANIE

Analizowane kompleksy utworów dolnego paleozoiku z otworów wiertniczych Narol IG 1 oraz Narol PIG 2 charakteryzują się analogicznym składem petrograficznym (jakościowym) oraz ilościowym materii organicznej.

W przypadku utworów kambryjskich najbogatsze w materię organiczną (1,0–1,20%) są stropowe partie mułowców furongu. Ich podstawowym, źródłowym materiałem są najprawdopodobniej lipidy, pochodzące od alg bentonicznych, redukcyjne bakterie siarkowe oraz trylobity, a głównie ich zwitrynityzowane fragmenty.

W analizowanym kompleksie utworów ordowiku najwyższe koncentracje materii organicznej występują w pojedynczych poziomach łupków ilastych (tremadok z profilu otworu Narol PIG 2 oraz tremadok, darriwil, karadok i hirnant z profilu otworu Narol IG 1) zawierające od 1,0 do 2,8% materii organicznej.

W utworach syluru najbogatsze w substancję organiczną są utwory ilaste landoweru (Narol PIG 2 – 3,50%) oraz wenloku i ludlowu (Narol IG 1 – 2,80 i 1,20%).

Skład petrograficzny materii organicznej utworów ordowiku i syluru jest bardzo słabo zróżnicowany, reprezentowany przez fragmenty graptolitów, często nieidentyfikowalny materiał witrynitopodobny, stałe bituminy oraz nieidentyfikowalne zooklasty. W utworach ilastych dość licznie występuje silnie rozdrobniony materiał organiczny przemieszany z iłem, tworzący asocjację organiczno-mineralną.

Większość analizowanych utworów starszego paleozoiku, głównie ilastych, charakteryzuje się bogatą zawartością mineralizacji siarczkowej, wskazującej lokalnie na silnie redukcyjne warunki sedymentacji. Reprezentowana jest ona przez piryt, występujący w postaci framboidalnych skupień oraz masywnych ciał. Jego średnia zawartość wynosi 3–4% planimetrowanej powierzchni próbek.

Dojrzałość termiczna analizowanego kompleksu utworów kambru górnego, ordowiku i syluru odpowiada fazie generowania gazów oraz fazie tzw. przejrzałej, w której generowane mogą być jedynie gazy suche wysokometanowe.

Nie obserwuje się wyraźnej tendencji wzrostowej stopnia dojrzałości utworów wraz z głębokością i wiekiem. Zaznacza się ona słabo i nieregularnie w profilu utworów starszego paleozoiku z otworu Narol IG 1 (1,60–2,50% R_o w interwale głęb. 2081,0–3404,0 m). Nie występuje natomiast w kompleksie utworów z otworu Narol PIG 2, w którym zakres średnich wartości refleksyjności materiału witrynitopodobnego jest podobny do pomierzonego w otworze Narol IG 1 (1,73–2,36% R_o), lecz nie wykazuje żadnych zmian związanych z wiekiem i głębokością pogrążenia.

Ten brak wyraźnego wzrostu zdolności refleksyjnej materii organicznej wraz z głębokością (2214,1–3630,8 m), podobnie jak duży rozrzut wyników w obrębie jednej próbki, niewątpliwie jest związany z anizotropią witrynitopodobnych szczątków organicznych.

Współczynnik refleksyjności autogenicznej materii witrynitopodobnej, zmieniający się w granicach 1,60–2,50% R_{o} , świadczy o wysokich maksymalnych paleotemperaturach diagenezy, rzędu 180° do ponad 200°C.

Ewa KLIMUSZKO, Zofia RZEPKOWSKA

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

METODY BADAŃ

Podstawowe badania geochemiczne materii organicznej w otworach wiertniczych Narol IG 1 i Narol PIG 2 przeprowadzono dla utworów kambru górnego, ordowiku, syluru, jury górnej, kredy dolnej i górnej oraz dodatkowo dla jury środkowej w profilu otworu Narol IG 1.

W celu opracowania geochemii materii organicznej wykonano oznaczenia zawartości węgla organicznego i ilościowe bituminów, przeprowadzono rozdział bituminów na poszczególne frakcje (węglowodory nasycone, aromatyczne, asfalteny i żywice), a także określono potencjał oksydacyjno-redukcyjny skały (Eh). Szczegółowe badania frakcji węglowodorów nasyconych metodą chromatografii gazowej, pozwalające na oznaczenie zawartości poszczególnych n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych, przeprowadzono dla wytypowanych próbek z badanych utworów. Badaniami biomarkerów, określającymi typ genetyczny, stopień przeobrażenia i środowisko depozycji materii organicznej, w rozszerzonym zakresie objęto jedynie nieliczne próbki z utworów kambru, ordowiku i syluru z profilu otworu Narol PIG 2.

Analizy geochemiczne do tego opracowania wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG. Badania wstępnie omówiono w dokumentacjach wynikowych otworu wiertniczego Narol IG 1 oraz otworu Narol PIG 2 w rozdziałach pt. "Charakterystyka geochemiczna utworów paleozoiku i mezozoiku" (Rzepkowska, 1990, 1992).

OTWÓR WIERTNICZY NAROL IG 1

Ilość oznaczonej materii organicznej

W utworach kambru górnego w otworze Narol IG 1 średnia ilość węgla organicznego wynosi 0,50% (min. 0,40%, max 0,90% w stropie) (fig. 36). Ilość bituminów jest w tych utworach niewielka, zmienia się od 0,007 do 0,018% (tab. 11). W bituminach ilość węglowodorów waha się od 2 do 21%, przy czym większa jest zawartość węglowodorów aromatycznych niż nasyconych (tab. 11, fig. 37). Wartość potencjału oksydacyjno redukcyjnego (od 610 do 630 mV) określa środowisko sedymentacji jako słabo redukcyjne (wartość graniczna 670 mV) (tab. 11).

W utworach ordowiku dolnego (tremadok) zawartość węgla organicznego jest bardzo zróżnicowana: duża w spągu – 2,60%, natomiast w stropie niższa – 0,90% (tab. 11, fig. 36). Ogólnie mała jest ilość bituminów, nieznacznie wyższa w spągu utworów. Udział węglowodorów jest mały, wynosi 16–21%, duży jest natomiast udział żywic i asfaltenów. Zawartość węglowodorów nasyconych jest zbliżona do ilości węglowodorów aromatycznych (tab. 11, fig. 37).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (od 602 do 626 mV) określa warunki środowiska sedymentacji jako redukcyjne.

W profilu utworów darriwillu w pojedynczej próbce niska jest zawartość węgla organicznego i bituminów. Nieznacznie wyższa jest zawartość węgla organicznego w utworach karadoku dolnego (sandb), wynosi 0,40–0,50%. Niska jest zawartość bituminów, w których mały jest udział węglowodorów (28%), a wysoki jest udział frakcji żywic i asfaltenów. W węglowodorach dominują węglowodory nasycone nad aromatycznymi (tab. 11, fig. 37).

Wartość potencjału oksydacyjno redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako redukcyjne, gdyż wynosi 610–626 mV (tab. 11).

W utworach ordowiku (kat) zawartość węgla organicznego jest niewielka, średnio 0,52% (min. 0,30%, max 0,80%; fig. 36). Ogólnie należy przyjąć, że mułowcowe utwory katu w tym otworze są "słabymi" skałami macierzystymi do generowania węglowodorów. Zawartość bituminów w tych utworach jest mała (tab. 11), a udział w nich węglowodorów jest niewielki, duży jest natomiast udział żywic i asfaltenów (tab. 11, fig. 37). Stosunek węglowodorów nasyconych do aromatycznych jest zmienny, węglowodory nasycone przeważają nad aromatycznymi lub odwrotnie – węglowodory aromatyczne ilościowo przeważają nad nasyconymi (fig. 37).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego, zmieniająca się w zakresie od 616 do 632 mV (tab. 11) określa środowisko sedymentacji jako redukcyjne.

W utworach ordowiku górnego (hirnant) zawartość węgla organicznego jest niewysoka, wynosi 0,45% (min. 0,30%, fig. 36). Ogólnie należy przyjąć, że utwory mułowcowe są "biednymi" lub "słabymi" skałami macierzystymi do generowania węglowodorów. Zawartość bituminów w tych utworach jest mała (tab. 11), udział węglowodorów oznaczony w pojedynczej próbce także jest niewielki, natomiast duży jest udział żywic i asfaltenów (tab. 11, fig. 37). Stosunek węglowodorów nasyconych do aromatycznych wykazuje przewagę węglowodorów nasyconych. (fig. 37).

W utworach syluru dolnego (landower) w pojedynczej próbce występuje niewielka ilość całkowitego węgla organicznego śr. 0,45% (0,30–0,60%) (tab. 11, fig. 36). Zawartość bituminów w tych utworach jest także niewielka (0,006–0,015%). Udział węglowodorów w bituminach jest niewielki – 20%, natomiast zawartość żywic i asfaltenów jest wysoka i wynosi 80%. W składzie węglowodorów w bituminach węglowodory nasycone przeważają nad węglowodorami aromatycznymi (tab. 11, fig. 37).



Tabela 11

Dane geochemiczne z otworu wiertniczego Narol IG 1

Geochemical data from Narol IG 1 borehole

Głębokość [m] Depth	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Eh [mV]	Zawartość % węglowodorów w bitumininach	Zawartość % węglowodorów w skale	Zawartość % węglowodorów nasyconych w węglowodorach	Zawartość % węglowodorów arom. w węglow.	Zawartość % żywic i asfaltenów	Współczynnik migracji
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
713,0	K2	wap	0,025	0,70	636	20	0,005	15	5	80	0,007
821,0	K ₂	wap	0,021	0,60	626	_	_	_	_	-	_
933,0	K2	wap	0,019	0,30	646	15	0,003	10	5	85	0,010
1030,0	K2	wap	0,021	0,10	638	11	0,002	7	4	89	0,020
1135,0	K2	wap	0,014	0,10	638	11	0,002	7	4	89	0,020
1141,0	K ₂	wap	0,015	0,10	634	-	_	_	_	_	_
1235,0	K2	wap	0,034	0,10	636	3	0,001	2	1	97	0,010
1340,0	K ₂	wap	0,003	0,10	640	23	0,001	16	7	77	0,010
1381,0	K ₁	wap	0,002	0,10	632	50	0,001	10	40	50	0,010
1437,0	J ₃	wap	0,003	0,20	670	100	0,003	54	46	0	0,015
1557,0	J ₃	wap	0,007	0,10	644	25	0,002	14	11	75	0,020
1702,0	J ₃	wap	0,005	0,20	648	64	0,003	36	28	36	0,015
1778,0	J ₃	wap	0,015	0,20	664	45	0,007	7	38	55	0,035
1850,0	J ₃	dol	0,003	0,10	608	-	-	-	_	-	-
1920,0	J ₂	psc	0,007	0,50	630	29	0,002	20	9	71	0,004
1978,0	Sp	mlc	0,006	0,40	624	33	0,002	22	11	67	0,005
2024,0	Sp	mlc	0,017	0,60	606	22	0,004	6	16	78	0,007
2081,0	Sp	mlc	0,012	0,50	626	-	-	-	_	-	-
2174,0	Sld	mlc	0,009	0,30	626	13	0,001	2	11	87	0,003
2180,0	Sld	mlc	0,014	0,30	626	-	-	-	_	-	-
2226,0	Sld	mlc	0,022	0,40	624	22	0,005	6	16	78	0,012
2298,0	Sld	mlc	0,015	0,50	628	10	0,002	1	9	90	0,002
2362,0	Sld	mlc	0,019	0,50	620	-	-	-	_	-	-
2418,0	Sld	mlc	0,013	0,70	626	16	0,002	6	10	84	0,003
2491,0	Sld	mlc	0,015	0,40	628	-	-	-	—	-	-
2533,0	Sld	mlc	0,016	0,30	636	11	0,002	2	9	89	0,007
2601,0	Sld	mlc	0,022	0,60	628	11	0,002	2	9	89	0,003
2663,0	Sld	mlc	0,014	0,40	630	-	-	-	—	-	-
2738,0	Sld	mlc	0,008	0,30	628	-	-	-	_	-	_
2807,0	Sld	mlc	0,019	0,40	628	14	0,003	5	9	86	0,007
2852,0	Sld	mlc	0,019	0,80	628	21	0,004	7	14	79	0,005
2868,0	Sld	mlc	0,012	0,90	602	20	0,002	8	12	80	0,002
2878,0	Sld	mle	0,008	0,70	696	18	0,001	11	7	82	0,001

1	7	1
1	/	1

										1	ciù ii cui
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2887,0	Sld	mlc	0,020	0,50	604	11	0,002	6	5	89	0,004
2928,0	Sld	mlc	0,011	0,50	622	-	—	—	—	—	-
2986,0	Sw	mlc	0,006	2,30	610	25	0,002	14	11	75	0,0001
2994,0	Sw	mlc	0,009	1,50	616	17	0,002	7	10	83	0,001
3012,0	Sla	mlc	0,015	0,30	626	20	0,003	12	8	80	0,010
3051,0	Sla	mlc	0,006	0,60	616	-	-	-	-	—	_
3060,0	Ohir	mlc	0,005	0,30	626	32	0,002	23	9	68	0,007
3078,0	Okat	mlc	0,004	0,30	616	-	-	-	—	—	_
3086,0	Okat	mlc	0,007	0,80	632	20	0,001	7	13	80	0,001
3113,0	Okat	mlc	0,006	0,50	620	34	0,002	20	14	66	0,004
3151,0	Os	mlc	0,003	0,50	626	-	—	—	—	—	_
3190,0	Os	mlc	0,007	0,40	610	28	0,002	17	11	72	0,005
3205,0	Odar	dol+ml	0,003	0,10	614	-	-	—	—	—	_
3214,0	Ot	mlc	0,006	0,90	626	-	-	—	-	—	_
3232,0	Ot	mlc	0,007	1,60	624	21	0,002	11	10	79	0,001
3250,0	Ot	mlc	0,026	2,60	602	-	—	-	-	—	_
3268,0	Ot	mlc	0,013	1,30	628	16	0,002	8	8	84	0,002
3284,0	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,016	0,90	618	20	0,003	5	15	80	0,003
3299,0	\mathbb{C}_{3}	mlc	0,015	0,40	624	2	0,001	0,4	1,6	98	0,002
3319,0	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,010	0,40	624	_	_	_	_	_	_
3344,0	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,018	0,50	626	6	0,001	2	4	94	0,002
3363,0	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,007	0,40	612	-	-	-	-	-	-
3382,0	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,008	0,40	626	-	-	-	-	_	-
3395,0	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,016	0,50	630	21	0,003	3	18	79	0,006
3404,0	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,016	0,50	610	9	0,001	1	8	91	0,002

Tabela 11 cd

 ${{\it Litologia: psc-piaskowiec, mlc-mulowiec, dol+ml-dolomit+mulowiec, wap-wapie \acute{n}}$

Stratygrafia: K_2 – kreda górna, J_3 – jura górna, J_2 – jura środkowa, Sp – sylur przydol, Sld – sylur ludlow, Sw – sylur wenlok, Sla – sylur landower, Okat – ordowik kat, Os – ordowik sandb, Odar – ordowik darriwil, Ot – ordowik tremadok, C_3 – furong (kambr górny

Zawartość bituminów - bitumen content [%]

Zawartość Corg. – Corg. content [%]

Zawartość % węglowodorów w bitumininach - hydrocarbon content % in bitumens

Zawartość % węglowodorów w skale – hydrocarbon content % in rock

Zawartość % węglowodorów nasyconych w węglowodorach - saturated hydrocarbons contents % in hydrocarbons

Zawartość % węglowodorów aromatycznych w węglowodorach - aromatic hydrocarbons contents % in hydrocarbons

Zawartość % żywic i asfaltenów – resin and asphaltene content %

Współczynnik migracji – migration index

 ${\small {\it Lithology: } psc-sandstone, mlc-mudstone, dol+ml-dolomite+mudstone, wap-limestone} \\$

Stratigraphy: K_2 – Upper Cretaceous, J_3 – Upper Jurassic, J_2 – Middle Jurassic, Sp – Silurian Pridoli, Sld – Silurian Ludlow, Sw – Silurian Wenlock, Sla – Silurian Llandovery, Okat – Ordovician Catian, Os – Ordovician Sandbian, Odar – Ordovician Darriwilian, Ot – Ordovician Tremadocian, C_3 – Furongian (Upper Cambrian)



Fig. 37. Diagram trójkątny składu grupowego bituminów z utworów paleozoiku i mezozoiku w otworze wiertnicznym Narol IG 1

Triangular diagram showing proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and asphaltenes or resines in the bitumens extracted from the Paleozoic and Mesozoic deposits in Narol IG 1 borehole

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego (616–626 mV, tab. 11) określa środowisko sedymentacji jako redukcyjne.

Utwory mułowcowe wenloku zawierają znaczną ilość węgla organicznego, od 1,50 do 2,30%, co pozwala określić te utwory jako "dobre" skały do generowania węglowodorów (tab. 11, fig. 36). Zawartość bituminów w tych utworach jest mała od 0,006 do 0,009%. Udział węglowodorów w bituminach także jest mały, natomiast duża jest zawartość żywic i asfaltenów (75–83%). Skład węglowodorów jest zróżnicowany, w dolnych partiach utworów w bituminach przeważają węglowodory aromatyczne nad nasyconymi, natomiast w górnej części stosunek jest odwrotny – przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi (tab. 11, fig. 37).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji tych utworów na redukcyjne (tab. 11).

W profilu utworów ludlowu oznaczona średnia ilość węgla organicznego wynosi 0,50% (od 0,30 do 0,90%). Zawartość bituminów w tych utworach jest niewielka od 0,008 do 0,022 %. Bituminy zawierają niewielką ilość węglowodorów i dużą ilość żywic i asfaltenów (tab. 11). Skład węglowodorów, podobnie jak w leżących niżej utworach wenloku, jest zmienny – w spągu ilościowo przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi, natomiast w wyższych partiach jest odwrotnie (tab. 11, fig. 37).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego oznaczonego w tych utworach jest zmienna, w większości osady powstawały w środowisku redukcyjnym, natomiast w środkowej części profilu utworów ludlowu środowisko sedymentacji było utleniające (696 mV, tab. 11). W stropie utworów syluru (przydol) zawartość węgla organicznego średnio wynosi 0,50% (0,40–0,60%) (tab. 11, fig. 36). Oznaczona zawartość węgla organicznego pozwala stwierdzić, że są to "słabe" skały macierzyste do generowania węglowodorów. Zawartość składników labilnych występujących w tych utworach jest niewielka – od 0,006 do 0,017% (tab. 11). Udział węglowodorów w biuminach jest mały wynosi od 22% do maksymalnie 33%, duży jest natomiast udział żywic i asfaltenów (fig. 37). Skład węglowodorów jest zróżnicowany, związki nasycone występują w mniejszej ilości niż węglowodory aromatyczne lub jest odwrotnie (tab. 11, fig. 37).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji utworów przydolu jako redukcyjne (tab. 11).

Zawartość całkowitego węgla organicznego w pojedynczej próbce z utworów jury dolnej jest niewysoka – 0,50% (tab. 11, fig. 36). Bardzo mała jest ilość bituminów występujących w tych utworach (tab. 11). Udział węglowodorów w tych bituminach jest nieduży, a w ich składzie węglowodory nasycone przeważają nad aromatycznymi. Duża jest ilość frakcji żywic i asfaltenów (tab. 11, fig. 37).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji tych utworów jako redukcyjne (tab. 11).

Zawartość węgla organicznego w utworach jury środkowej jest niska (śr. 0,16%) i określa te osady jako "biedne" i "słabe" skały macierzyste do generowania węglowodorów (tab. 11, fig. 37). Ilość bituminów wydzielonych z tych skał jest mała. Wartość współczynnika migracji określa bitumi-

25

ny występujące w centralnej i górnej części utworów jako syngenetyczne z osadem, natomiast utwory w dolnej części profilu zawierają bituminy epigenetyczne (współczynnik migracji 0,035; tab. 11; Gondek, 1980). Udział węglowodorów w tych bituminach jest zróżnicowany – od 25 do 100%, tak samo jak udział żywic i asfaltenów (tab. 11, fig. 37). W składzie węglowodorów przeważają węglowodory nasycone nad węglowodorami aromatycznymi (fig. 37).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego dla tych skał pozwala sądzić, że osadzały się one w środowisku słabo redukcyjnym (tab. 11).

Zawartość całkowitego węgla organicznego w pojedynczej próbce z utworów kredy dolnej jest mała (0,10%) i bardzo mała jest ilość bituminów w nich występujących (tab. 11, fig. 36). Udział węglowodorów w tych bituminach jest wysoki i wynosi 50%, a w ich składzie dominują węglowodory aromatyczne nad nasyconymi (fig. 37).

Utwory kredy górnej zawierają zróżnicowaną ilość węgla organicznego. W dolnych partiach utworów zawartość węgla organicznego jest mała, natomiast w górnych partiach wynosi 0,60–0,70%, co pozwala określić górną część osadów jako "dobre" skały macierzyste do generowania węglowodorów (fig. 36). Ilość bituminów wydzielonych z tych utworów jest również zróżnicowana, bardzo mała w dolnej części, wzrasta w wyższych partiach utworów (tab. 11). Udział węglowodorów w bituminach jest zróżnicowany, od 20% w spągu do 3% w środkowej części części utworów. Zróżnicowany jest udział żywic i asfaltenów. Ogólnie węglowodory nasycone przeważają nad węglowodorami aromatycznymi (tab. 11, fig. 37).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego dla tych skał pozwala sądzić, że osadzały się w środowisku słabo redukcyjnym (tab. 11).

Środowisko depozycji materii organicznej, jej typ genetyczny i stopień dojrzałości

Analiza n-alkanów wydzielonych z utworów kambru górnego, ordowiku dolnego i środkowego, a także syluru dolnego i środkowego wykazała, że w materii organicznej w dużej ilości występują n-alkany o długich łańcuchach węglowych – od C_{27} do C_{29} . Obecny jest również w znacznej ilości n-alkan C_{25} , który w przypadku utworów wczesnego paleozoiku powstał w wyniku przetworzenia szczątków organizmów o innym składzie niż lipidy, na których obecność w wyjściowej materii organicznej wskazują związki o długich łańcuchach (fig. 38, 39E–I) (Maliński, Witkowski, 1988).

W materii organicznej nie oznaczono węglowodorów izoprenoidowych. Stopień przeobrażenia badanej materii organicznej pozwala określić wskaźnik CPI wyliczony z dystrybucji n-alkanów. W tym przypadku wartość wskaźników jest liczona według wzoru przedstawionego przez Kotarbę i in. (1994). Wartość wskaźników CPI _{Tot}, CPI ₁₇₋₂₃ i CPI ₂₅₋₃₁ wskazuje na zróżnicowany stopień przeobrażenia tej materii. Wartość wskaźnika CPI _{Tot} jest nieznacznie wyższa

Fig. 38. Dystrybucja n-alkanów w utworach furongu z otworu wiertniczego Narol IG 1

Distribution of n-alkanes in Furongian deposits in Narol IG 1 borehole

od jedności, co sugeruje, że materia ta jest przeobrażona (tab. 12).

Krzywe dystrybucji n-alkanów wydzielonych z materii organicznej ze stropowej partii utworów ludlowu i syluru górnego (przydol) mają zróżnicowany przebieg. Zawartość związków w tych utworach ludlowu, a także w utworach przydolu wskazuje na zjawisko destrukcji w materii organicznej, gdyż znaczna ilość n-alkanów występuje w śladowych ilościach (fig. 39B, D). Dystrybucja n-alkanów ze stropu utworów ludlowu wykazuje obecność związków od C_{22} do C_{29} pochodzących z rozpadu szczątków sinic (fig. 39C). W materii organicznej z tych utworów, podobnie jak w leżących niżej, nie oznaczono węglowodorów izoprenoidowych, co uniemożliwia ocenę środowiska sedymentacji osadów.

Wartość wskaźników CPI _{Tot}, CPI ₁₇₋₂₃ i CPI ₂₅₋₃₁ odwzorowujących stopień przeobrażenia materii organicznej, wskazuje, że materia organiczna przypuszczalnie uległa biodegradacji i wartości CPI są mało wiarygodne (tab. 12).

Krzywa dystrybucji n-alkanów z materii organicznej ze stropowej partii utworów syluru górnego wykazuje obecność głównie związków zawierających 21 i 20 węgli w łańcuchu. Duża jest także w tej materii ilość związków mających 23 i 25 węgli w łańcuchu. N-alkany obecne w badanej materii sugerują jej pochodzenie z rozpadu alg i bakterii, ale jednocześnie można przypuszczać, że materia organiczna wtórnie uległa destrukcji (fig. 39A).

Wartość wskaźników CPI _{Tot}, CPI ₁₇₋₂₃ i CPI ₂₅₋₃₁ świadczy o tym, że materia organiczna w utworach jest słabo przeobrażona, jednak może to być wynik destrukcji części związków w trakcie lub po diagenezie badanych osadów (tab. 12).

Analiza n-alkanów wydzielonych z utworów kredy górnej wykazała głównie udział związków o krótkich łańcuchach węglowych z maksymalną zawartością n-alkanu C_{22} w dolnej partii utworów i C_{21} C_{18} w utworach z górnej partii. Obecność tych związków charakteryzuje materię organiczną jako genetyczny typ sapropelowy (fig. 40A, B).

Podsumowując przedstawione wyniki badań geochemicznych, należy stwierdzić, że w profilu otworu Narol IG 1 jedynie utwory syluru (wenloku) zawierają ilość



Fig. 39. Dystrybucja n-alkanów w utworach ordowiku i syluru z otworu wiertniczego Narol IG 1

Distribution of n-alkanes in Ordovician-Silurian deposits in Narol IG 1 borehole

175

Tabela 12

$Wskaźniki \ geochemiczne \ dla \ bituminów \ z \ utworów \ paleozoiku \ i \ mezozoiku \ z \ otworu \ wiertniczego \ Narol \ IG \ 1$

Głębokość [m] Depth	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Pr/Ph	Pr /n-C ₁₇	Ph /n-C ₁₈	CPI Tot	CPI 17-23	CPI 25-31	n-C max
713,0	K ₂	wap	b.d.	b.d.	b.d.	1,06	1,18	1,00	C ₂₁
1135,0	K ₂	wap	b.d.	b.d.	b.d.	0,58	0,23	0,89	C ₂₂
1978,0	Sp	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	1,33	1,48	0,66	C ₂₁
2024,0	Sp	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	0,29	0,13	2,59	C ₂₂
2226,0	Sld	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	0,56	0,27	0,79	C ₂₆
2418,0	Sld	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	0,48	0,14	0,88	C ₂₂
2852,0	Sld	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	0,77	0,58	0,83	C ₂₈
2887,0	Sld	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	1,02	1,20	1,06	C ₂₆
3012,0	Sla	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	1,00	1,20	0,95	C ₂₆
3113,0	Okat	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	0,90	2,20	1,04	C ₂₇
3232,0	Ot	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	1,12	0,51	1,33	C ₂₅
3268,0	Ot	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	1,05	1,90	0,90	C ₂₇
3284,0	€.,	ilc	b.d.	b.d.	b.d.	1,09	0,30	1,33	C ₂₇

Geochemical data for the bitumens in the Paleozoic and Mesozoic deposits in Narol IG 1 borehole

Stratygrafia: K_2 – kreda górna, Sp – sylur przydol, Sld – sylur ludlow, Sla – sylur landower, Okat – ordowik kat, Ot – ordowik tremadok, C_3 – furong (kambr górny).

Litologia: ilc - iłowiec, mlc - mułowiec, wap - wapień; b.d. - brak danych

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 =
$$\frac{(C_{17}+C_{19}+C_{21})+(C_{19}+C_{21}+C_{23})}{2 \cdot (C_{19}+C_{20}+C_{23})}$$

 $CPI_{25-31} - \text{wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 25 do 31 węgli w cząsteczce (wg Kotarby i in., 1994):$ $CPI_{25-31} - \frac{(C_{25}+C_{27}+C_{29}) + (C_{27}+C_{29}+C_{31})}{(C_{27}+C_{29}+C_{31})}.$

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

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

Stratigraphy: K_2 – Upper Cretaceous, Sp – Silurian Pridoli, Sld – Silurian Ludlow, Sla – Silurian Llandovery, Okat – Ordovician Katian, Ot – Ordovician Tremadocian, C_3 – Furongian (Upper Cambrian).

Lithology: ilc - claystone, mlc - mudstone, wap - limestone; b.d. - lack of data

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_{17} – C_{23} (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





Fig. 40. Dystrybucja n-alkanów w utworach kredy z otworu Narol IG 1

Distribution of n-alkanes in Cretaceous deposits from Narol IG 1 borehole

węgla organicznego pozwalającą uznać je za "dobre" skały macierzyste do generowania węglowodorów. Pozostałe przebadane utwory w pionowym profilu tego otworu są "biednymi" lub "słabymi" skałami macierzystymi. Ogólnie w przebadanych utworach zawartość składników labilnych jest mała. Mają one charakter związków syngenetycznych z osadem. Jedynie w dolnych partiach utworów jury górnej składniki labilne mają charakter epigenetycznych z osadem.

Materia organiczna w utworach wczesnego paleozoiku jest typu sapropelowego. Jest dobrze przeobrażona, ale uległa silnej degradacji. W utworach jury środkowej i kredy górnej materia organiczna jest typu sapropelowego i jest słabo przeobrażona.

OTWÓR WIERTNICZY NAROL PIG 2

Ilość oznaczonej materii organicznej

Zawartość węgla organicznego w utworach kambru górnego jest zróżnicowana – od 0,10 do 0,66%, przy czym najniższa zawartość występuje w środkowej części profilu (fig. 41). Zawartość bituminów jest mała i wynosi od 0,003 do 0,010% (tab. 13, fig. 41). Udział węglowodorów w bituminach jest zróżnicowany – jest ich niewiele w spągu utworów, zaś znacznie więcej w stropie. Zróżnicowany jest też udział żywic i asfaltenów. W składzie węglowodorów przeważają węglowodory aromatyczne nad nasyconymi, jedynie w spągu utworów stosunek ten jest odwrotny (tab. 14, fig. 42).

Wartość współczynnika migracji (stosunek zawartości węglowodorów do ilości węgla organicznego, wg Gondek, 1980) pozwala przypuszczać, że składniki labilne w utworach kambru w tym otworze są syngenetyczne z osadem (tab. 13).

Pod względem oceny macierzystości utworów kambru należy przyjąć, że są one "biednymi" skałami macierzystymi do generowania węglowodorów.

W utworach ordowiku dolnego (tremadok) ilość całkowitego węgla organicznego jest nieznaczna, średnio wynosi 0,63%, a ku stropowi utworów się zmniejsza (tab. 13, fig. 41) Udział węglowodorów w tych bituminach nie jest wysoki, natomiast duża jest zawartość frakcji żywic i asfaltenów (tab. 13). Stosunek ilości węglowodorów nasyconych do węglowodorów aromatycznych jest zbliżony i wskazuje na równowagę ilościową obu składników (fig. 42). W utworach flo zawartość węgla organicznego jest niewielka, a w spągu osadów śladowa. Niewielka jest też ilość bituminów w tych utworach (tab. 13, fig. 41).

Utwory sandbu (ordowik), słabo przebadane, zawierają małą ilość węgla organicznego (fig. 41), a także bardzo małą ilość bituminów (tab. 13).

W utworach ordowiku górnego (kat, hirnant) bardzo mała jest zawartość węgla organicznego – od ilości śladowych do 0,20%, i bardzo mała bituminów (tab. 13, fig. 41).

W utworach syluru dolnego (landower) zawartość węgla organicznego jest bardzo zróżnicowana. Waha się od 0,20 do 2,68% (fig. 41). W tych utworach jest bardzo mało bituminów, ale udział w nich węglowodorów jest duży – wynosi 69,5 i 53,0%. W składzie węglowodorów ilościowo przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi. Zawartość żywic i asfaltenów jest niewielka (fig. 42).

Wartość współczynnika migracji pozwala przypuszczać, że ta niewielka zawartość bituminów jest syngenetyczna z osadem (tab. 13).

W utworach wenloku oznaczona ilość węgla wynosi powyżej 1,00% w stropie i 0,30% w spągu. Węgiel organiczny w tych utworach jest rozłożony nierównomiernie, podobnie jak w leżących niżej utworach landoweru. Zawartość bituminów jest bardzo mała. Udział węglowodorów w bituminach wynosi 45,0–48,0%, wyższy jest udział żywic i asfaltenów – 52,0–55,0% (tab. 13). W składzie węglowodorów dominują węglowodory nasycone nad aromatycznymi (fig. 42).



Skała macierzysta/ Source rock

177

Fig. 41. Zawartość procentowa węgla

TOC%

Tabela 13

Dane geochemiczne z otworu wiertniczego Narol PIG 2

Głębokość [m] Depth	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Zawartość % węglowodorów w bitumininach	Zawartość % węglowodorów w skale	Zawartość % węglowodorów nasyconych w węglowodorach	Zawartość % węglowodorów arom. w węglow.	Zawartość % żywic i asfaltenów	Współczynnik migracji
1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12
1284,0	K ₂	wap	0,004	-	-	-	-	_	-	_
1353,0	K ₁	mrl	0,004	-	-	-	-	-	-	_
1353,2	K ₁	wap	0,010	0,80	36,0	0,004	-	-	64,0	0,005
1366,1	K ₁	wap	0,007	0,80	33,0	0,002	-	-	67,0	0,002
1369,0	K ₁	mrl	0,003	-	_	-	-	_	-	_
1373,2	J ₃	wap	0,006	0,01	18,0	0,001	-	_	82,0	0,100
1445,0	J ₃	wap	0,004	-	_	-	-	-	_	_
1445,6	J_3	wap	0,009	0,20	36,0	0,003	5,0	12	83,0	0,015
1459,1	J_3	and	0,003	0,60	28,0	0,001	-	-	-	0,002
1669,0	J_3	wap+dol	0,010	-	-	-	-	-	-	-
1720,1	J ₃	wap	0,004	0,20	28,0	0,001	-	-	72,0	0,005
1730,3	J_3	wap	0,007	0,10	30,0	0,002	-	-	70,0	0,020
1834,1	J_{3}	wap	0,010	0,70	22,0	0,002	-	-	78,0	0,003
1918,5	Sp	ilc	0,003	0,01	93,0	0,003	-	-	7,0	0,300
2291,0	Sld	mlc	0,003	0,10	74,0	0,002	-	-	26,0	0,020
2545,0	Sld	ile	0,004	-	-	-	-	-	-	_
2601,5	Sld	mlc	0,004	0,40	55,0	0,002	-	-	45,0	0,002
2642,3	Sw	ile	0,006	1,10	45,0	0,003	25,0	20	55,0	0,003
2643,5	Sw	mlc	0,004	0,30	48,0	0,002	-	-	52,0	0,007
2711,3	Sla	ile	0,005	0,90	53,0	0,003	37,0	16,0	47,0	0,003
2724,6	Sla	mlc	0,002	0,20	-	-	-	-	-	-
2728,5	Sla	lpk	0,004	2,68	69,5	0,042	45,8	23,7	30,5	0,016
2732,2	Ohir	wap	0,002	0,01	-	-	-	-	-	_
2747,3	Okat	ile	0,006	0,18	-	-	-	_	_	_
2748,0	Okat	mlc	0,002	0,01	-	-	-	-	-	_
2890,0	Os	mlc	0,002	0,20	-	-	-	-	-	_
2905,5	Oflo	mlc	0,004	0,20	-	-	-	-	-	_
2906,5	Oflo	mlc	0,003	0,01	-	-	-	_	-	_
2921,0	Ot	mlc	0,002	0,40	_	_	_	_	_	_
2976,5	Ot	psc+il	0,007	0,73	32,9	0,002	17,2	15,7	67,1	0,003
2981,3	Ot	psc+il	0,011	0,76	25,9	0,003	12,95	12,95	74,9	0,004

Geochemical data from Narol PIG 2 borehole

			Та	bela 13 cd.	•
8	9	10	11	12	

1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12
3000,5	\mathbb{C}_{3}	ile	0,008	0,66	58,5	0,005	23,2	35,3	41,5	0,007
3116,5	\mathbb{C}_{3}	ilc	0,006	0,40	-	-	-	-	-	-
3228,0	\mathbb{C}_{3}	mlc	0,003	0,20	-	_	_	_	_	-
3330,0	€ ₃	mlc	0,005	0,10	-	-	_	_	-	-
3390,0	€₃	ilc	0,005	0,46	-	-	-	-	-	-
3477,3	€₃	mlc	0,007	0,61	24,6	0,002	10,8	13,8	75,4	0,003
3575,0	€₃	mlc	0,010	0,54	30,8	0,003	23,1	7,7	69,2	0,005
3645,5	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,005	0,52	-	-	-	-	-	_

Objaśnienia przy tabeli 11 For explanation see Table 11

Utwory ludlowu zawierają małą ilość węgla organicz-

nego i małą bituminów. W tych utworach stwierdzono dużą ilość węglowodorów (55,0–74,0%).

Wartość współczynnika migracji sugeruje, że ta niewielka ilość bituminów jest syngenetyczna z osadem (tab. 13).

W utworach syluru górnego (przydol), podobnie jak w utworach ludlowu, stwierdzono niewiele węgla organicznego. Zawartość bituminów w tych utworach jest również bardzo mała. W składzie bituminów obecne są głównie węglowodory (93%), frakcja żywic i asfaltenów występuje w bardzo małej ilości (tab. 13).

Wartość współczynnika migracji pozwala przypuszczać, że bituminy są epigenetyczne z osadem (tab. 13).

Utwory jury górnej występujące w badanym profilu zawierają średnio 0,30% węgla organicznego. Węgiel organiczny w tych utworach jest nierównomiernie rozłożony. W dolnej i środkowej części profilu stwierdzono zawartość 0,70 i 0,60%, natomiast w górnej części utworów węgiel organiczny występuje w śladowych ilościach (tab. 13, fig. 41). Bituminów wydzielonych z tych utworów jest mało i zawierają niewiele węglowodorów (18–38%). W składzie węglowodorów przeważają związki aromatyczne nad nasyconymi (tab. 13, fig. 42).

Zawartość węgla organicznego w utworach kredy dolnej wynosi 0,80%, co pozwala te osady węglanowe uznać za "dobre" skały macierzyste do generowania węglowodorów (fig. 41). Ilość bituminów występująca w tych utworach jest zróżnicowana – od 0,003 do 0,010% (tab. 13). W składzie bituminów udział węglowodorów jest nieduży; wyższa jest zawartość żywic i asfaltenów (tab. 13).

Środowisko depozycji materii organicznej, jej typ genetyczny i stopień dojrzałości

Dystrybucja n-alkanów wykazała, że materia organiczna występująca w utworach furongu (kambru górnego) w tym otworze zawiera związki od 22 do 27 węgli w łańcuchu. Obecność związków o parzystej, wyższej niż 20 liczbie węgli w cząsteczce sugeruje, że w materii organicznej zachodziło zjawisko biodegradacji (por. Seifert, Moldowan, 1979) (fig. 43B, C). W spągu i stropie utworów w materii organicznej występuje również n-alkan C_{17} świadczący o obecności dobrze przeobrażonej materii organicznej pochodzącej z rozpadu alg (fig. 43A, D).

Wartość współczynników CPI wyliczona z dystrybucji n-alkanów wydzielonych z materii organicznej z utworów górnego kambru jest bardzo zróżnicowana (tab. 14). W spągu i stropie utworów materia organiczna jest dobrze przeobrażona, wartość CPI Tot jest zbliżona do jedności. W centralnej części utworów w materii organicznej dystrybucja n-alkanów ma nietypowy przebieg. Występują tu duże ilości związków o parzystej liczbie węgli powyżej C20, charakterystycznych dla rozkładu kwasów tłuszczowych (Maliński, Witkowski, 1988). W maksymalnej ilości pojawia się n-alkan C27, łączony z chitynowymi szczątkami organicznymi. Współczynniki CPI mają wartość znacznie przekraczającą jedność (tab. 14). Stosunek ilościowy węglowodorów izoprenoidowych (Pr/Ph) pozwala sądzić, że materia organiczna osadzała się w bardzo zróżnicowanych warunkach. W spągu i stropie badanego profilu kambru były one redukcyjne (stosunek Pr/Ph = 0,88 lub Pr/Ph = 0,87), natomiast w części centralnej zmieniały się od silnie redukcyjnych do utleniajacych (Pr/Ph = 0.21; Pr/Ph = 1.29) (tab. 14). Stosunek węglowodoru izoprenoidowego pristanu do ilości n-alkanu C_{17} według badaczy pozwala określić miejsce sedymentacji materii organicznej. W przypadku utworów kambru górnego materia organiczna osadzała się w basenie otwartym (Didyk i in., 1977).

Przebieg krzywej dystrybucji n-alkanów wydzielonych z bituminów występujących w utworach ordowiku dolnego (tremadok) wykazuje znaczne podobieństwo do dystrybucji związków z utworów kambru górnego (tab. 14, fig. 44H, I). Stosunek ilościowy węglowodorów izoprenoidowych (Pr/Ph) w utworach tremadoku świadczy o tym, że w basenie sedymentacyjnym warunki osadzania się materii organicznej były redukcyjne, a nawet silnie redukcyjne (tab. 14). Wartość współczynników CPI wskazuje na duży stopień



Fig. 42. Diagram trójkątny składu grupowego bituminów z utworów paleozoiku i mezozoiku w otworze wiertnicznym Narol PIG 2

Triangular diagram showing proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromaticas hydrocarbons and asphaltenes or resines in the bitumens extracted from the Paleozoic and Mesozoic deposits in Narol PIG 2 borehole



Fig. 43. Dystrybucja n-alkanów w utworach furongu z otworu wiertniczego Narol PIG 2

Distribution of n-alkanes in Furongian deposits in Narol PIG 2 borehole

181

Tabela 14 Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z utworów paleozoiku i mezozoiku z otworu wietrtniczego Narol PIG 2

C = 1 = 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1 + 1	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
(reochemical data for the hittim	ens in the Paleozoic and Mu	esozoic denosits from N	arol PILT / norenole
Occontinueur dutu for the ortuin			

Głębokość [m] Depth	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Pr/Ph	Pr /n-C ₁₇	Ph /n-C ₁₈	CPI _{Tot}	CPI 17-23	CPI 25-31	n-C max
1353,2	K ₁	wap	2,38	b.d.	b.d.	0,90	0,73	1,02	C ₁₈
1445,6	J_3	wap	1,69	b.d.	b.d.	0,62	0,39	1,56	C ₂₀
1669,	J_3	wap+dol	0,22	0,53	b.d.	0,96	0,84	1,17	C ₂₀
1730,3	J_3	wap	b.d.	b.d.	b.d.	0,87	0,86	0,80	C ₁₈
1834,1	J_3	wap	3,70	b.d.	b.d.	0,57	0,38	0,97	C ₂₀
1918,5	Sp	ilc	b.d.	b.d.	b.d.	1,08	1,24	0,73	C ₁₇
2291,0	Sld	mlc	1,25	b.d.	b.d.	1,13	1,14	0,77	C ₂₃ , C ₂₅
2601,5	Sld	mlc	b.d.	b.d.	b.d.	0,81	0,74	0,97	C ₂₀ , C ₁₇
2642,3	Sw	ilc	0,22	0,61	0,68	1,06	0,97	1,33	C ₂₄
2643,5	Sw	mlc	0,60	b.d.	b.d.	1,08	0,98	1,20	C ₁₇
2711,3	Sla	ilc	b.d.	b.d.	b.d.	0,86	0,64	1,26	C ₁₈
2728,5	Sla	lpk	0,70	0,57	0,60	0,98	0,92	1,09	C ₂₄
2976,5	Ot	psc+il	0,61	0,75	1,07	1,02	0,93	1,16	C ₂₅
2981,3	Ot	psc+il	0,26	0,50	0,57	1,09	0,91	1,69	C ₂₄
3000,5	$\epsilon_{_3}$	ilc	0,87	0,67	0,91	1,02	0,97	1,11	C ₂₅
3390,5	$\epsilon_{_3}$	ilc	1,29	b.d.	b.d.	1,34	1,02	1,52	C ₂₇
3477,3	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,21	0,64	0,93	1,10	0,96	1,43	C ₂₂ , C ₂₃
3575,0	$\epsilon_{_3}$	mlc	0,88	0,78	1,19	1,05	1,04	1,12	C ₂₅

Stratygrafia: $K_1 - kreda dolna, J_3 - jura górna, Sp - sylur przydol, Sld - sylur ludlow, Sw - sylur wenlok, Sla - sylur landower, Ot - ordowik tremadok, <math>C_3$ - furong (kambr górny)

Pozostałe objaśnienia przy tabeli 12

Stratigraphy: K_1 – Lower Cretaceous, J_3 – Upper Jurassic, Sp – Silurian Pridoli, Sld – Silurian Ludlow, Sw – Silurian Wenlock, Sla – Silurian Llandovery, Ot – Ordovician Tremadocian, ε_3 – Furongian (Upper Cambrian)

For other explanation see Table 12

przeobrażenia tej materii oraz że materiałem wyjściowym w znacznej mierze były bakterie, gdyż wartość CPI ₁₇₋₂₃ jest poniżej jedności (Seifert, Moldowan, 1980) (tab. 14).

Materia organiczna w utworach syluru dolnego (landower) jest dość zróżnicowana. W dolnych partiach utworów (głęb. 2728,5 m) dystrybucja n-alkanów ma przebieg zbliżony do tych z utworów ordowiku z głęb. 2976,5 m (fig. 44G, H). W górnych partiach utworów landoweru w materii organicznej występują głównie związki C₁₇, C₁₈, C₂₀, których obecność sugeruje, że materia pochodzi z rozkładu bakterii i alg (Tissot, Welte, 1978) i jest dobrze przeobrażona (fig. 44F).

W utworach wenloku występują n-alkany o krótkich łańcuchach: od n- C_{17} do n- C_{20} i n- C_{23} , oraz związki o długich łańcuchach: n- C_{25} , n- C_{24} i n- C_{26} . Ich zawartość jest różna (fig. 44D, E). Stosunek ilościowy węglowodorów izoprenoidowych (Pr/Ph) w tych utworach świadczy o tym, że w basenie sedymentacyjnym warunki osadzania się materii organicznej były redukcyjne (tab. 14). Wartość współczynnika CPI_{Tot} jest zbliżona do jedności, co wskazuje na duży stopień przeobrażenia materii, wartość CPI₁₇₋₂₃ jest poniżej jedności, co sugeruje, że materiałem wyjściowym w znacznej mierze były bakterie (tab. 14).

Dystrybucja n-alkanów wydzielonych z materii organicznej z dolnych partii utworów ludlowu i utworów przydolu wskazuje na jej dobre przeobrażenie, a materiałem wyjściowym były algi i bakterie, o czym świadczy głównie obecność n-alkanów od 16 do 20 węgli w łańcuchu (fig. 44A, C). W górnych partiach utworów ludlowu w materii organicznej prawdopodobnie występują dużo szczątków graptolitów, gdyż w maksymalnej ilości jest obecny n-alkan C_{25} łączony tym dobrze przeobrażonym materiałem organicznym (fig. 44B).

W utworach jury w skład n-alkanów wchodzą głównie związki o krótkich łańcuchach węglowych, a maksymalną zawartość osiąga związek n- C_{20} . Cząsteczki o długich łańcuchach węglowych, zawierające więcej niż 25 węgli w łańcuchu, występują w małych ilościach (fig. 45B–E). Wartość



Fig. 44. Dystrybucja n-alkanów w utworach ordowiku i syluru z otworu wiertniczego Narol PIG 2

Distribution of n-alkanes in Ordovician-Silurian deposits in Narol PIG 2 borehole





Fig. 45. Dystrybucja n-alkanów w utworach jury i kredy z otworu wiertniczego Narol PIG 2

Distribution of n-alkanes in the Jurassic and Cretaceous deposits in Narol PIG 2 borehole

wskaźników CPI _{Tot}, CPI ₁₇₋₂₃ i CPI ₂₅₋₃₁, odwzorowujących stopień przeobrażenia, jest mało czytelna ze względu na przeważającą ilość tylko jednego ze związków (tab. 14).

Przebieg krzywej dystrybucji n-alkanów wydzielonych z materii organicznej z utworów kredy dolnej wykazuje obecność głównie związków o krótkich łańcuchach węglowych C_{17} , C_{18} , C_{19} , a także n-alkanu C_{25} . Skład n-alkanów oznaczonych w tych utworach sugeruje, że materia organiczna pochodzi z rozpadu alg i bakterii, a także znaczny jest udział materiału terygenicznego. Materia organiczna jest dobrze przeobrażona. Wartość CPI _{Tot} wynosi 0,90, co wynika ze znacznego udziału związków o parzystej liczbie węgli w cząsteczce, pochodzących z rozpadu sinic i bakterii (Maliński, Witkowski, 1988) (tab. 14, fig. 45A).

Dystrybucja biomarkerów z grupy steranów w profilu utworów wczesnego paleozoiku w tym otworze pokazuje, że wśród oznaczonych związków najobficiej występuje steran C_{29} , są obecne również sterany C_{28} i C_{27} (tab. 15). Stwierdzono, że w pewnych warunkach na drodze ewolucji następuje rozwój mikroorganizmów przetwarzających materię organiczną w kierunku przewagi steroli C_{29} nad związkami C_{27} i C_{28} . Wiąże się to prawdopodobnie z rozkładem organizmów, takich jak morskie algi lub cyanobakterie (Fowler, Douglas, 1987).

Zaznacza się duży udział diasteranów w stosunku do steranów regularnych, co pozwala sądzić, że materia orga-

niczna jest przeobrażona, a diageneza zachodziła w środowisku skał ilastych (Mello i in., 1988).

Materia organiczna w kompleksie skalnym zawiera w grupie triterpanów dużą ilość związków pentacyklicznych, które są łączone z materią organiczną pochodzącą z rozpadu bakterii. Hopan C30H dominuje nad związkiem C_{20} H(17 α 21 β -norhopan), co sugeruje sedymentację osadów klastycznych. Zaobserwowane zmniejszanie zawartości związków z szeregu homohopanów $C_{31}-C_{35}$ potwierdza, że materia organiczna osadzała się w facji skał klastycznych (Peters, Moldowan, 1993). Tricykliczne terpany są obecne w niedużych ilościach, a maksymalną zawartością wyróżnia się związek C23T. Wartość wskaźnika Ts/(Ts+Tm) jest wysoka, sugerująca niski stopień przeobrażenia materii organicznej, co jest sprzeczne z innymi wskaźnikami dojrzałości biomarkerów (tab. 15). Seifert i Moldowan (1978), badając zachowanie steranów, terpanów i monoaromatów w procesie dojrzewania, stwierdzili, że związek z grupy terpanów 17α(H)-22,29,30-trisnorhopan (Tm) jest mniej odporny na przeobrażenia niż związek 18α(H)-22,29,30--trisnorhopan II (Ts). Należy przypuszczać, że na wartość wskaźnika Ts/(Ts+Tm) miały wpływ warunki analityczne. Przedstawiane w literaturze przypadki potwierdzają zniekształcanie danych w wyniku nakładania się związków w trakcie analizy chromatograficznej (Rullkötter,

Tabela 15

Biomarkery grupy triterpanów (m/z 191) oraz steranów (m/z 217) z materii organicznej w utworach wczesnego paleozoiku w otworze wiertniczym Narol PIG 2

Biomarkers triterpanes group (m/z 191) and steranes (m/z 217) from organic matter in Lower Paleozoic deposits in Narol PIG 2 borehole

Głębokość [m] Depth	Stratygrafia Stratigraphy	$T_{\rm s}/(T_{\rm s}+T_{\rm m})$	T / (T+P)	$C_{30}H / C_{20}H + C_{29}H$	$C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)$	C ₃₁ H22S / (22S+22R)	C ₂₄ TET/C ₂₃ T	$C_{31}H/(C_{35}H + C_{31}H)$	Hopany/ sterany	Disterany/ sterany reg $C_{27}D/C_{27}St+C_{27}D$	C ₂₇ S/ C ₂₈ S/ C ₂₉ sterany [%]
2642,3	Sw	0,38	0,20	0,53	0,09	0,59	0,55	0,33	0,26	0,35	26,3/26,1/47,6
2728,5	Sla	0,44	0,36	0,54	0,06	0,55	0,28	0,37	0,40	0,41	28,8/29,0/42,2
2976,5	Ot	0,40	0,30	0,55	0,09	0,56	0,28	0,37	0,38	0,41	30,7/26,1/43,2
2981,3	Ot	0,40	0,13	0,55	0,11	0,59	0,55	0,31	0,27	0,33	26,6/27,3/46,1
3000,5	\mathbb{C}_{3}	0,40	0,49	0,54	0,08	0,57	0,18	0,41	0,47	0,43	32,8/29,2/38,0
3477,3	\mathbb{C}_{3}	0,39	0,24	0,54	0,08	0,60	0,41	0,36	0,40	0,37	29,0/27,4/43,6
3575,0	$\epsilon_{_3}$	0,42	0,23	0,56	0,08	0,57	0,34	0,37	0,36	0,34	29,4/27,8/42,8

Stratygrafia: Sw – sylur wenlok, Sla – sylur landower, Ot – ordowik tremadok, ε_3 – furong (kambr górny)

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 tricyklicznych do sumy zawartości związków tricyklicznych i związków pentacyklicznych

 $C_{30}H/(C_{40}H+C_{20}H)$ – 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

C₃₁H22S/(22S+22R) – stosunek zawartości 17α21β(H) homohopanu-epimeru 22S do sumy zawartości 17α21β(H) homohopanu – epimerów 22S i 22R $C_{24}^{TET/C_{23}}T - stosunek zawartości C_{24}$ tetracyklicznego do zawartości C₂₃ tricyklicznego $C_{31}/(C_{31}+C_{33}) - stosunek zawartości 17α21β(H) homohopanu (epimer 22S+22R) do sumy zawartości homohopanów <math>C_{31}$ i C_{32}

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

C27/C28/C29 S % – zawartość związków z grupy steranów

Stratigraphy: Sw - Silurian Wenlock, Sla - Silurian Llandovery, Ot - Ordovician Tremadocian, C, - Furongian (Upper Cambrian) Ts/(Ts+Tm) – the ratio of the abundance 22,29,30-Trisnorhopane-II (Ts) to sum the abundances 22,29,30-Trisnorhopane-II (Ts) and 22,29,30-Trisnorhopane-II (Ts) (Ts) and 22,29,30-Trisnorhopane-II (Ts) and 22,29,30-Trisnorhopanenorhopane (Tm)

T/(T+P) - the ratio of the abundance Tricyclic terpanes to sum of the abundances Tricyclic terpanes and Pentacyclic terpanes

 $C_{30}H/(C_{30}H+C_{29}H)$ – the ratio of the abundance $17\alpha 21\beta(H)$ –hopane to sum of the abundances $17\alpha 21\beta(H)$ -hopane and $17\alpha 21\beta(H)30$ -norhopane

 $C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)$ – the ratio of the abundance 17β21α(H)- moretane to sum of the abundances 17α21β(H)-hopane and 17β21α(H)-moretane

 C_{ij} H22S/(22S+22R) – the ratio of the abundance 17a21β(H) homohopane = epimer 22S to sum the abundances 17a21β(H) homohopane = epimer 22S + 22R $C_{24}TET/C_{23}T$ – the ratio of the abundances Tetracyclic (C_{24}) and Tricyclic (C_{23})

 $C_{34}(C_{34}+C_{35})$ - the ratio of the abundance of $17\alpha 21\beta(H)$ homohopane (epimer 22S + 22R) to sum of the abundances of homohopanes C_{34} 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

Wendisch, 1982). Nie stwierdzono występowania znacznej ilości moretanu w tych utworach (tab. 15), co świadczy o przeobrażeniu materii organicznej (Seifert, Moldowan, 1980).

Przedstawione wyniki badań geochemicznych pozwalają stwierdzić, że w profilu otworu Narol PIG 2 w utworach wczesnego paleozoiku nie występują "dobre" skały macierzyste do generowania węglowodorów. Wyższa zawartość wegla organicznego w utworach syluru dolnego (landower, wenlok) występuje jedynie punktowo. Ogólnie w tych utworach znajduje się niewiele składników labilnych. Wartość współczynnika migracji określa niewielką ilość bituminów obecną w badanym kompleksie skalnym jako syngenetyczną z osadem, jedynie w utworach syluru górnego (przydol) mała ilość występujących tam bituminów ma charakter epigenetycznych z osadem.

W utworach jury górnej wyższa zawartość wegla organicznego występuje jedynie punktowo, natomiast słabo przebadane utwory kredy dolnej można uznać za "dobre" skały macierzyste do generowania węglowodorów.

Materia organiczna w badanych utworach wczesnego paleozoiku pochodzi z rozpadu alg i bakterii, ale zaznacza się duży udział szczątków chitynowych. W utworach jury górnej i kredy dolnej wyjściowa materia organiczna pochodzi z rozkładu bakterii i alg, a współwystępuje z nią dobrze przeobrażona materia typu humusowego.

Materia organiczna występująca w badanych utworach jest dobrze przeobrażona, jedynie w utworach jury górnej wykazuje ślady degradacji.

Przemysław KARCZ

CHARAKTERYSTYKA PIROLITYCZNA BADANYCH UTWORÓW

METODY BADAŃ

W celu oznaczenia zawartości węgla organicznego oraz jego pochodzenia i dojrzałości, wykonano analizę pirolityczną przy użyciu aparatu Rock-Eval 6 w wersji Turbo. Analizę przeprowadzono w Pracowni Geochemicznej PIG--PIB w Warszawie.

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 drugim cyklu próbka zostaje przełożona do pieca oksydacyjnego, gdzie w atmosferze tlenu jest podgrzewana do temperatury 850°C. Proces przyrostu temperatury jest sterowany programatorem, który zapewnia jej stały wzrost. Podczas cyklu pirolitycznego tzw. 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 której trakcie są uwalniane węglowodory oraz dwutlenek i tlenek węgla 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 produktywnego (PC), nieproduktywnego (RC) i całkowitego (TOC) oraz zawartość węgla mineralnego (MinC).

OTWÓR WIERTNICZY NAROL IG 1

Próbki

Analizie pirolitycznej poddano 28 próbek skał drobnoklastycznych, w zdecydowanej większości iłowców, które niejednokrotnie były przeławicone mułowcami, łupkami, piaskowcami lub marglami. Przebadane próbki zasięgiem stratygraficznym reprezentują utwory syluru, ordowiku i kambru.

Z grupy ośmiu próbek sylurskich dwie pochodzą z interwału stratygraficznego ludlowu (2300,10 i 2534,20 m), cztery reprezentują wenlok (2929,50–2996,80 m) oraz dwie przypadają na landower (2999,30 i 3009,40 m). Grupę ośmiu próbek ordowickich tworzą: trzy próbki dla katu (3070,30–3114,30 m), trzy próbki dla sandbu (3159,45– 3200,30 m) oraz dwie dla tremadoku (3259,30 i 3268,40 m). Kambr jest reprezentowany przez 12 próbek utworów furongu (3277,50–3401,30 m) (tab. 16).

Zawartość, typ genetyczny i dojrzałość materii organicznej

Ze względu na wysoki stopień przeobrażeń termicznych wszystkich przebadanych próbek oraz bardzo niskie wartości wyników wybranych parametrów, wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval należy podzielić na dwie grupy. Pierwsza z grup jest zdominowana przez wyniki, w stosunku do których istnieje pewność, że przedstawiają one właściwy typ i dojrzałość materii organicznej. Natomiast grupa druga jest reprezentowana przez wyniki o wartościach bardzo niskich, będących na granicy wykrywalności aparatu. W związku z tym wyniki z grupy drugiej niekoniecznie odzwierciedlają wiarygodną informację geochemiczną w odniesieniu do typu i dojrzałości materii organicznej.

Pierwsza grupa jest zdominowana przez wyniki, które swoim zasięgiem stratygraficznym obejmują próbkę z utworów ludlowu (2534,2 m), wszystkie próbki z wenloku (2929,5-2996,8 m), próbkę z landoweru (2999,3 m), próbki z katu (3083,1–3114 m), próbkę z sandbu (3193,9 m), próbki z tremadoku (3259,3-3268,4 m) oraz zdecydowaną większość próbek z furongu (3277,5-3353,3 i 3370,5-3393,2 m) (fig. 46). Potencjał weglowodorowy (HI) próbek waha się w granicach od 11 do 127 mgHC/gTOC, a stopień dojrzałości termicznej materii organicznej wyrażonej za pomocą parametru Tmax mieści się w granicach 329-606°C. Zawartości TOC, będące miarą zasobności w materię organiczną, wynoszą od 0,05 do 2,43% wag., a wielkość potencjału generacyjnego wyrażonego za pomocą parametru S2 mieści się w przedziale 0,06–0,27 mgHC/gSkały. Główny udział w zawartości TOC stanowi nieproduktywny rezydualny węgiel organiczny (RC), wynoszący średnio 95%, co w powiązaniu z wartościami parametrów Tmax i HI oraz TOC i S2 pozwala stwierdzić, że w tej grupie przebadanych próbek znajdują się skały pozbawione macierzystości względem generowania węglowodorów. Stopień przeobrażeń termicznych próbek z całej powyższej grupy wskazuje, że znajdują się one w fazie generowania weglowodorów

gazowych i prawdopodobnie zrealizowały w pełni swój pierwotny potencjał generacyjny. Materia organiczna występująca w tej grupie próbek to zubożony w wodór i zmieniony kerogen noszący charakterystykę geochemiczną (zawartość H i O) kerogenu typu III, ale pochodzący prawdopodobnie od kerogenu typu II.

Druga grupa jest zdominowana przez wyniki, które swoim zasięgiem stratygraficznym pokrywają próbkę z utworów ludlowu (2300,1 m), landoweru (3009,4 m), katu (3070,3 m), sandbu (3159,45 i 3200,3 m) oraz dwie próbki z furongu (3358,2 i 3401,3 m). Potencjał węglowodorowy (HI) tych próbek waha się w granicach od 97 do 428 mgHC/gTOC, a wartości parametru Tmax mieszczą się w granicach 314– 502°C. Zawartości TOC wynoszą od 0,02 do 0,09% wag, a wielkość potencjału generacyjnego S2 mieści się w przedziale 0,06–0,11 mgHC/gSkały. Ze względu na zbyt niskie wartości parametrów S2 i TOC, wyników tych nie można uznać za wiarygodne. W związku z tym na ich podstawie nie można wnioskować ani o dojrzałości, ani o pochodzeniu materii organicznej.



Fig. 46. Zależności pomiędzy wskaźnikiem wodorowym i tlenowym w otworze wiertnicznym Narol IG 1

Relationship between the hydrogen and oxygen indexes in organic matter in Narol IG 1 borehole

16
3
e
9
Ta

Wyniki analizy materii organicznej metodą pirolityczną Rock-Eval w otworze wiertniczym Narol IG 1

Results of Rock-Eval pyrolysis of organic master in Narol IG 1 borehole

Straty	grafia	Litologia	Próbka	SI	S2	Tmax	IH	IO	Id	TOC	RC	PC	MinC
Strati	graphy	Lithology	Sample	[mgHC	/gSkały]	[_0C]	[mgHC/gTOC]	[mgCO ₂ /gTOC]	[mgHC/gSkały]		[% wag]		[%]
1	2	3	4	w	9	۲	×	6	10	11	12	13	14
		iłowiec/ mułowiec	2300,10	0,02	0,11	490	252	127	0,17	0,05	0,03	0,01	0,19
	MOIDHI	iłowiec/ mułowiec	2534,20	0,02	0,08	490	117	23	0,21	0,07	0,06	0,01	0,20
		iłowiec	2929,50	0,05	0,15	456	18	11	0,23	0,83	0,81	0,02	4,49
		iłowiec	2934,20	0,03	0,09	570	16	14	0,28	0,57	0,56	0,01	2,12
Juite	Wenlok	iłowiec	2990,60	0,04	0,16	587	15	5	0,18	1,06	1,04	0,02	1,94
		iłowiec	2996,80	0,06	0,27	599	11	3	0,18	2,43	2,40	0,03	0,76
	-	iłowiec/ łupek	2999,30	0,04	0,20	606	19	5	0,18	1,04	1,02	0,02	0,88
	landower	iłowiec/ łupek	3009,40 *	0,02	0,10	491	180	33	0,18	0,05	0,04	0,01	0,28
		iłowiec	3070,30*	0,02	0,06	336	114	100	0,21	0,05	0,04	0,01	2,41
	kat	iłowiec	3083,10 *	0,03	0,11	441	88	46	0,23	0,12	0,11	0,01	0,85
		iłowiec	3114,30	0,03	0,10	491	60	36	0,22	0,16	0,15	0,01	0,16
		iłowiec	3159,45 *	0,03	60'0	314	67	95	0,25	0,09	0,08	0,01	0,83
OIDUNIK	sandb	iłowiec	3193,90	0,02	0,08	376	53	29	0,22	0,14	0,13	0,01	1,73
		iłowiec/ margiel	3200,30 *	0,02	0,08	355	169	112	0,20	0,05	0,04	0,01	4,63
	- lobourout	iłowiec	3259,30	0,03	0,12	604	18	0	0,19	0,68	0,66	0,01	0,12
	II CIIIAUUK	piaskowiec/ iłowiec	3268,40	0,03	0,11	340	16	3	0,23	0,65	0,64	0,01	0,05
		iłowiec	3277,50	0,02	0,08	490	58	21	0,19	0,15	0,14	0,01	0,27
Vamhr	firma	iłowiec	3285,50	0,02	0,10	605	58	10	0,18	0,17	0,16	0,01	0,21
Nalliu	g110 111 1	iłowiec/ piaskowiec	3321,40	0,03	0,08	489	48	35	0,25	0,17	0,16	0,01	0,21
		iłowiec/ mułowiec	3348,30	0,02	0,07	339	50	3	0,21	0,14	0,14	0,01	0,11

-	2	3	4	v	9	7	œ	6	10	11	12	13	14
		iłowiec	3353,30	0,02	0,06	489	118	35	0,22	0,05	0,05	0,01	0,11
		iłowiec	3358,20*	0,02	0,09	489	266	14	0,21	0,03	0,02	0,01	0,39
		iłowiec/ mułowiec	3370,50	0,03	0,08	329	20	22	0,29	0,42	0,40	0,01	0,15
	J	iłowiec/ mułowiec	3378,30	0,03	0,09	331	12	17	0,24	0,76	0,74	0,02	0,28
NAIIIDI	guoint	iłowiec/ mułowiec	3382,20	0,02	0,07	470	48	7	0,24	0,15	0,14	0,01	0,10
		iłowiec/ piaskowiec	3388,10	0,02	0,07	539	127	22	0,24	0,05	0,04	0,01	0,58
		iłowiec/ piaskowiec	3393,20	0,01	0,06	489	63	2	0,20	0,09	0,09	0,01	0,18
		iłowiec/ piaskowiec	3401,30*	0,02	0,09	502	428	10	0,22	0,02	0,01	0,01	0,12
S1 - zav	vartość wolny.	ch węglowodorów obec	enych w próbce	skalnej, uwol	nionych w trał	ccie pirolizy w	temperaturze 3	300°C					

- - zawartość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze od 300 do 650°C S2 –
- temperatura, w której występuje maksymalny kraking kerogenu i następuje maksimum generowania węglowodorów Tmax
 - wskaźnik wodorowy liczony ze wzoru: $100 \times S2 / TOC$ - IH
 - wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: $100 \times S3 / TOC$ - IO
- wskaźnik produktywności liczony ze wzoru: S1 / (S1 + S2) – Id
- całkowita zawartość węgla organicznego liczona ze wzoru: PC + RC TOC -
- zawartość węgla rezydualnego liczona ze wzoru: (S4CO2 \times 12 / 440) + (S4CO \times 12 / 280) RC –
- zawartość węgla pirolitycznego liczona ze wzoru: $[(S1 + S2) \times 0,083 + (S3 \times 12 / 440) + (S3CO + 0,5 S3^{\circ}CO) \times 12 / 280]$ PC
 - całkowita zawartość węgla mineralnego liczona ze wzoru $[(S3' \times 12 / 440) + (S3'CO / 2) \times (12 / 280)] + [(S5 \times 12 / 440)]$ próbki grupy drugiej (szczegóły w tekście) MinC-| *
- content of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C S1 –
- content of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C S2 –
- temperature of maximum cracking of kerogen and maximum generation of hydrocarbon Tmax -
- hydrogen index calculated from the formula $100\times\text{S2}\,/\,\text{TOC}$ - IH
- oxygen index calculated from the formula $100\times S3\,/\,TOC$ - IO
- production index calculated from the formula S1 / (S1 + S2) – Id
- total organic carbon content calculated from the formula PC + RC TOC -
- residual organic carbon content calculated from the formula (S4CO2 \times 12 / 440) + (S4CO \times 12 / 280) RC –
- pyrolytic organic carbon content calculated from the formula $[(S1 + S2) \times 0,083 + (S3 \times 12/440) + (S3CO + 0,5S3^{2}CO) \times 12/280]$ PC
 - total mineral carbon content calculated from the formula $[(33' \times 12/440) + (33'CO/2) \times (12/280)] + [(S5 \times 12/440)]$ samples of the second group (see text) MinC-| *

Tabela 16 cd.

OTWÓR WIERTNICZY NAROL PIG 2

Próbki

Analizie pirolitycznej poddano 49 próbek skał drobnoklastycznych, w zdecydowanej większości mułowców i iłowców oraz również bardzo drobnoziarnistych, ciemnoszarych piaskowców. Przebadane próbki swoim zasięgiem stratygraficznym reprezentują utwory syluru, ordowiku i kambru.

Interwał stratygraficzny syluru jest reprezentowany przez zestaw 10 próbek, które pochodzą z zakresu głębokości od 2381,0 do 2727,20 m. Z kolei ordowiku obejmuje grupę 16 próbek z interwału głębokości od 2729,4 do 2918,4 m. Grupę 23 próbek kambryjskich (furong) pobrano z głęb. 2991,6–3649,8 m (tab. 17).

Zawartość, typ genetyczny i dojrzałość materii organicznej

Podobnie jak w profilu Narol IG 1, przebadane próbki wykazują wysoki stopień przeobrażeń termicznych oraz bardzo niskie wartości wybranych parametrów. Z tego względu również w profilu Narol PIG 2 wyniki analizy pirolitycznej Rock-Eval należy podzielić na dwie grupy. Pierwsza z nich reprezentuje wyniki pewne, określające właściwy typ i dojrzałość materii organicznej. Druga grupa obejmuje wyniki o wartościach bardzo niskich, będących na granicy wykrywalności aparatu. Powoduje to, że wyniki z grupy drugiej nie odzwierciedlają wiarygodnej informacji



Fig. 47. Zależności pomiędzy wskaźnikiem wodorowym i tlenowym w otworze wiertnicznym Narol PIG 2

Relationship between the hydrogen and oxygen indexes in organic matter in Narol PIG 2 borehole

17
a
Ð
q
<u>_</u> a

Wyniki analizy materii organicznej metodą pirolityczną Rock-Eval w otworze wiertniczym Narol IG 1

Results of Rock-Eval pyrolysis of organic master in Narol IG 1 borehole

Stratygrafia	Litologia	Próbka	S1	S2	Tmax	IH	IO	Id	TOC	RC	PC	MinC
Stratigraphy	Lithology	Sample	[mgHC/ ₁	gSkały]	[°C]	[mgHC/gTOC]	[mgCO ₂ /gTOC]	[mgHC/gSkały]		[% wag]		[%]
1 2	3	4	w	9	7	8	6	10	11	12	13	14
	mułowiec	2381,00	0,02	0,10	406	51	17	0,18	0,19	0,18	0,01	0,12
	mułowiec	2480,00	0,02	0,10	489	82	78	0,19	0,12	0,11	0,01	0,33
	mułowiec	2481,20	0,02	0,10	491	40	30	0,18	0,24	0,23	0,01	0,45
	iłowiec	2545,00	0,04	0,11	515	23	29	0,25	0,50	0,49	0,02	1,40
	iłowiec	2641,30	0,03	0,14	552	34	25	0,16	0,42	0,40	0,02	1,31
Sylur	iłowiec	2703,20	0,02	0,08	462	73	25	0,19	0,12	0,11	0,01	0,29
	mułowiec	2711,30	0,06	0,26	608	4	10	0,19	6,00	5,96	0,04	2,23
	mułowiec	2717,10	0,06	0,59	603	12	7	0,10	4,87	4,80	0,07	1,26
	mułowiec	2719,40	0,03	0,26	584	15	7	0,10	1,74	1,71	0,03	0,80
	mułowiec	2727,20	0,03	0,23	583	13	8	0,12	1,78	1,75	0,03	06,0
	mułowiec	2729,40	0,02	0,07	489	52	53	0,23	0,14	0,13	0,01	3,73
	mułowiec	2739,40 *	0,01	0,06	491	67	202	0,18	0,07	0,05	0,01	5,17
	mułowiec	2742,10*	0,02	0,10	490	250	130	0,17	0,04	0,03	0,01	1,64
	iłowiec	2869,20	0,11	0,10	320	30	52	0,51	0,35	0,32	0,03	0,71
	iłowiec	2871,40	0,03	0,12	443	38	23	0,21	0,31	0,30	0,01	0,39
Ordentity	iłowiec	2875,60	0,02	0,08	432	41	65	0,17	0,21	0,20	0,01	1,48
Oluowik	mułowiec	2889,50*	0,02	0,08	434	62	146	0,24	0,13	0,11	0,02	0,99
	mułowiec	2894,50	0,03	0,09	343	64	28	0,23	0,15	0,14	0,01	1,61
	mułowiec	2896,50*	0,02	0,09	480	290	168	0,17	0,03	0,02	0,01	0,04
	mułowiec	2896,90*	0,02	0,09	467	233	169	0,20	0,04	0,03	0,01	0,05
	iłowiec	2899,50*	0,03	0,11	341	65	270	0,23	0,17	0,13	0,04	1,46
	mułowiec	2903,50*	0,03	0,10	457	344	223	0,21	0,03	0,02	0,01	0,06

-	ŀ	-				_			-		Tał	ela 17 cd.
3 4 5 6	4 5 6	5 6	9		٢	8	6	10	11	12	13	14
mułowiec 2906,50* 0,02 0,08	2906,50* 0,02 0,08	0,02 0,08	0,08		458	292	152	0,20	0,03	0,02	0,01	0,10
mułowiec 2912,50* 0,02 0,10	2912,50* 0,02 0,10	0,02 0,10	0,10		491	198	44	0,20	0,05	0,04	0,01	0,10
iłowiec 2914,50* 0,02 0,08	2914,50* 0,02 0,08	0,02 0,08	0,08		489	226	122	0,20	0,03	0,02	0,01	0,17
mułowiec 2918,40 0,02 0,0	2918,40 0,02 0,0	0,02 0,0	0,0	9	606	21	38	0, 21	0,45	0,44	0,02	0,33
iłowiec 2991,60 0,03 0,	2991,60 0,03 0,	0,03 0,	0,	05	489	41	67	0,42	0,11	0,11	0,01	0,17
iłowiec 3000,70 0,02 0	3000,70 0,02 0	0,02 0		,07	547	38	12	0,26	0,17	0,17	0,01	0,32
iłowiec 3016,40 0,04	3016,40 0,04	0,04		0,08	448	52	27	0,33	0,15	0,14	0,01	0,25
piaskowiec 3142,20 0,03	3142,20 0,03	0,03		0,05	308	54	10	0,41	0,09	0,08	0,01	0,05
piaskowiec 3250,40 * 0,02	3250,40* 0,02	0,02		0,06	490	359	0	0,23	0,02	0,01	0,01	0,29
piaskowiec 3309,90 * 0,05	3309,90 * 0,05	0,05		0,10	473	406	116	0,32	0,02	0,01	0,01	0,12
piaskowiec 3347,40 * 0,06	3347,40* 0,06	0,06		0,11	490	192	65	0,37	0,06	0,04	0,02	0,24
mułowiec 3370,70 0,04	3370,70 0,04	0,04		0,10	491	49	56	0,27	0,20	0,19	0,01	0,26
mułowiec 3390,70 0,04 (3390,70 0,04 (0,04 0	0	,07	329	37	39	0,41	0,18	0,17	0,01	0,24
mułowiec $3415,50*$ $0,02$ (3415,50* 0,02 (0,02 0)	,08	491	34	119	0,20	0,24	0,23	0,02	2,15
mułowiec 3450,80 0,06 0	3450,80 0,06 0	0,06 0	0	,09	586	36	19	0,39	0,25	0,24	0,01	0,20
mułowiec 3460,20 0,04 0	3460,20 0,04 0	0,04 0	0	,09	335	46	7	0,29	0,19	0,18	0,01	0,15
mułowiec 3490,80 0,02	3490,80 0,02	0,02		0,05	491	67	33	0,24	0,08	0,07	0,01	0,73
mułowiec 3520,10 0,02	3520,10 0,02	0,02		0,09	477	42	18	0,21	0,21	0, 19	0,02	0,30
mułowiec 3532,40 0,02	3532,40 0,02	0,02		0,07	490	23	28	0,24	0,30	0,29	0,01	0,34
mułowiec 3553,20 0,03	3553,20 0,03	0,03		0,07	488	38	4	0,29	0,18	0,17	0,01	0,14
mułowiec 3573,20 0,03	3573,20 0,03	0,03		0,06	611	13	4	0,35	0,47	0,46	0,01	0,33
mułowiec 3601,50 0,04	3601,50 0,04	0,04		0,03	404	3	10	0,55	1,21	1,20	0,01	0,08
mułowiec 3620,90 0,02 0	3620,90 0,02 0	0,02 0		,04	492	24	2	0,32	0,16	0,16	0,01	0,10
mułowiec 3630,80 0,02 0	3630,80 0,02 0	0,02 0	0	,07	489	42	22	0,26	0,16	0,15	0,01	0,52
mułowiec 3639,90 0,01	3639,90 0,01	0,01		0,03	489	18	3	0,30	0,17	0,17	0,00	0,11
mułowiec 3643,20 0,02	3643,20 0,02	0,02		0,06	490	47	22	0,23	0,12	0,12	0,01	0,07
mułowiec 3649,80 0,02	3649,80 0,02	0,02		0,06	302	44	29	0,25	0,14	0,13	0,01	0,08

191

geochemicznej w odniesieniu do typu i dojrzałości materii organicznej.

Pierwsza grupa jest zdominowana przez wyniki, które swoim zasięgiem stratygraficznym obejmują wszystkie próbki wieku sylurskiego (2381,0-2727,2 m), niewielką liczbę próbek z ordowiku (2729,4; 2869,2-2875,6; 2894,5 i 2918,4 m) oraz większość próbek z kambru (2991,6-3142,2; 3370,7-3390,7 i 3450,8-3649,8 m). Próbki z tej grupy w większości wykazują znaczne podobieństwo zarówno pod względem typu materii organicznej, jak i stopnia jej przeobrażenia termicznego (fig. 47). Potencjał weglowodorowy (HI) próbek waha się w granicach od 3 do 82 mgHC/ gTOC, a stopień dojrzałości termicznej materii organicznej wyrażonej za pomocą parametru Tmax mieści się w granicach 302-611°C. Zawartości TOC, będące miarą zasobności w materię organiczną, wynoszą od 0,08 do 6,00% wag., a wielkość potencjału generacyjnego wyrażonego za pomocą parametru S2 mieści się w przedziale 0,03–0,59 mgHC/ gSkały. Główny udział w zawartości TOC stanowi nieproduktywny rezydualny węgiel organiczny (RC), wynoszący średnio 96%, co w powiązaniu z wartościami parametrów Tmax i HI oraz TOC i S2 pozwala stwierdzić, że w tej grupie przebadanych próbek znajdują się skały pozbawione macierzystości względem generowania węglowodorów. Stopień przeobrażeń termicznych próbek z całej powyższej grupy wskazuje, że znajdują się one w fazie generowania węglowodorów gazowych i prawdopodobnie zrealizowały w pełni swój pierwotny potencjał generacyjny. Materia organiczna występująca w tej grupie próbek to zubożony w wodór i zmieniony kerogen o geochemicznych cechach (zawartość H i O) kerogenu typu III, wywodzący się najprawdopodobniej z kerogenu typu II.

Druga grupa jest zdominowana przez wyniki, które zasięgiem stratygraficznym obejmują zdecydowaną większość próbek ordowickich (2739,4; 2742,1; 2889,5 i 2896,5– 2914,5 m) oraz nieliczne próbki kambryjskie (3250,4–3347,4 i 3415,5 m). Potencjał węglowodorowy (HI) tych próbek waha się w granicach od 34 do 406 mgHC/gTOC, a wartości parametru Tmax – od 341 do 491°C. Zawartości TOC wynoszą od 0,02 do 0,24% wag, a wielkość potencjału generacyjnego S2 mieści się w przedziale 0,06–0,11 mgHC/gSkały. Ze względu na zbyt niskie wartości parametrów S2 i TOC wyników tych nie można uznać za wiarygodne. Na ich podstawie nie można wnioskować ani o dojrzałości, ani o pochodzeniu materii organicznej.