

WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

CHARAKTERYSTYKA PETROLOGICZNA ORAZ DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA MATERII ORGANICZNEJ ROZPROSZONEJ W UTWORACH DOLNEGO PALEOZOIKU Z OTWORU WIERTNICZEGO KĘTRZYN IG 1

METODY BADAŃ

Charakterystykę petrologiczną materii organicznej rozproszonej w profilu utworów dolnego paleozoiku z otworu wiertniczego Kętrzyn IG 1, z interwału głęb. 1480,1–1824,7 m, przeprowadzono na podstawie analizy 13 próbek reprezentujących utwory syluru (wenlok)–kambru dolnego.

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 liptynitów, a także impregnacji bitumicznych.

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

Pomiary wykonano w imersji, na polerowanych płytkach skał osadowych zawierających materiał witynitopodobny o cechach optycznych witynitów (stałe bituminy/bitumin, zooklasty) oraz fyto-klasty (np. zwitrynitizowane fragmenty trylobitów). Składniki te charakteryzują się liniowym wzrostem zdolności odbicia światła wraz ze wzro-

stem stopnia dojrzałości (Stach i in., 1982). Wymagana wielkość ziaren $>5 \mu\text{m}$ jest minimalną, niezbędną do uzyskania właściwego wyniku (Jacob, 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 refrakcyjności: 0,4958 i 0,9207%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; blendy pomiarowej o wielkości 0,16 mm oraz olejku imersyjnego o $n_D = 1,515$ w temp. 20–25°C.

Analizę ilościową przeprowadzono metodą planimetriowania powierzchni preparatów, przy skoku mikrośruby równym 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 13.

CHARAKTERYSTYKA PETROLOGICZNA MATERII ORGANICZNEJ

Kambr

Utwory **kambru dolnego i środkowego** przeanalizowano w 4 próbkach ilowców i piaskowców z interwału głęb. 1678,5–1824,7 m. Zawierają one skąpą materię organiczną (0,10–0,20% planimetrowanej powierzchni próbek), reprezentowaną głównie przez silnie rozproszone, drobne (2–5 μm) ziarna bituminu, tworzące lokalnie, wraz z materiałem ilastym, asocjację organiczno-mineralną typu bitumicznego (AOM). W osadach ilastych stanowi ona tło, w któ-

rym tkwią większe (20–30 μm) organo- czy fyto-klasty oraz nieliczne laminki stałych bituminów (tab. 13, fig. 23; 24A, B). W piaskowcach AOM wypełnia pory w skale lub otacza ziarna kwarcu tworząc rodzaj spoiwa kontaktowego.

W badanych utworach źródłem materiału organicznego są najprawdopodobniej lipidy pochodzące od alg bentonicznych, redukcyjne bakterie siarkowe oraz zwitrynitizowane szczątki np. trylobitów (fyto-klasty).

W analizowanych osadach zdecydowanie dominuje syngenetyczny materiał organiczny. Materiał epigenetyczny

Tabela 13

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach kambru–syluru
Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Cambrian–Silurian deposits

Głębokość [m]	Stratygrafia	Litologia	WTP [%]	Inertynit [%]	Liptynit [%]	MO [%]	R_o średnie [%]	Zakres pomiarów	Liczba pomiarów
1824,7	kambr dolny	piaskowce	0,1	–	–	0,10	0,92	0,65–1,32	25
1774,2	kambr dolny	mułowce	0,2	–	–	0,20	0,85	0,62–1,27	35
1725,0	kambr dolny	piaskowce	0,1	–	–	0,10	0,83	0,62–1,28	16
1678,5	kambr środkowy	piaskowce	0,2	–	–	0,20	0,78	0,55–1,25	25
1602,3	ordowik, daping	wapienie	0,1	–	ślady	0,10	0,74	0,55–1,22	15
1569,4	ordowik, kat	iłowce	0,1	–	0,1	0,20	0,71	0,54–1,16	45
1569,0	ordowik, kat	iłowce, wapienie	0,5	–	0,1	0,50	0,63	0,51–1,13	80
1568,5	ordowik, kat	iłowce	0,6	–	0,4	1,00	0,64	0,50–1,10	95
1545,3	ordowik, hirnant	iłowce, wapienie	0,5	0,1	0,5	1,10	0,59	0,49–1,10	100
1530,9	sylur, landower	wapienie	0,3	–	0,2	0,50	0,61	0,50–1,12	65
1513,3	sylur, landower	iłowce	1,1	0,1	0,9	2,10	0,59	0,46–1,10	110
1488,7	sylur, wenlok	iłowce, wapienie	0,6	0,1	0,4	1,10	0,58	0,48–1,11	90
1480,1	sylur, wenlok	iłowce	0,2	ślady	0,3	0,60	0,56	0,45–1,08	65

WTP – materiał wityrinitopodobny (zooklasty, stałe bituminy, fytozooklasty); MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetryczną
WTP – vitrinite-like matter (zooclasts, solid bitumen, phytoclasts); MO – organic matter contents determined by a planimetric method

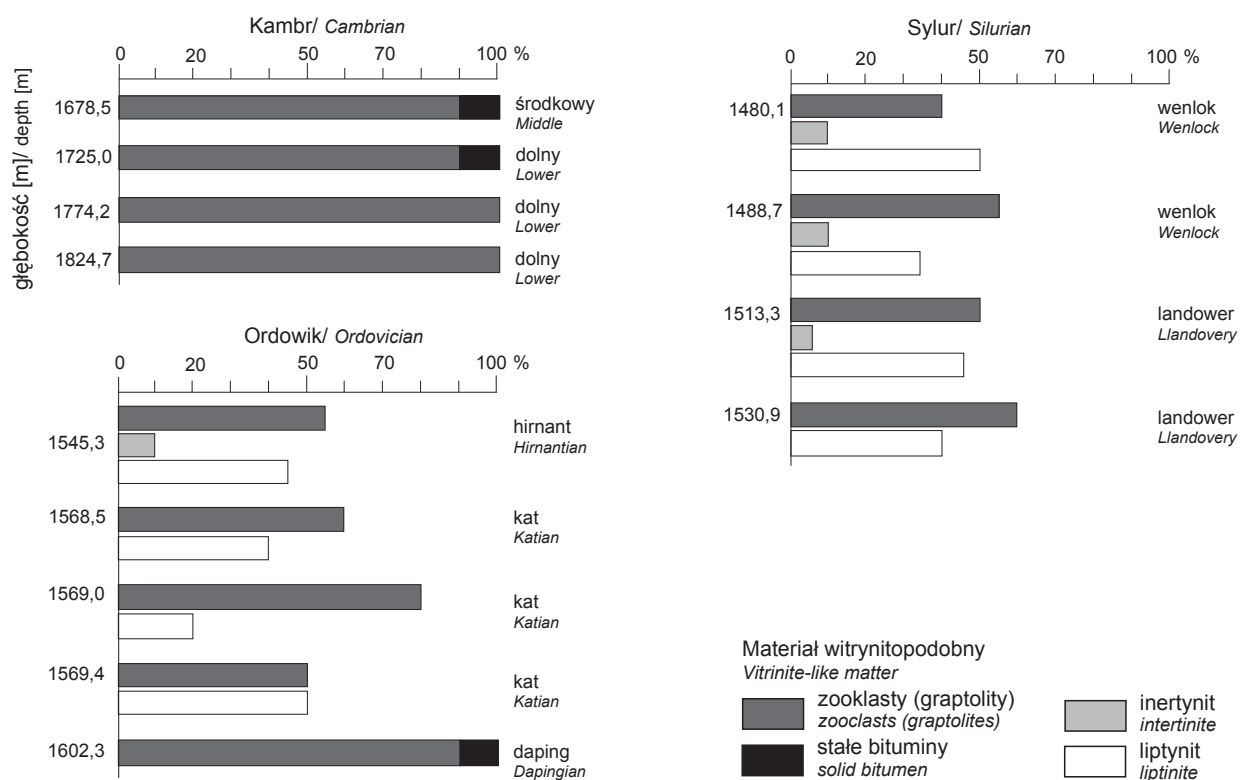


Fig. 23. Skład maceralny materii organicznej w utworach kambru–syluru

Distribution of organic matter content in the Cambrian–Silurian deposits

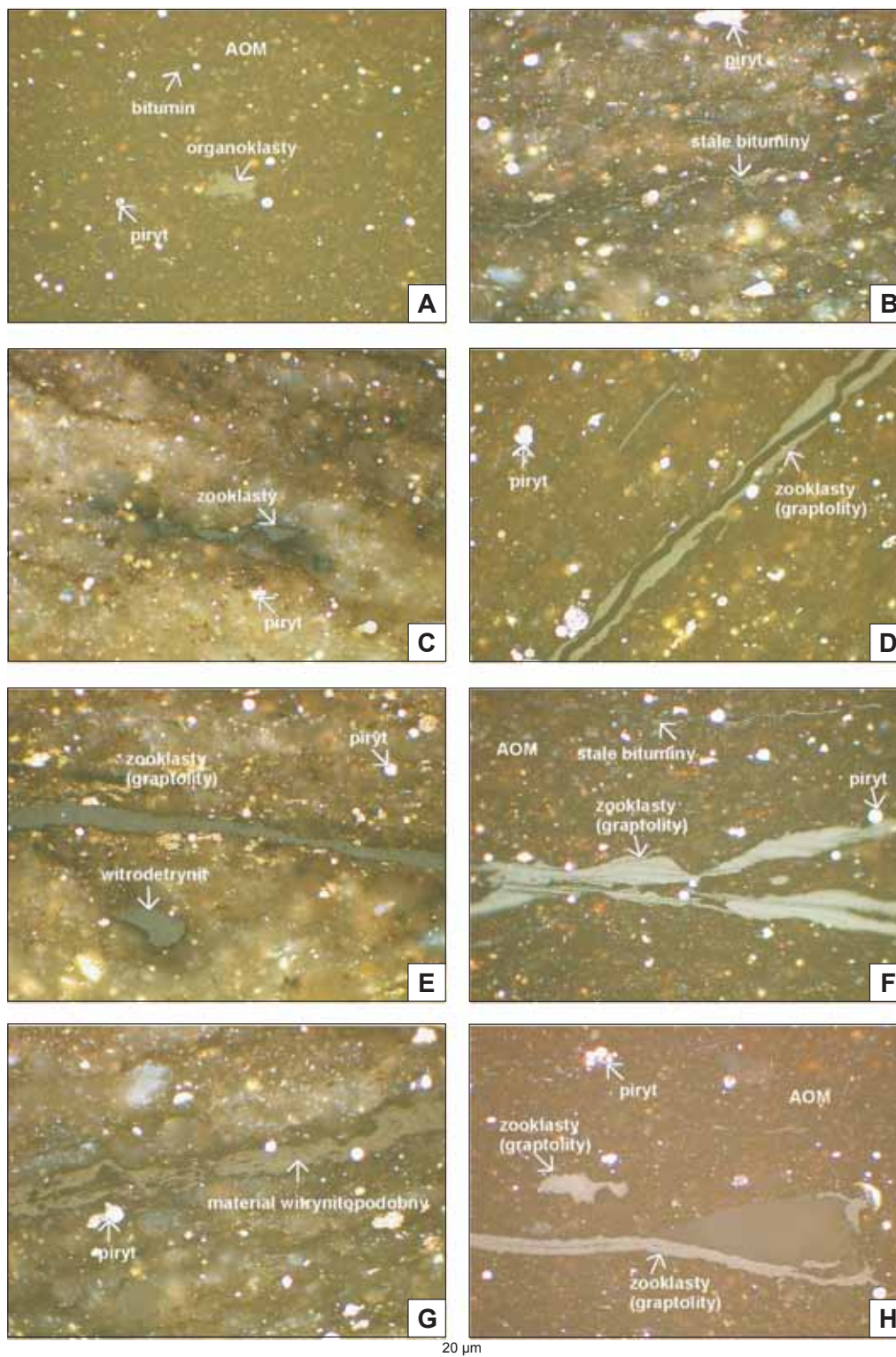


Fig. 24. Materia organiczna w utworach kambru–syluru (światło białe)

A – kambr dolny, głęb. 1774,2 m, imersja; **B** – kambr środkowy, głęb. 1678,5 m, imersja; **C** – ordowik, daping, głęb. 1602,3 m, imersja; **D** – ordowik, kat, głęb. 1568,3 m, imersja; **E** – ordowik, hirniant, głęb. 1545,3 m, imersja; **F** – sylur, landower, głęb. 1513,3 m, imersja; **G** – sylur, wenlok, głęb. 1488,7 m, imersja; **H** – sylur, welok, głęb. 1480,1 m, imersja

Organic matter in the Cambrian–Silurian deposits (white light)

A – Lower Cambrian, depth 1774.2 m, immersion; **B** – Middle Cambrian, depth 1678.5 m, immersion; **C** – Ordovician, Dapingian, depth 1602.3 m, immersion; **D** – Ordovician, Katian, depth 1568.3 m, immersion; **E** – Ordovician, Hirnantian, depth 1545.3 m, immersion; **F** – Silurian, Llandovery, depth 1513.3 m, immersion; **G** – Silurian, Wenlock, depth 1488.7 m, immersion; **H** – Silurian, Wenlock, depth 1480.1 m, immersion

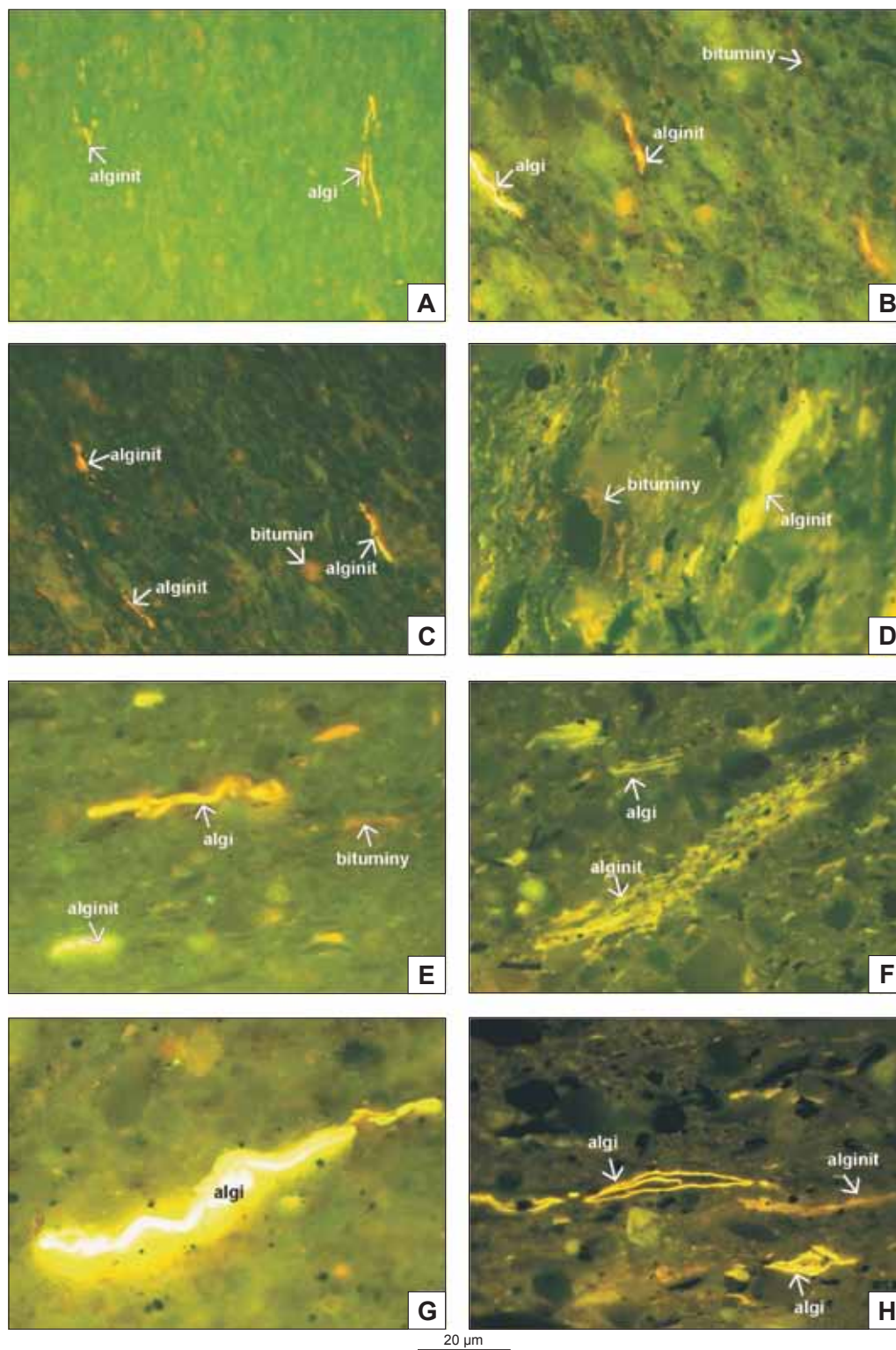


Fig. 25. Materia organiczna w utworach kambru–syluru (światło UV)

A – ordowik, daping, głęb. 1602,3 m, imersja; **B** – ordowik, kat, głęb. 1569,0 m, imersja; **C** – ordowik, kat, głęb. 1568,5 m, imersja; **D** – ordowik, hirnant, głęb. 1545,3 m, imersja; **E** – sylur, landower, głęb. 1530,9 m, imersja; **F** – sylur, landower, głęb. 1513,3 m, imersja; **G** – sylur, wenlok, głęb. 1488,7 m, imersja; **H** – sylur, wenlok, głęb. 1480,1 m, imersja

Organic matter in the Cambrian–Silurian deposits (UV light)

A – Ordovician, Dapingian, depth 1602.3 m, immersion; **B** – Ordovician, Katian, depth 1569.0 m, immersion; **C** – Ordovician, Katian, depth 1568.5 m, immersion; **D** – Ordovician, Hirnantian, depth 1545.3 m, immersion; **E** – Silurian, Llandovery, depth 1530.9 m, immersion; **F** – Silurian, Llandovery, depth 1513.3 m, immersion; **G** – Silurian, Wenlock, depth 1488.7 m, immersion; **H** – Silurian, Wenlock, depth 1480.1 m, immersion

stanowią głównie migrujące bituminy. Są one słabo widoczne w świetle białym, natomiast łatwo wyróżnialne przy wzbudzeniu światłem ultrafioletowym, w którym fluoryzują w kolorze żółtopomarańczowym lub brunatnym. Bituminy te infiltrowują skałę, wypełniając częściowo pory lub szczeliny spękań.

Ordowik

Kompleks utworów **ordowiku (daping–hirsant)** przeanalizowano w 5 próbkach osadów ilastych i węglanowych z interwału głęb. 1545,3–1602,3 m. Charakteryzują się one zmienną, lokalnie dość bogatą, zawartością materii organicznej (0,10–1,10% planimetrowanej powierzchni próbek). Głównym składnikiem są liczne zooklasty, reprezentowane przede wszystkim przez szczątki graptolitów, których rozmiary często przekraczają 100 μm (fig. 23; 24C–E).

W osadach ilasto-węglanowych katu i hirsantu zaznacza się obecność pierwotnych macerałów grupy liptynitu (głównie algi i alginit) (fig. 23; 25A–D). Najliczniej (0,5%) są reprezentowane one w stropowej partii ordowiku (hirsant),

gdzie obserwuje się również występowanie niewielkiej ilości (0,1%) sfuzynityzowanych okruchów organicznych.

Sylur

Utwory ilasto-węglanowe **syluru (landower–wenlok)** przeanalizowano w 4 próbkach z interwału głęb. 1480,1–1530,9 m. Zawierają one zmienną ilość materiału organicznego (0,5–2,10% planimetrowanej powierzchni próbek).

Skład petrograficzny sylurskiej materii organicznej jest zdominowany przez mikroskładniki witrynitopodobne (0,2–1,10%), takie jak zooklasty reprezentowane głównie przez szczątki graptolitów oraz nieliczne ciała stałych bituminów (fig. 23; 24F–H). Współwystępują z nimi algi i alginit (0,2–0,9%) fluoryzujące intensywnie w kolorze żółtym oraz żółtopomarańczowym (fig. 23; 25E–H). W niewielkiej ilości (ok. 0,1%) występują również macerały inertynitu (sfuzynityzowane fragmenty skrupek). Ponadto, w osadach ilastych, zaznacza się obecność asocjacji organiczno-mineralnej typu bitumicznego. Stanowi ona często masę podstawową, w której tkwią większe, przekraczające nawet 100 μm , szczątki organiczne (fig. 24F, H).

DOJRZAŁOŚĆ TERMICZNA

Ocenę dojrzałości termicznej materii organicznej, zawartej w 13 próbkach osadów dolnego paleozoiku, dokonano na podstawie mikroskopowych pomiarów zdolności odbicia światła autogenicznych składników organicznych. Pomiarzy refleksyjności wykonano na materiale witrynitopodobnym, reprezentowanym przez stałe bituminy, zooklasty

w utworach kambru środkowego–syluru oraz organi- i fyto-klasty w utworach kambru dolnego (tab. 13, fig. 26).

Analizowany kompleks osadów kambru–syluru znajduje się na niezbyt wysokim stopniu przeobrażenia termicznego, odpowiadającym głównej fazie generowania ropy naftowej.

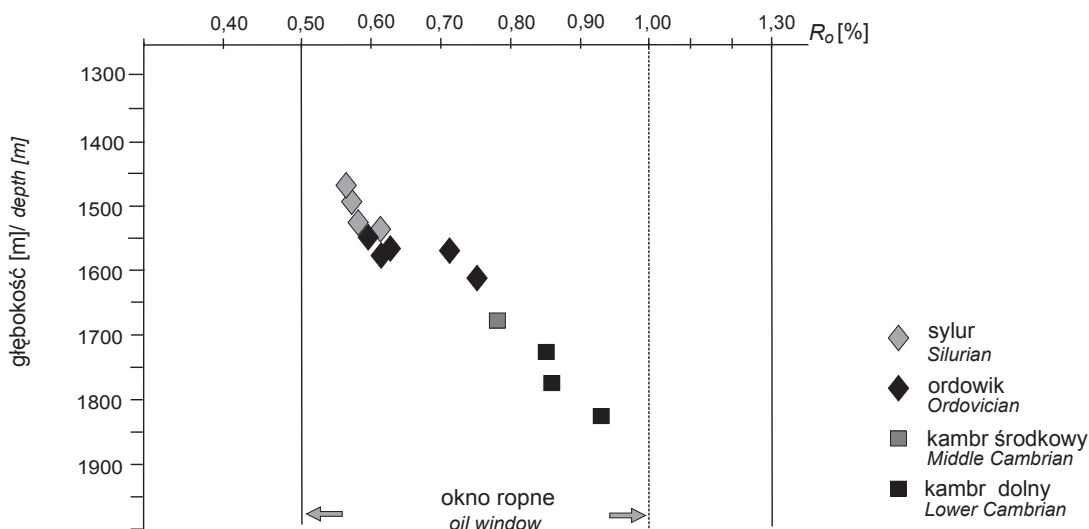


Fig. 26. Zmiany współczynnika refleksyjności materii organicznej w profilu utworów dolnego paleozoiku

Values of vitrinite reflectance index versus depth in the profile of the Lower Paleozoic deposits

Wyliczony wskaźnik średniej refleksyjności (% R_o) zmienia się wraz z wiekiem i głębokością pograżenia osadów – od 0,56% R_o w utworach syluru (wenlok) z głęb. 1480,1 m do 0,92% R_o w utworach kambru dolnego z głęb. 1824,7 m (fig. 26).

Witrynitopodobny materiał organiczny zawarty w analizowanych próbkach charakteryzuje się znaczną rozpiętością pomierzonych, w obrębie jednej próbki, wartości

współczynnika refleksyjności. W skrajnych przypadkach różnica ta osiąga 0,6% R_o (tab. 13).

Tak zróżnicowany zakres pomiarów jest związany ze zjawiskiem anizotropii, cechującym większość analizowanego materiału organicznego.

Uzyskane dane wskazują na niezbyt wysokie maksymalne paleotemperatury diagenetyzacji badanego kompleksu dolnego paleozoiku rzędu 60–100°C (Gaupp, Batten, 1985).

PODSUMOWANIE

Analizowany kompleks osadów od kambru do syluru charakteryzuje się zmienną, ogólnie niezbyt bogatą, zawartością materiału organicznego (0,10–2,1% planimetrycznej powierzchni próbek).

Podwyższone koncentracje materiału organicznego (1,1–2,1%) występują lokalnie w osadach syluru (stropowe partie landoweru, spągowe partie wenloku) oraz ordowiku (hirsant).

Skład maceralny materii organicznej jest reprezentowany głównie przez komponenty witrynitopodobne (graptolity,

stałe bituminy, organoklasty) oraz liptynit (algi i alginit) w osadach ordowiku i syluru. Lokalnie obserwuje się niewielkie impregnacje bitumiczne.

Dojrzałość termiczna badanego kompleksu osadów odpowiada głównej fazie generowania ropy naftowej i wzrasta wraz z głębokością pograżenia od 0,56% R_o , w utworach wenloku z głęb. 1480,1 m do 0,92% R_o w utworach kambru dolnego z głęb. 1824,7 m, wskazując na niezbyt wysokie maksymalne paleotemperatury diagenetyzacji rzędu 60–100°C.

Ewa KLIMUSZKO

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ UTWORÓW DOLNEGO PALEOZOIKU

W otworze wiertniczym Kętrzyn IG 1 badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzono dla utworów kambru dolnego i środkowego, ordowiku (flo, daping, darriwil, sandb, kat, hirsant) oraz syluru (landower i wenlok). W otworze wiertniczym Kętrzyn IG 2 podstawowe badania

materii organicznej przeprowadzono dla utworów kambru dolnego (2 próbki).

Szczegółowe badania materii organicznej w materiale skalnym w otworze Kętrzyn IG 1 przeprowadzono jedynie wycinkowo.

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ W PROFILU OTWORU WIERTNICZEGO KĘTRZYN IG 1

Piaskowcowo-mułowcowe utwory kambru dolnego w otworze Kętrzyn IG 1 ogólnie zawierają małą ilość węgla organicznego (maks. 0,26%, min. 0,11%, śr. 0,15%); (tab. 14, fig. 27). W utworach kambru środkowego zawartość węgla organicznego jest także bardzo mała (0,12–0,16%) (tab. 14, fig. 27). Przebadane utwory kambru są „biednymi” skałami macierzystymi dla generowania węglowodorów. Ilość bituminów wydzielonych z utworów kambru dolnego i środkowego jest mała (tab. 14). Udział węglowodorów w tych bituminach jest niewielki, duży jest natomiast udział żywic i asfaltenów (tab. 14). Wartość współczynnika migracji (tab. 14) wskazuje, że składniki labilne obecne w tych utworach są syngenetyczne (Gondek, 1980).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego pozwala stwierdzić, że warunki sedymentacji były redukcyjne, a nawet silnie redukcyjne ($E_h = 570$ mV) (tab. 14).

Węglanowe utwory ordowiku dolnego (flo), jak również niższe poziomy ordowiku środkowego (daping, darriwil) zawierają małą ilość węgla organicznego (0,12%). Są „słabymi” skałami macierzystymi (tab. 14, fig. 27). W utworach tych mała jest również ilość składników labilnych (tab. 14). Udział węglowodorów w tych bituminach jest niewielki, duży jest natomiast udział żywic i asfaltenów (tab. 14). W pojedynczym wystąpieniu, w stropie wapieni darriwilu (lanwirn), jest nieznacznie podwyższona zawartość węgla organicznego i bituminów (tab. 14, fig. 27). Udział węglowodorów w tych bituminach jest duży, niewielki natomiast udział żywic i asfaltenów (tab. 14). Wartość współczynnika migracji pozwala sądzić, że bituminy w tych utworach są epigenetyczne z osadem. Natomiast w utworach ordowiku górnego (sandb, kat = karadok) ilość stałej materii organicznej jest zróżnicowana, waha się od 0,23% w wapieniach w spągu profilu do 1,30% w ilowcach w cen-

Tabela 14

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

Głębokość [m]	Stratygrafia	Litologia	Zawartość bituminów [%]	Zawartość Corg. [%]	Eh [mV]	Zawartość % węglowodorów w bituminach	Zawartość % węglowodorów w skale	Zawartość % węglowodorów nasyconych	Zawartość % węglowodorów aromatycznych	Zawartość % żywicy i asfaltenów	Współczynnik migracji
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1480,1	sylur, wenlok	iłowiec	0,008	0,35	664						
1487,7		iłowiec	0,053	1,22	642						
1488,7		iłowiec	0,093	1,62		47,6	0,044	30,5	17,1	52,4	0,027
1495,0		iłowiec	0,047	1,17	639	21	0,010			79	0,008
1501,0	sylur, landower	iłowiec	0,036	1,06	640	32	0,011			68	0,010
1513,2		iłowiec	0,158	4,68	633						
1513,3		iłowiec	0,129	2,36		51,2	0,073	34,6	16,6	48,8	0,030
1518,2		wapień	0,004	0,34	645						
1521,4		wapień	0,100	0,23	654	63	0,063				
1522,4		wapień	0,159	0,46	651	72	0,114				
1524,6		wapień	0,186	0,20	639	71	0,129				
1526,1		wapień	0,181	0,46	631	77	0,138				
1526,6		wapień	0,057	0,20		79,9	0,045	68,2	11,7	20,1	0,225
1527,4		wapień	0,102	0,23	631	70	0,072			30	0,313
1530,9		wapień	0,144	0,46	622	66	0,095			44	0,206
1533,9		wapień	0,073	0,23	628	61	0,044			39	0,191
1540,1		wapień	0,014	0,34	640						
1545,3		ordowik, hirnant	iłowiec	0,020	1,12	621	38	0,007			62
1546,2	margiel		0,017	0,09							
1551,3	margiel		0,013	0,29	626						
1563,7	ordowik, kat	iłowiec	0,009	0,33	621						
1568,5		iłowiec	0,038	1,30	624	20	0,009			80	0,006
1569,4		iłowiec	0,032	0,20		52,7	0,016	44,2	8,5	47,3	0,080

Tabela 14 cd.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1576,7	ordowik, sandb	wapień	0,028	0,23	609	29	0,008			71	0,034
1583,6	ordowik, darrwil	wapień	0,091	0,46	598	70	0,063			30	0,136
1595,3	ordowik, darrwil	wapień	0,007	0,12	627	38	0,001			62	0,008
1602,3	ordowik, daping	wapień	0,004	0,12	633	38	0,001			62	0,008
1607,9	ordowik, flo	wapień	0,003	0,12	621						
1625,8	kambr środkowy	piaskowiec	0,004	0,12	630	32	0,002			68	0,017
1678,5		piaskowiec	0,006	0,12	639	32	0,002			68	0,017
1684,6		piaskowiec	0,005	0,12	633	32	0,002			68	0,017
1684,7		piaskowiec	0,013	0,16	643	30	0,003			70	0,019
1708,0	kambr dolny	piaskowiec	0,008	0,21	596	30	0,003			70	0,014
1718,4		piaskowiec + mułowiec	0,014	0,12							
1718,6		piaskowiec + mułowiec	0,007	0,26	610						
1725		piaskowiec	0,007	0,11	570	41	0,002			59	0,018
1738,6		piaskowiec	0,005	0,11	617	41	0,002			59	0,018
1744,6		mułowiec	0,008	0,21	619	41	0,002			59	0,010
1756,3		mułowiec	0,007	0,11	596						
1768,1		mułowiec	0,005	0,11	600						
1774,2		mułowiec	0,004	0,16	610						
1785,4		piaskowiec	0,006	0,11	609						
1797,8		mułowiec	0,007	0,11	597	28	0,001			72	0,009
1809,4		mułowiec	0,005	0,11	594	28	0,001			72	0,009
1814,4		mułowiec	0,003	0,16	616	28	0,001			72	0,006
1824,7		piaskowiec	0,005	0,11	614						
1839,8	piaskowiec	0,004	0,21	598							

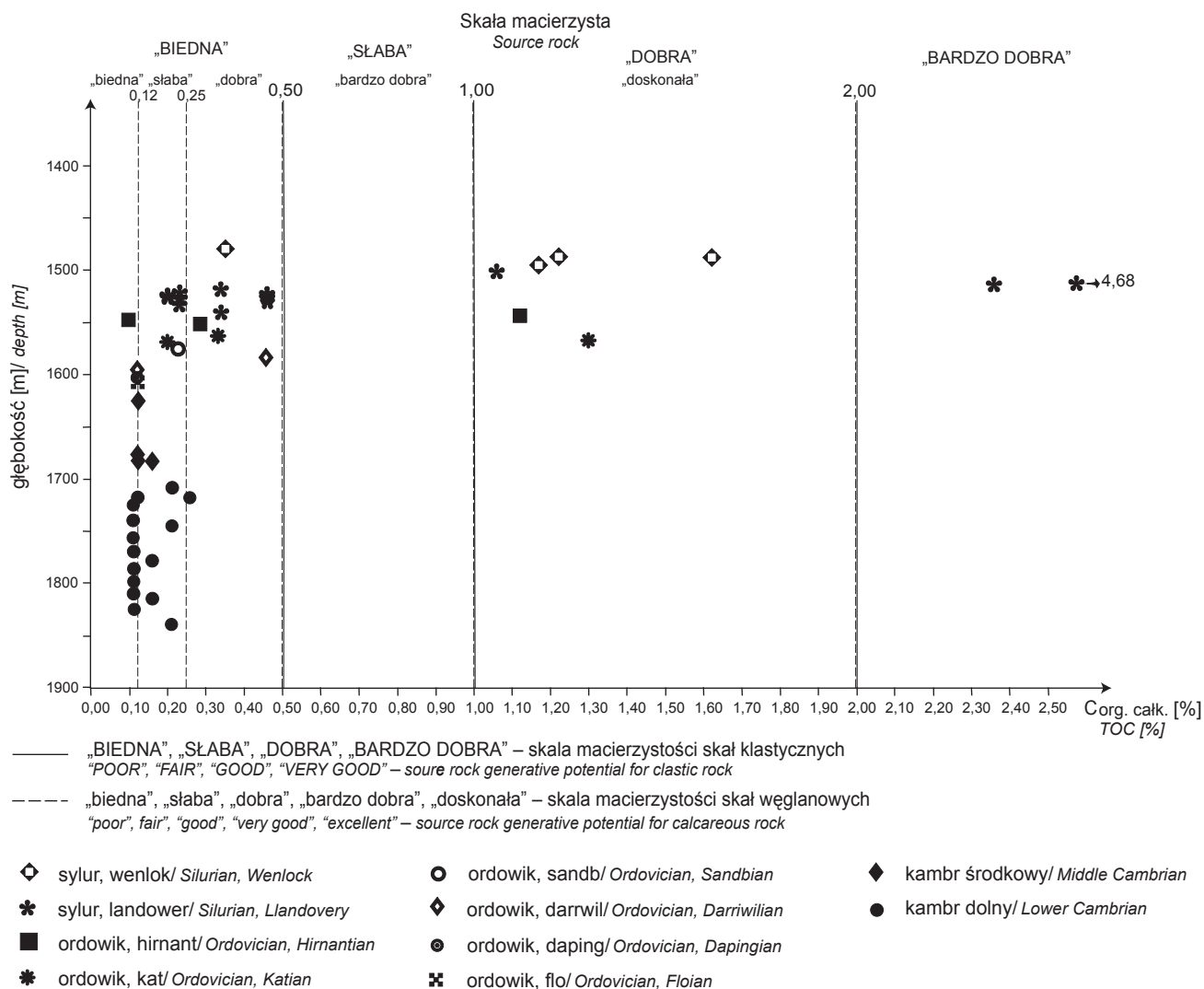


Fig. 27. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach paleozoiku w zależności od głębokości

Ocena macierzystości skał wg Petersa (1986)

TOC content in the Paleozoic deposits versus depth

Assessment of quality source rocks after Peters (1986)

tralnej części profilu. Ogólnie utwory te ze względu na duże zróżnicowanie typu sedymentacji, małą miąższość osadów i różną zawartość węgla organicznego trudno określić pod kątem macierzystości (fig. 27). Ilość bituminów występująca w tych skałach jest także zróżnicowana (tab. 14), podobnie jak udział węglowodorów. W iłowcach w spągu kompleksu w składzie bituminów występuje podwyższona ilość węglowodorów zawierających duży procent węglowodorów nasyconych w stosunku do węglowodorów aromatycznych (tab. 14, fig. 28). Wartość współczynnika migracji pozwala sądzić, że bituminy te są epigenetyczne z osadem. W stropowej części utworów ordowiku górnego (hirnant = aszgil górny) zawartość węgla organicznego jest zróżnicowana, podobnie jak w warstwach niżej leżących, i waha się od 0,09% w marglach do 1,12% w iłowcach w stropie pionowego profilu (tab. 14, fig. 27). Ilość bituminów w tych utworach jest nieduża, udział węglowodorów

oznaczony w pojedynczej próbce jest niższy niż udział żywic i asfaltenów (fig. 28).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wskazuje, że utwory ordowiku w całym pionowym profilu osadzały się w środowisku redukcyjnym (tab. 14).

Utwory landoweru zawierają zróżnicowaną ilość węgla organicznego, która waha się od 0,20% do 0,46% w wapieniach występujących w dolnej części profilu, a w iłowcach występujących w stropie profilu zawartość węgla organicznego zmienia się od 1,06% do 4,68% (tab. 14, fig. 27). Zawartość węgla organicznego w tych utworach pozwala określić ten kompleks skalny jako „dobre” skały macierzyste dla generowania węglowodorów. Ilość bituminów oznaczona w utworach niższego syluru jest również zróżnicowana, ogólnie ilość składników labilnych jest duża, jedynie w spągu i stropie kompleksu węglanowego ilość bituminów jest mała lub bardzo mała (tab. 14). Udział węglowodorów

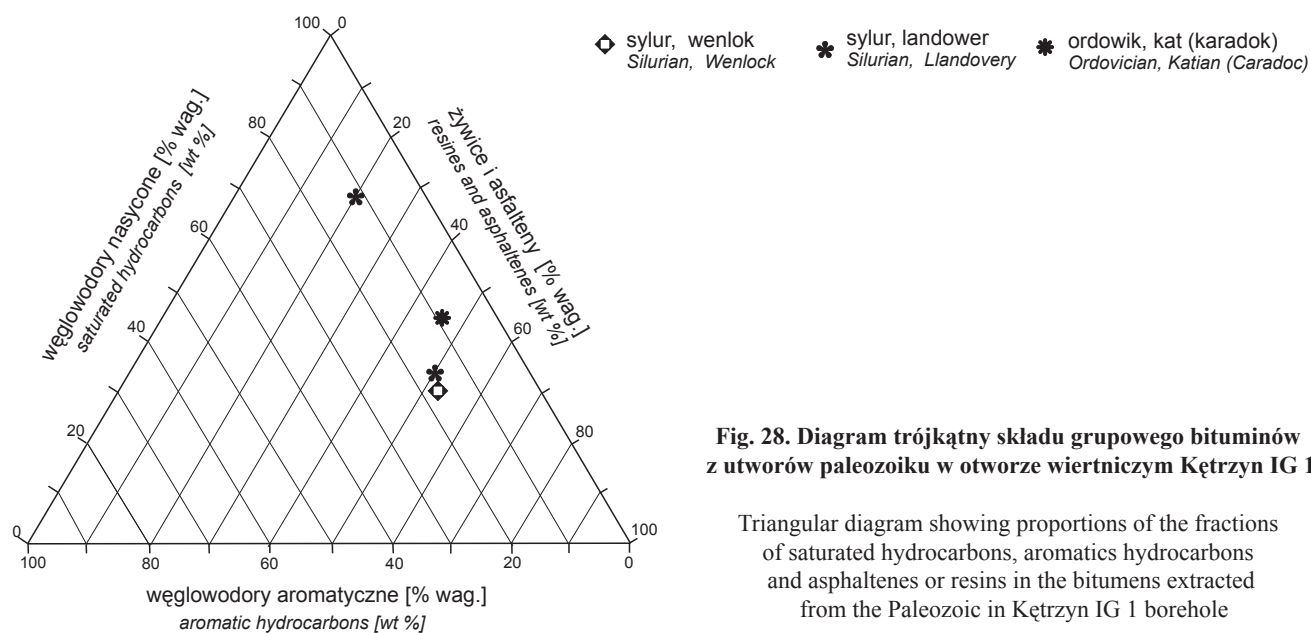


Fig. 28. Diagram trójkątny składu grupowego bituminów z utworów paleozoiku w otworze wiertniczym Kętrzyn IG 1

Triangular diagram showing proportions of the fractions of saturated hydrocarbons, aromatics hydrocarbons and asphaltenes or resins in the bitumens extracted from the Paleozoic in Kętrzyn IG 1 borehole

Tabela 15

Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z utworów paleozoiku z otworu wiertniczego Kętrzyn IG 1

Geochemical data for the bitumens in the Paleozoic deposits from Kętrzyn IG 1 borehole

Stratygrafia	Głębokość pobrania próbki [m]	Litologia	Pr/Ph	CPI _{Tot}	CPI ₁₇₋₂₃	CPI ₂₅₋₃₁	n-C _{max}
Ordowik, lanwirn	1583,6	wapień	b.d.	0,94	0,89	0,72	C ₂₀
Ordowik, karadok	1569,4	iłowiec	1,94	0,99	0,99	1,38	C ₁₇
Sylur, landower	1526,6	wapień	1,67	0,87	0,96	1,00	C ₂₀ , C ₂₁
	1513,3	iłowiec	1,49	1,00	1,00	1,06	C ₁₇
Sylur, wenlok	1488,7	iłowiec	1,96	1,14	1,14	1,18	C ₁₆

Pr/Ph – stosunek pristanu (Pr) do fitanu (Ph)

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

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

CPI₁₇₋₂₃ – wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 17 do 23 węgli wg Kotarby i in. (1994):

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

CPI₂₅₋₃₁ – wartość współczynnika CPI wyliczonego dla n-alkanów zawierających od 25 do 31 węgli wg Kotarby i in. (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-C_{max} – n-alkan z maksymalną zawartością; **b.d.** – brak danych

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

CPI_{Tot} – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C₁₇–C₃₁ after Kotarba *et al.* (1994):

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

CPI₁₇₋₂₃ – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C₁₇–C₂₃ after Kotarba *et al.* (1994):

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

CPI₂₅₋₃₁ – the value of coefficient CPI (*Carbon Preference Index*) for the n-alkanes C₂₅–C₃₁ 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-C_{max} – n-alkane maximum contents; **b.d.** – no data

w bituminach jest duży, niewielka jest w nich ilość żywic i asfaltenów (fig. 28). Jedynie w stropie utworów w bituminach wyższy jest udział frakcji żywic i asfaltenów niż węglowodorów (fig. 28). W węglowodorach związki nasycone są w przewadze nad ilością węglowodorów aromatycznych (tab. 14, fig. 28). Wartość współczynnika migracji pozwala sądzić, że bituminy z niższych partii utworów landoweru są epigenetyczne z osadem, natomiast te występujące w stropie kompleksu są syngenetyczne.

Zawartość węgla organicznego w utworach wenloku jest zróżnicowana – ogólnie wynosi powyżej jedności (1,17–1,62%), jedynie w stropie zawartość węgla organicznego

wynosi 0,35%. Można stwierdzić, że skały te są „dobrymi” skałami macierzystymi dla generowania węglowodorów. Ilość bituminów jest duża w utworach o wysokiej zawartości węgla organicznego. W składzie bituminów węglowodory są w równowadze z frakcją żywic i asfaltenów. We frakcji węglowodorów udział węglowodorów nasyconych jest większy niż węglowodorów aromatycznych (tab. 14, fig. 28).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wskazuje, że utwory syluru w całym profilu osadzały się w środowisku redukcyjnym (tab. 14).

ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ, JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Analiza n-alkanów wykazała, że materia organiczna występująca w utworach ordowiku środkowego (darriwil) zawiera znaczną ilość związków z 20, 19 i 21 węglami w cząsteczce, co sugeruje, że materiałem wyjściowym były bakterie i algi (Maliński, Witkowski, 1988) (fig. 29A).

Wartości wskaźników dojrzałości materii organicznej CPI_{Tot} , CPI_{17-23} i CPI_{25-31} są poniżej jedności z uwagi na duży udział n-alkanów o parzystej liczbie węgli w cząsteczce, pochodzących z rozkładu bakterii, co uniemożliwia jednoznaczne określenie stopnia przeobrażenia badanej materii (tab. 15). Wskaźniki dojrzałości materii organicznej wykorzystywane do oceny stopnia jej przeobrażenia wyliczane są wg wzorów zaproponowanych przez Kortbę i in. (1994).

Materia organiczna występująca w dolnych partiach utworów ordowiku górnego (kat) zawiera głównie związki o krótkich łańcuchach węglowych, w tym n-C₁₆, n-C₁₇ – osiągające maksymalną ilość i związek n-C₁₈, obecny także w dużej ilości, co sugeruje, że wyjściowa materia organiczna pochodziła z rozkładu bakterii i alg. Pozostałe n-alkany powyżej C₂₀ występują w śladowych ilościach (fig. 29B).

Warunki środowiska w jakich osadzała się materia organiczna w tych utworach były utleniające, co sugeruje wartość Pr/Ph wynosząca 1,94 (tab. 15) (Didyk i in., 1978).

Wartości wskaźników dojrzałości materii organicznej CPI_{Tot} i CPI_{17-23} są poniżej jedności, nie mogą więc być wykorzystane do określenia stopnia przeobrażenia badanej materii (tab. 15).

Dystrybucja n-alkanów oznaczonych w materii organicznej w niższych partiach utworów syluru (landower) ma regularny przebieg. Maksymalną zawartość osiąga n-alkan C₂₀, znaczna jest również ilość n-alkanów C₂₁, C₂₂. Związki te pochodzą z rozkładu alg i bakterii (fig. 30A).

Warunki środowiska w jakich osadzała się materia organiczna w tych utworach były utleniające (tab. 15).

Wartości wskaźników dojrzałości materii organicznej CPI_{Tot} i CPI_{17-23} są niższe od jedności, co nie pozwala oznaczyć stopnia przeobrażenia materii organicznej przy wykorzystaniu tej metody (tab. 15).

W wyższych partiach utworów syluru (wyższy landower, wenlok) występują n-alkany głównie o krótkich łańcuchach węglowych w zakresie C₁₅–C₁₉, pozostałe, związki

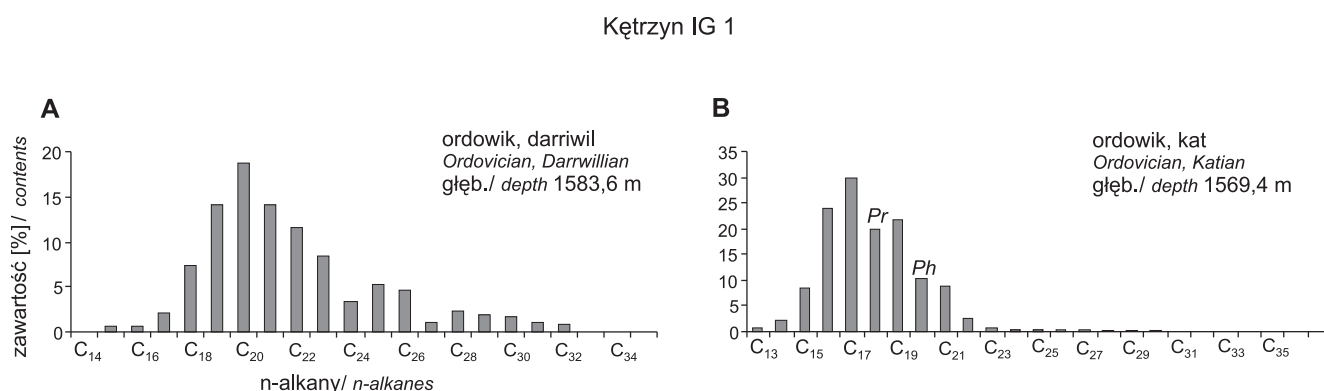


Fig. 29. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych w utworach ordowiku

Distribution n-alkanes and isoprenoides in the Ordovician deposits

Kętrzyn IG 1

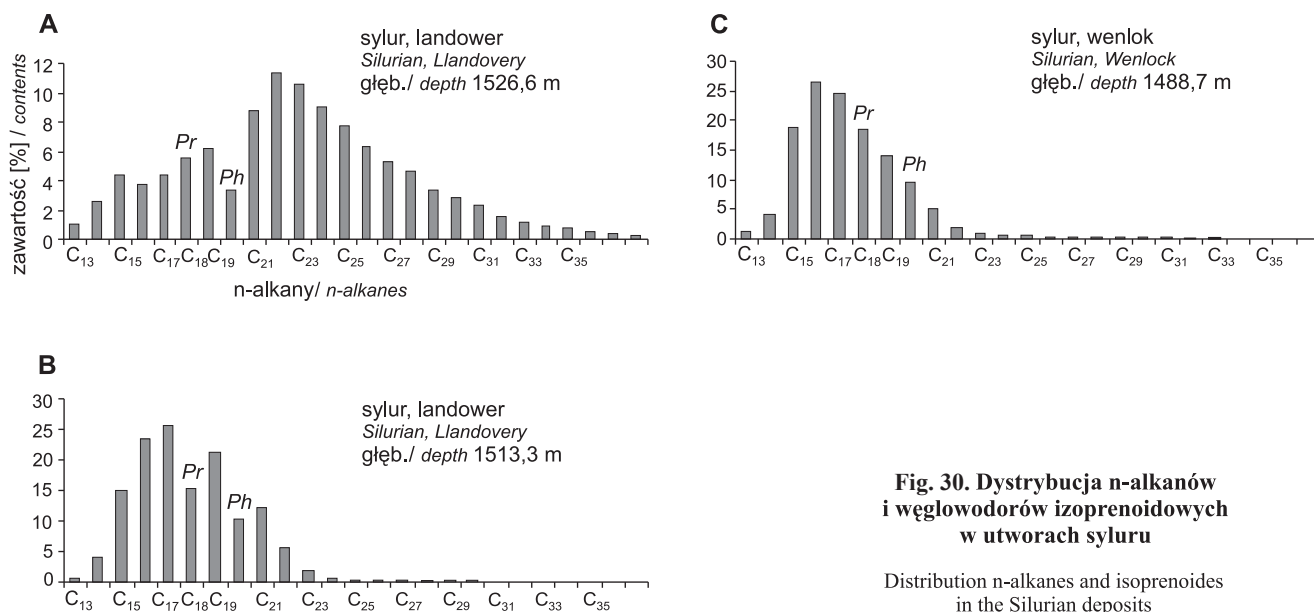


Fig. 30. Dystrybucja n-alkanów i węglowodorów izoprenoidowych w utworach syluru

Distribution n-alkanes and isoprenoids in the Silurian deposits

obecne są jedynie w śladowej ilości. W materii organicznej z utworów landoweru maksimum zawartości osiąga n-alkan C_{17} , a w utworach wenloku w największej ilości występuje n-alkan C_{16} pozwala to sądzić, że w niższych partiach tego kompleksu wyjściowa materia organiczna wzbogacona była w algi, a w wyższych partiach przeważały bakterie (fig. 30B, C). Nietypowy kształt krzywej dystrybucji n-alkanów reprezentujących materię organiczną w wyższych partiach syluru pozwala sądzić, że w utworach tych zachodziło zjawisko biodegradacji.

Stosunek węglowodorów izoprenoidowych pristanu i fitanu sugeruje, że materia organiczna pochodząca z utworów landoweru i wenloku tworzyła się generalnie w utleniającym środowisku (tab. 15) (Tissot, Welte, 1978). Według innych danych z literatury (ten Haven i in., 1987) zależności między ilością oznaczonych izoprenoidów nie można traktować bezkrytycznie, gdyż na ich obfitość w osadach mają wpływ różne czynniki, między innymi udział ilościowy pristanu i fitanu w osadach zależy prawdopodobnie od stosunku ilości prekursorów obu związków we wczesnym stadium diagenety.

Analiza szczegółowa związków grupy terpanów w utworach ordowiku (kat = karadok) wykazała, że w tych utworach materia organiczna jest przeobrażona nie bardzo wysoko. W badanej materii stwierdzono znaczną zawartość tricyklicznych terpanów w stosunku do ilości związków pentacyklicznych (tab. 16). Stosunek zawartości epimerów C_{31} – $17\alpha(H)$ hopanu wynosi 0,30, co wskazuje na stopień dojrzałości badanej materii odpowiadający wczesnej fazie „okna ropnego” (Peters i Moldowan 1993). Przeważająca ilość hopanu $17\alpha(H)$ C_{30} nad związkiem $17\alpha(H)$ C_{29} wska-

zuje, że w tym przypadku sedimentacja materii organicznej następowała w środowisku skał klastycznych.

Wyniki analiz wykazały, że związki tricykliczne są słabiej reprezentowane we frakcji węglowodorów nasyconych w stosunku do związków pentacyklicznych (hopanów) wydzielonych z utworów syluru, co świadczy o słabym stopniu przemian jakie zachodziły w materii organicznej (tab. 16). Słaby stopień przeobrażenia materii organicznej wynika również z danych otrzymanych ze stosunku ilości epimerów 22R – formy biologicznej do 22S – formy geologicznej związku $C_{31}H$ (homohopan), który mieści się w zakresie wczesnej fazy generowania ropy naftowej (Seifert, Moldowan, 1986). Podczas analizy została stwierdzona mała zawartość związku $17\alpha(H)$ -trisorhopanu (Tm) w stosunku do związku $18\alpha(H)$ -trisorhopanu II (Ts), co świadczyłoby o znacznym przeobrażeniu badanej materii organicznej. Parametr ten musi być jednak uwzględniany z dużą ostrożnością, gdyż podczas trwania analizy może nastąpić kumulacja oznaczanych związków ze związkami tricyklicznymi i tetracyklicznymi co fałszuje końcowy wynik analityczny (Rullkötter, Wendisch, 1982).

Stosunek ilościowy związku $17\alpha(H)$ - C_{30} do związku $17\alpha(H)$ - C_{29} oznaczonej frakcji terpanów z badanych skał sylurskich sugeruje, że sedimentacja materii organicznej następowała w fałszywej skał klastycznych (tab. 16).

Utwory syluru pochodzące z otworu Kętrzyn IG 1 wykazują średni stopień dojrzałości materii organicznej w nich występującej, nieco niższy niż został stwierdzony w utworach ordowiku nawierconych tym otworem. Określa to wartość parametrów $T/(T+P)$ i $T_s/(T_s+T_m)$ (tab. 16).

Tabela 16

Biomarkery grupy triterpanów (m/z 191) oraz steranów (m/z 217) z materii organicznej w utworach ordowiku i syluru w otworze wiertniczym Kętrzyn IG 1

Biomarkers triterpanes group (m/z 191) and steranes (m/z 217) from organic matter in the Ordovician and the Silurian deposits in Kętrzyn IG 1 borehole

Stratygrafia	Głębokość [m]	$T_s/(T_s + T_m)$	$T/(T + P)$	$C_{30}H/(C_{30}H + C_{29}H)$	$C_{30}M/(C_{30}H + C_{30}M)$	$C_{31}H22S/(22S + 22R)$	$C_{24}TET/C_{23}T$	$C_{31}H/(C_{35}H + C_{31}H)$	Hopany/sterany	Diasterany/sterany reg.	$C_{27}S/C_{28}S/C_{29}S$ [%]
Ordowik, kat	1569,4	0,68	0,60	0,68	0,29	0,30	0,44	–	5,92	–	43,7/0,00/56,3
Sylur, landower	1526,6	0,43	0,32	0,71	0,17	0,37	0,50	–	2,21	0,23	41,0/8,4/50,6
Sylur, landower	1513,3	0,56	0,51	0,80	0,28	0,17	0,77	–	0,89	0,09	34,4/5,2/60,4
Sylur, wenlok	1488,7	0,57	0,28	0,85	0,31	0,18	0,60	–	0,66	0,03	41,5/14,6/43,9

$T_s/(T_s + T_m)$ – stosunek zawartości 22,29,30-trisnorhopanu-II (T_s) do sumy zawartości 22,29,30-trisnorhopanu-II (T_s) i 22,29,30-trisnorhopanu (T_m)

$T/(T + P)$ – stosunek zawartości związków tricyklicznych do sumy zawartości związków tricyklicznych i związków pentacyklicznych

$C_{30}H/(C_{30}H + C_{29}H)$ – stosunek zawartości 17 α 21 β (H) hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości 17 α 21 β (H)30 norhopanu

$C_{30}M/(C_{30}H + C_{30}M)$ – stosunek zawartości 17 β 21 α (H) moretanu do sumy zawartości 17 α 21 β (H) hopanu i zawartości 17 β 21 α (H) moretanu

$C_{31}H22S/(22S + 22R)$ – stosunek zawartości 17 α 21 β (H) homohopanu (epimer 22S) do sumy zawartości 17 α 21 β (H) homohopanu (epimer 22S i 22R)

$C_{24}TET/C_{23}T$ – stosunek zawartości C_{24} tetracyklicznego do zawartości C_{23} tricyklicznego

$C_{31}/(C_{31} + C_{35})$ – stosunek zawartości 17 α 21 β (H) homohopanu (epimer 22S + 22R) do sumy zawartości homohopanów C_{31} i C_{35}

Hopany/sterany – stosunek zawartości związków z grupy hopanów do zawartości związków z grupy steranów regularnych

Diasterany/sterany reg. – stosunek zawartości diasteranów do zawartości steranów regularnych

$C_{27}/C_{28}/C_{29} S$ – zawartość związków z grupy steranów

$T_s/(T_s + T_m)$ – the ratio of the abundance 22,29,30-Trisnorhopane-II (T_s) to sum the abundances 22,29,30-Trisnorhopane-II (T_s) and 22,29,30-Trisnorhopane (T_m)

$T/(T + P)$ – 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 α 21 β (H) hopane to sum of the abundances 17 α 21 β (H) hopane and 17 α 21 β (H)30 norhopane

$C_{30}M/(C_{30}H + C_{30}M)$ – the ratio of the abundance 17 β 21 α (H) moretane to sum of the abundances 17 α 21 β (H) hopane and 17 β 21 α (H) moretane

$C_{31}H22S/(22S + 22R)$ – the ratio of the abundance 17 α 21 β (H) homohopane (epimer 22S) to sum the abundances 17 α 21 β (H) homohopane (epimer 22S + 22R)

$C_{24}TET/C_{23}T$ – the ratio of the abundances Tetracyclic (C_{24}) and Tricyclic (C_{23})

$C_{31}/(C_{31} + C_{35})$ – the ratio of the abundance of 17 α 21 β (H) homohopane (epimer 22S + 22R) to sum of the abundances of homohopanes C_{31} and C_{35}

Hopany/sterany – the hopanes/ regular steranes ratio

Diasterany/sterany reg. – the diasteranes/ regular steranes ratio

$C_{27}/C_{28}/C_{29} S$ – the abundances of regular steranes

Biomarkery z grupy steranów C_{27} , C_{28} , C_{29} i C_{30} odziedziczyły formy wyjściowe epimeru 20R od alg, z których pochodzą. Odpowiednie proporcje każdego z tych „regularnych” steranów zmieniają się w poszczególnych próbkach, jednak obrazują wyjściową materię organiczną osadzaną w danym sedymencie (Seifert, Moldowan, 1981).

W badanych próbkach steran C_{27} występuje w dużej ilości ale zaznacza się też znaczna ilość steranu C_{29} (tab. 16). Mimo że steran C_{29} pochodzi głównie od roślin wyższych, jest często spotykany także w znacznej ilości w składnikach labilnych z osadów dolnopaleozoicznych. Obecność steranu C_{29} w osadach niższego paleozoiku jest łączona z rozkładem alg (Grantham, 1986).

Obecność poszczególnych steranów świadczy także o środowisku w jakim powstawały (Moldowan i in., 1985). Szczególnie wskaźnikiem paleośrodowiska jest obecność i zawartość diasteranów, związków, które współwystępują

z grupą „regularnych” steranów. Stwierdzono, że podczas tworzenia się diasteranów dobrym katalizatorem są minerały ilaste (van Kaam-Peters i in., 1998). Dlatego też jest to grupa biomarkerów, których obecność świadczy o osadzeniu się pierwotnej materii organicznej w skałach klastycznych.

Znaczna ilość diasteranów w stosunku do ilości steranów, która została oznaczona w dolnej części syluru (landower) świadczy o przeobrażeniu materii organicznej, gdyż diasterany są ostateczną formą procesu przetwarzania się wyjściowej materii organicznej w tej grupie biomarkerów. Jest to także potwierdzenie, że składniki labilne w tych osadach są przynajmniej częściowo epigenetyczne z osadem, czyli pierwotna materia organiczna osadzała się w skałach klastycznych (tab. 16).

Analiza chromatograficzna frakcji węglowodorów aromatycznych wydzielonych z utworów ordowiku i syluru w otworze Kętrzyn IG 1 wykazała obecność fenantrenu,

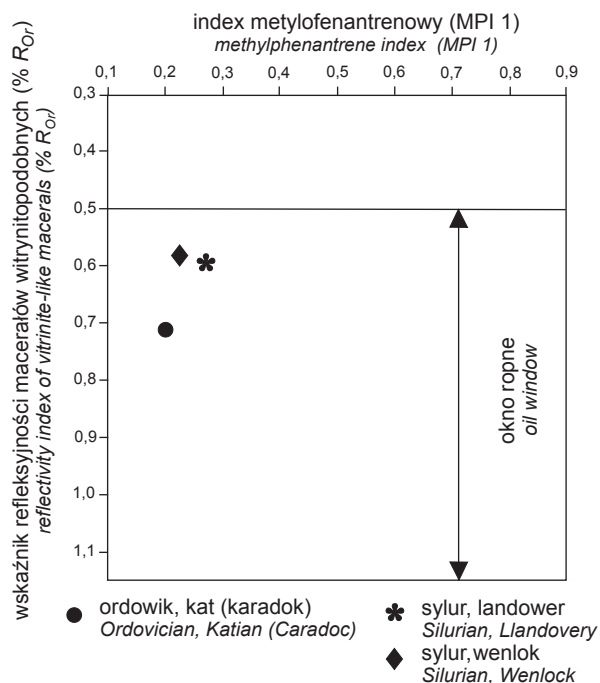


Fig. 31. Zależność między indeksem metylofenantrenowym i wartością współczynnika refleksyjności (R_{or}) macerałów wityrynitopodobnych (wg Radke i in., 1982)

Relationship between Methylphenanthrene index and reflectivity index (R_{or}) of vitrinite-like macerals (after Radke *et al.*, 1982)

i grupy metylofenantrenów. Fenantren występuje w wyraźnej przewadze ilościowej nad pozostałymi związkami, jego pochodzenie jest łączone z rozpadem bakterii, natomiast grupa metylofenantrenów głównie związana jest z rozpadem alg (tasmanit) (Simoneit i in., 1993). W utworach ordowiku zaznacza się pewne zróżnicowanie w grupie metylofenantrenów; dominującą ilość osiąga związek 2-metylofenantren, co świadczy o postępującym przeobrażeniu materii organicznej, ponieważ związki 2- i 3-metylofenantreny są, jak zbadano, odporniejsze od pozostałych związków (1-, 9-metylofenantrenów) na wysokie temperatury związane z przeobrażeniem materii organicznej (Radke i in., 1982). Generalnie w badanych utworach dominującą ilość osiąga związek 9-metylofenantren, świadczący o morskim pochodzeniu wyjściowej materii organicznej (Budziński i in., 1995).

W tabeli 17 przedstawiono wartości wyliczonych (wg wzoru przedstawionego w literaturze Radke i in., 1982) zależności między ilością poszczególnych metylofenantrenów a ilością fenantrenu, jak również indeksów metylofenantrenowych dla próbek z badanych utworów. Dane otrzymane z analizy frakcji węglowodorów aromatycznych w zestawieniu z danymi współczynnika refleksyjności macerałów wityrynitopodobnych pozwalają określić stopień przeobrażenia materii organicznej jako wczesną fazę „okna ropnego” (fig. 31). Oznaczenie współczynnika refleksyjności macerałów wityrynitopodobnych zostało wykonane przez I. Grotek.

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ W PROFILU OTWORU WIERTNICZEGO KĘTRZYN IG 2

Informacje o materii organicznej w otworze wiertniczym Kętrzyn IG 2 dotyczą tylko utworów kambru ze względu na brak utworów syluru i ordowiku. Klastyczne

utwory kambru dolnego w tym otworze wiertniczym zawierają śladową ilość węgla organicznego i bardzo małą ilość bituminów (tab. 18).

Tabela 17

Wskaźniki stopnia dojrzałości materii organicznej otrzymane ze stosunków zawartości składników z frakcji węglowodorów aromatycznych
Organic matter maturity based on the contents of aromatic hydrocarbon constituents

Stratygrafia	Głębokość [m]	MPR-1	MPR-2	MPR-3	MPR-9	MPI-1	MPI-2
Orodowik, kat	1569,4	0,09	0,13	0,10	0,12	0,15	0,17
Sylur, landower	1526,6	0,17	0,27	0,22	0,23	0,53	0,57
Sylur, landower	1513,3	0,09	0,11	0,10	0,12	0,27	0,28
Sylur, wenlok	1488,7	0,07	0,09	0,08	0,08	0,22	0,23

MPR-1 – MPR-1/PR = stosunek zawartości 1-metylofenantrenu (1-MPR) do zawartości fenantrenu (PR) w badanej próbce
MPR-2 – MPR-2/PR = stosunek zawartości 2-metylofenantrenu (2-MPR) do zawartości fenantrenu w badanej próbce
MPR-3 – MPR-3/PR = stosunek zawartości 3-metylofenantrenu (3-MPR) do zawartości fenantrenu w badanej próbce
MPR-9 – MPR-9/PR = stosunek zawartości 9-metylofenantrenu (9-MPR) do zawartości fenantrenu w badanej próbce
MPI-1 – indeks dojrzałości wyrażony stosunkiem półtorakrotnej sumy (2-MPR+3-MPR) do sumy PR+1-MPR + 9-MPR
MPI-2 – indeks dojrzałości wyrażony stosunkiem trzykrotnej zawartości 2-MPR do sumy PR+1-MPR + 9-MPR

Tabela 18

Dane geochemiczne z otworu wiertniczego Kętrzyn IG 2

Geochemical data from Kętrzyn IG 2 borehole

Głębokość [m]	Stratygrafia	Litologia	Bituminów [%]	Corg. [%]	Eh [mV]	Węglowodory w bituminach [%]	Węglowodory w skale [%]	Węglowodory nasycone [%]	Węglowodory aromatyczne [%]	Żywiec i asfalteny [%]	Współczynnik migracji
1452,8	kambr dolny	piaskowiec	0,004	0,06	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
1531,9	kambr dolny	iłowiec	0,002	0,08	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.

b.d. – brak danych

b.d. – no data

PODSUMOWANIE

Podsumowując przedstawiane wyniki z badanych utworów należy stwierdzić, że w otworze Kętrzyn IG 1 w kompleksie skalnym dolnego paleozoiku za „dobre” skały macierzyste do generowania węglowodorów można uznać pewne interwały utworów syluru (landower, wenlok). Pozostałe przebadane utwory są „słabymi” lub „biednymi” skałami macierzystymi, a wyższe zawartości węgla organicznego występują w nich jedynie punktowo. Źródłem wyjściowej materii organicznej obecnej w utworach dolnego paleozoiku w tym otworze są bakterie i algi morskie.

Stopień przeobrażenia materii organicznej jest niewysoki. Generalnie stopień przeobrażenia materii organicznej w tych utworach odpowiada wczesnej fazie „okna ropnego”, utwory ordowiku są w niewielkim stopniu silniej przeobrażone niż utwory syluru.

Analizując występowanie wysokich zawartości składników labilnych w utworach syluru i dolnego ordowiku należy podkreślić, że bituminy te mają charakter epigenetycznych z osadem.

Przemysław KARCZ

CHARAKTERYSTYKA PIROLITYCZNA UTWORÓW ORDOWIKU I SYLURU Z OTWORU WIERTNICZEGO KĘTRZYN IG 1

WYNIKI STANDARDOWEJ ANALIZY PIROLITYCZNEJ ROCK EVAL

Materiał badawczy

Analizie pirolitycznej poddano 12 próbek skał drobno-klastycznych ordowiku i syluru, tj. iłowców o barwie szarej, ciemnoszarej i czarnej z otworu Kętrzyn IG 1. Niektóre z przebadanych skał iłowcowych to odmiany mniej lub bardziej wapieniste lub syderytyczne, którym w profilu współtowarzyszyły liczne wkładki wapieni i margli. Przebadane próbki reprezentują interwały stratygraficzne syluru (landower) oraz ordowiku (karadok) (tab. 19).

Z profilu landoweru dysponowano wyłącznie jedną próbką z głęb. 1520,2 m, która reprezentowała środkową część tej jednostki stratygraficznej. Pozostałe 11 próbek pokrywa w relatywnie regularnych odstępach cały 21,4 m profil karadoku, przyczyniając się do dobrego odzwiercie-

dlenia charakterystyki pirolitycznej przebadanego interwału głębokości.

Wszystkie przebadane próbki pochodziły ze zbiorów pracowników Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego i są przechowywane w PIG-PIB w Warszawie.

Metoda badań

W celu oznaczenia zawartości węgla organicznego oraz jego pochodzenia i dojrzałości, wykonano analizę pirolityczną przy użyciu aparatu Rock Eval 6 w wersji Turbo. Analiza została wykonana 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 stały wzrost temperatury. 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 trakcie której 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 produkcyjnego (PC), nieprodukcyjnego (RC) i całkowitego (TOC) oraz zawartość węgla mineralnego (MinC).

Poza oznaczeniem PC, RC i TOC analiza pirolityczna Rock-Eval umożliwia oznaczenie innych parametrów służą-

cych określaniu typu, stopnia dojrzałości i pochodzenia materii organicznej oraz jest pomocna przy analizie właściwości skał wykorzystywanych w poszukiwaniach złóż ropy naftowej i gazu ziemnego. Za pomocą analizy pirolitycznej w badanych próbkach określono wartość temperatury maksymalnej (T_{max}) wyrażanej w °C, która odpowiada maksymalnemu uwalnianiu węglowodorów podczas termicznego rozkładu kerogenu i pozwala na oszacowanie stopnia jego dojrzałości. Na podstawie temperatury maksymalnego uwalniania węglowodorów jest możliwe również określenie typu kerogenu. Ważnymi parametrami oznaczonymi w trakcie pirolizy były także indeks wodorowy (HI) wyrażony jako mgHC/gTOC oraz indeks tlenowy (OI) wyrażony jako mgCO₂/gTOC, czyli ilość dwutlenku węgla generowanego z 1 grama TOC. Indeksy wodorowy i tlenowy określają genetyczny typ i pochodzenie kerogenu zawartego w skale.

Zawartość, typ genetyczny i dojrzałość materii organicznej

Badane próbki podzielono na dwie grupy, w których obrębie wykazują one bardzo duże podobieństwo zarówno pod względem typu materii organicznej, jak i jej stopnia przeobrażenia termicznego.

Potencjał węglowodorowy pierwszej grupy próbek (głęb. 1520,2; 1558,6; 1563,0; 1563,6; 1565,6 i 1568,9 m) wyrażony jako parametr HI oscyluje w zakresie 77–165 mgHC/gTOC, a stopień dojrzałości termicznej materii organicznej wyrażony jako parametr T_{max} – w zakresie 428–443°C (fig. 32). Zawartości TOC będące miarą zasobności w materię organiczną wynoszą 0,19–0,43% wag, a z kolei wielkość potencjału generacyjnego wyrażonego za pomocą parametru S2 mieści się w zakresie 0,15–0,61 mgHC/gSkały. Powyższe wyniki pozwalają stwierdzić, że badane próbki z otworu Kętrzyn IG 1 należące do I grupy (por. wyżej), są skałami pozbawionymi macierzystości względem generowania węglowodorów. Materia organiczna zawarta w tych próbkach to zdegradowany i przerobiony kerogen typu III, znajdujący się pod silnym wpływem mineralnego matriksu. Badane próbki zawierają 0,82–8,48% węgla mineralnego związanego w minerałach węglanowych, w których dominujący udział stanowi kalcyt. Takie zawartości węgla mineralnego wskazują na udział 6,56–67,84% kalcytu w ogólnej masie skały.

Potencjał węglowodorowy drugiej grupy próbek, reprezentujących karadok (głęb. 1559,5; 1559,6; 1560,9; 1561,0 i 1561,8 m) oscyluje w zakresie 284–507 mgHC/gTOC, a stopień dojrzałości w zakresie 425–431°C (fig. 32). Za-

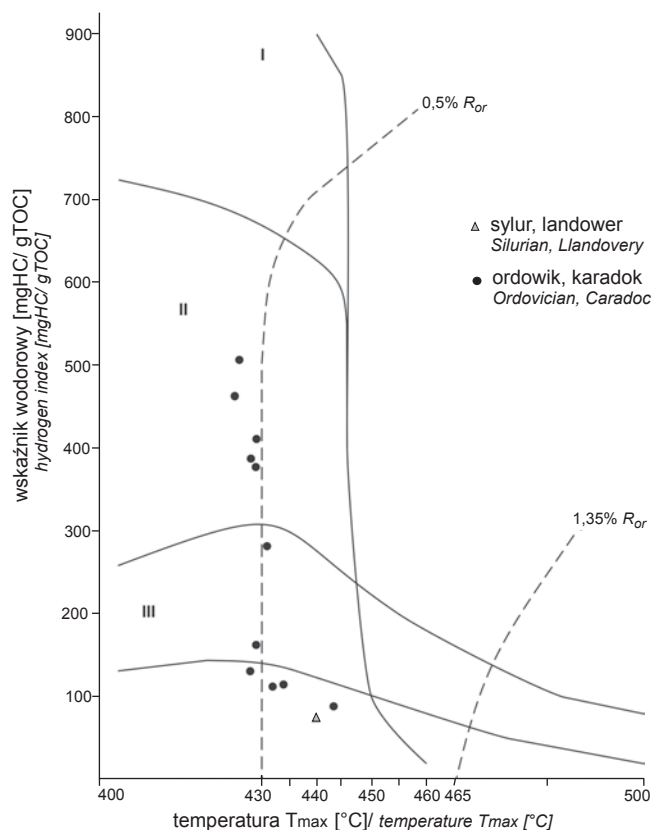


Fig. 32. Zależności między wskaźnikiem wodorowym a temperaturą maksymalną

Relationship between the hydrogen index and temperature in organic matter

Tabela 19

Wyniki analizy materii organicznej metodą pirolityczną Rock Eval
Results of Rock Eval pyrolysis of organic matter

Stratygrafia		Litologia	Głębokość	S1	S2	S3	T _{max}	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC
			[m]	[mg HC/gSkały]	[mg CO ₂ /gSkały]	[°C]	[mg HC/g TOC]	[mg CO ₂ /g TOC]	[mg HC/gSkały]	[% wag.]			[%]	
Sylur	landower	iłowiec wapnisty	1520,2	0,04	0,15	0,28	440	77	144	0,22	0,19	0,17	0,03	8,48
Ordowik	karadok	iłowiec wapnisty	1558,6	0,10	0,38	0,89	434	118	280	0,21	0,32	0,25	0,07	1,46
		iłowiec	1559,5	0,79	13,38	1,85	429	380	53	0,06	3,52	2,26	1,26	0,71
		iłowiec	1559,6	0,82	17,36	1,94	429	413	46	0,05	4,20	2,60	1,60	0,43
		iłowiec	1560,9	0,63	11,35	1,62	428	389	56	0,05	2,91	1,85	1,07	0,39
		iłowiec	1561,0	1,41	29,21	2,64	425	465	42	0,05	6,28	3,61	2,67	0,31
		iłowiec	1561,8	1,61	43,76	3,33	426	507	39	0,04	8,64	4,71	3,93	0,27
		iłowiec wapnisty	1563,0	0,08	0,49	1,13	432	115	262	0,14	0,43	0,35	0,08	1,96
		iłowiec	1563,6	0,11	0,61	1,64	429	165	445	0,16	0,37	0,25	0,12	0,82
		iłowiec wapnisty	1565,3	0,22	3,19	1,32	431	284	117	0,07	1,12	0,79	0,33	1,68
		iłowiec wapnisty	1565,6	0,09	0,32	0,85	443	92	246	0,22	0,34	0,28	0,06	6,17
		iłowiec wapnisty	1568,9	0,12	0,56	1,31	428	134	312	0,17	0,42	0,32	0,10	2,34

S₁ – zawartość wolnych węglowodorów obecnych w próbce skalnej, uwolnionych w trakcie pirolizy w temperaturze 300°C

S₂ – zawartość węglowodorów powstałych podczas pierwotnego krakingu kerogenu w temperaturze od 300 do 650°C

S₃ – zawartość CO₂ z destrukcji materii organicznej

T_{max} – temperatura, w której występuje maksymalny kraking kerogenu i następuje maksimum generowania węglowodorów

HI – wskaźnik wodorowy liczony ze wzoru: $100 \times S_2 / TOC$

OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: $100 \times S_3 / TOC$

PI – wskaźnik produktywności liczony ze wzoru: $S_1 / (S_1 + S_2)$

TOC – całkowita zawartość węgla organicznego liczona ze wzoru: $PC + RC$

RC – zawartość węgla rezydualnego liczona ze wzoru: $(S_4CO_2 \times 12 / 440) + (S_4CO \times 12 / 280)$

PC – zawartość węgla pirolitycznego liczona ze wzoru: $[(S_1 + S_2) \times 0,083 + (S_3 \times 12 / 440) + (S_3CO + 0,5 S_3'CO) \times 12 / 280]$

MinC – całkowita zawartość węgla mineralnego liczona ze wzoru: $[(S_3' \times 12 / 440) + (S_3'CO / 2) \times (12 / 280)] + [(S_5 \times 12 / 440)]$

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 – CO₂ content released from organic matter

T_{max} – temperature of maximum cracking 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

PI – production index calculated from the formula as above

TOC – total organic carbon content 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 mineral carbon content calculated from the formula as above

wartości TOC wynoszą 1,12–8,64% wag, a wielkość potencjału generacyjnego mieści się w zakresie 3,19–43,76 mgHC/gSkały. Udział węgla rezydualnego w zawartości TOC jest relatywnie niewielki, osiągając wartości rzędu 55–71% (średnio 62%), co w powiązaniu z wartościami T_{max} i HI, sugeruje, że badane próbki są średnimi, dobrymi i bardzo dobrymi potencjalnymi skałami macierzystymi, które nie zrealizowały jeszcze swojego pierwotnego potencjału gene-

racyjnego. Materia organiczna zawarta w tych próbkach to ropotwórczy kerogen typu II. Badane próbki zawierają 0,27–1,68% węgla mineralnego związanego w minerałach węglanowych, w których dominujący udział stanowi syderyt (1559,5–1561,8 m) oraz kalcyt (1565,3 m). Takie zawartości węgla mineralnego wskazują na udział 2,16–5,68% syderytu oraz 13,44% kalcytu w ogólnej masie skały.

WYNIKI ANALIZY PIROLITYCZNEJ ROCK EVAL Z ZASTOSOWANIEM METODY PIROLITYCZNEJ OPTKIN

Material badawczy

Na podstawie wyników standardowej analizy pirolitycznej, tzw. Bulk Rock (tab. 19), wybrano zestaw trzech próbek do dalszych badań przy zastosowaniu programu pirolitycznego oraz modelującego o tej samej nazwie – Optkin. Przy wyborze próbek posłużono się kryterium zawartości TOC (>2% wag) oraz dojrzałości T_{max} (420–435°C). Na podstawie przedstawionych parametrów krytycznych zdecydowano się na wybranie próbek z otworu Kętrzyn IG 1 z głęb. 1559,5; 1560,9 i 1561,8 m (kat – wyższy karadok). Wyniki przedstawiono w tabeli 20.

Metoda badań

W celu dobrego rozpoznania basenów sedymentacyjnych w odniesieniu do występowania złóż węglowodorów, należy zdobyć wiele istotnych informacji sprzyjających procesom poszukiwawczym. Najbardziej kluczowymi informacjami wydają się te ściśle związane z (a) oszacowaniem ilościowym wygenerowanych węglowodorów z różnych skał macierzystych i z różnych obszarów basenu, (b) czasem generowania oraz (c) skałą wyparcia węglowodorów poza skały macierzyste. W konsekwencji proponuje się wykorzystanie wielu typów modeli matematycznych dla rozwiązania powyższych zadań badawczych. Na potrzeby niniejszego opracowania zastosowano matematyczny model skonfigurowany w oprogramowaniu Optkin, który jest oparty na przemianach kinetycznych kerogenu, co umożliwia symulację ilości wygenerowanych węglowodorów (Espitalié i Antonas – mat. niepubl.).

Metoda pirolityczna Optkin wymaga odpowiedniego wyboru próbek, które muszą spełniać warunek zawartości TOC większej niż 2% wag, oraz pochodzić z odpowiedniego zakresu dojrzałości. W przypadku próbek zawierających kerogen typu I i II, powinny one pochodzić ze środkowej i dolnej części strefy diagenety i cechować się wartościami T_{max} , odpowiednio 440–445°C oraz 420–435°C. Natomiast próbki z kerogenem typu III powinny pochodzić tylko z dolnej części strefy diagenety charakteryzowanej wartościami T_{max} w zakresie 425–435°C (Espitalié i Antonas – mat. niepubl.).

Metodę pirolityczną Optkin wraz z modelowaniem wykonano przy użyciu aparatu Rock Eval 6 w wersji Turbo oraz oprogramowania Optkin w Pracowni Geochemicznej PIG-PIB w Warszawie. Zastosowanie tej metody w odniesieniu do próbek ordowiku otworu Kętrzyn IG 1, miało na celu przede wszystkim zbadanie zdolności tych skał do generowania węglowodorów oraz przedstawienie symulacji wygenerowanych przez te skały węglowodorów w innych lokalizacjach w warunkach większego pogrzebania.

Wyniki modelowania z zastosowaniem programu pirolitycznego i oprogramowania Optkin

Histogramy energii aktywacyjnej sugerują występowanie kerogenu typu II, dla którego wartości energii aktywacyjnej niezbędnej do krakingu mieszczą się w przedziale 54–58 kcal/mol (fig. 33). Występowanie jednego lub dwóch dominujących pików energii aktywacyjnej może sugerować zdolność kerogenu do generowania węglowodorów w krótkim interwale czasowym i temperaturowym, powodując powstanie stromych i symetrycznych krzywych współczynnikowych generowania węglowodorów (fig. 34). Te ostatnie, sugerują wartości współczynnika w zakresie ok. 2–7 mgHC/gTOC, w zależności od rozpatrywanego odpowiednio szybkiego lub wolnego tempa pogrzebania osadów karadoku. Analiza stopnia przeobrażenia kerogenu sugeruje z kolei, że na obecnym etapie dojrzałości termicznej, zdolność kerogenu do generowania węglowodorów mieści się w zakresie ok. 15–50% (fig. 33). Wartości wygenerowanych węglowodorów oscylują w zakresie ok. 60–250 mgHC/gTOC (fig. 34).

Jako że utwory karadoku cechują się generalnie niewielką miąższością na dość dużym obszarze północno-wschodniej Polski, od ok. 22,2 m miąższości w otworze Kętrzyn IG 1 do 20,9 m w otworze Pasłek IG 1, to przebadane przystropowe utwory karadoku z otworu Kętrzyn IG 1 można, z pewnym prawdopodobieństwem, uznać za reprezentatywne dla głębiej pogrzebanych lokalizacji (fig. 35). W konsekwencji, na podstawie krzywych modelowania można sugerować określenie zdolności utworów karadoku do generowania węglowodorów w lokalizacjach znacznie bardziej dojrzałych termicznie. Dla przykładu

Tabela 20

Wyniki analizy materii organicznej metodą pirolityczną Rock Eval, program pirolityczny Optkin
 Results of Rock Eval pyrolysis of organic matter using Optkin method

Głębokość	Tempo przyrostu temperatury	S1	S2	S3	T _{max}	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC
[m]	[°C/min]	[mg HC/gSkały]		[mg CO ₂ /gSkały]	[°C]	[mg HC/g TOC]	[mg CO ₂ /g TOC]	[mg HC/gSkały]	[% wag.]			
1559,5	5	1,05	12,22	2,22	428	380	69	0,08	3,21	2,02	1,19	1,00
	15	1,04	12,55	1,70	427	376	51	0,08	3,33	2,13	1,21	0,86
	25	1,09	13,83	1,78	430	384	49	0,07	3,61	2,29	1,32	0,79
1560,9	5	0,86	11,50	1,80	428	385	60	0,07	2,99	1,89	1,10	0,48
	15	0,90	12,13	1,62	427	395	53	0,07	3,07	1,91	1,16	0,36
	25	0,93	12,15	1,46	427	366	44	0,07	3,33	2,17	1,16	0,37
1561,8	5	2,26	45,95	3,91	423	497	42	0,05	9,24	5,06	4,18	0,32
	15	2,28	45,11	3,50	423	502	39	0,05	8,99	4,88	4,11	0,31
	25	2,24	45,02	3,28	426	505	37	0,05	8,92	4,83	4,09	0,27

Objaśnienia – patrz [tabela 19](#)

Explanations – see [Table 19](#)

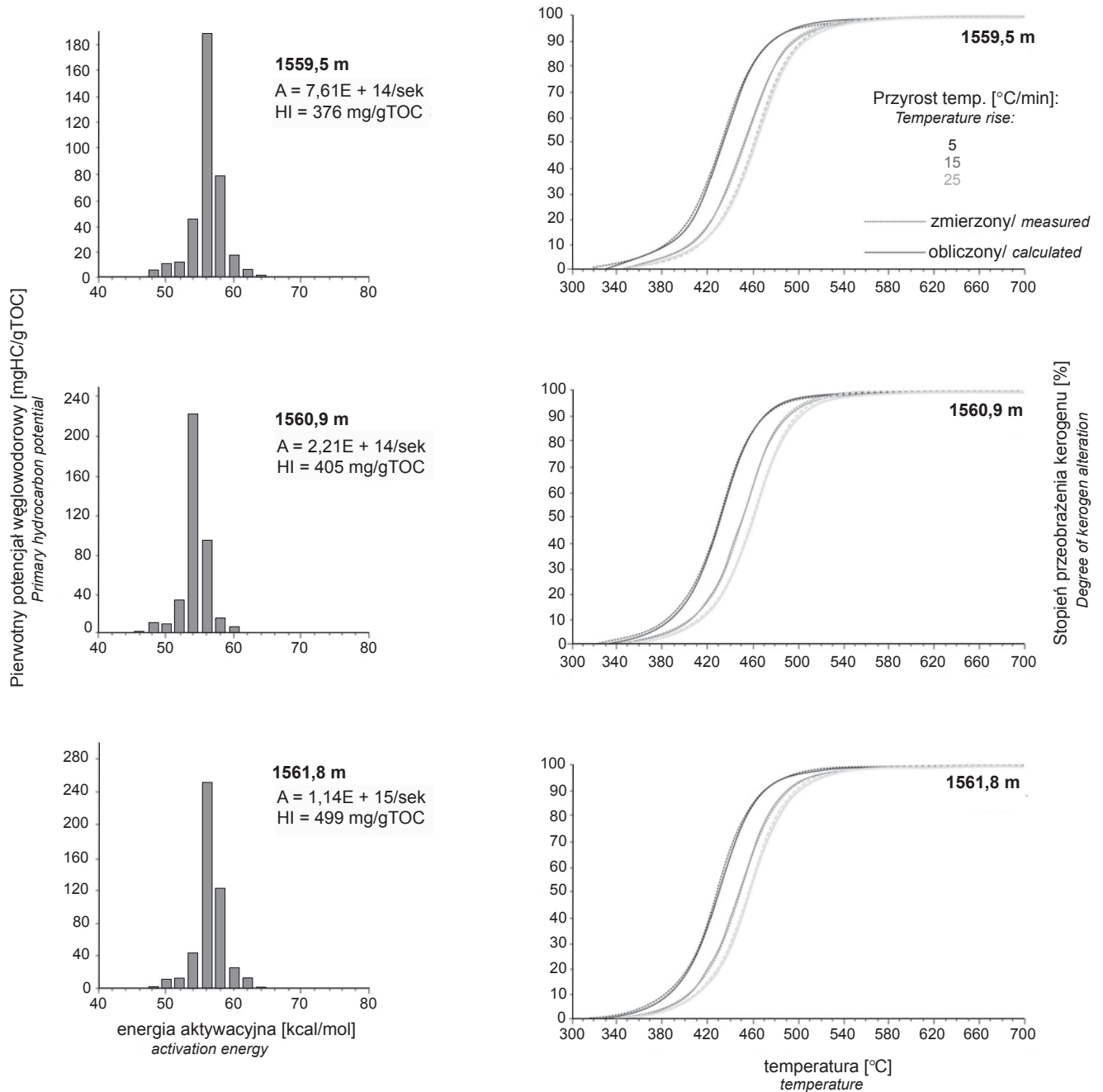


Fig. 33. Zestawienie wykresów energii aktywacyjnej i przeobrażenia kerogenu na podstawie modelowania programu Optkin

Graphs of activation energies and kerogen transformation ratio from Optkin model

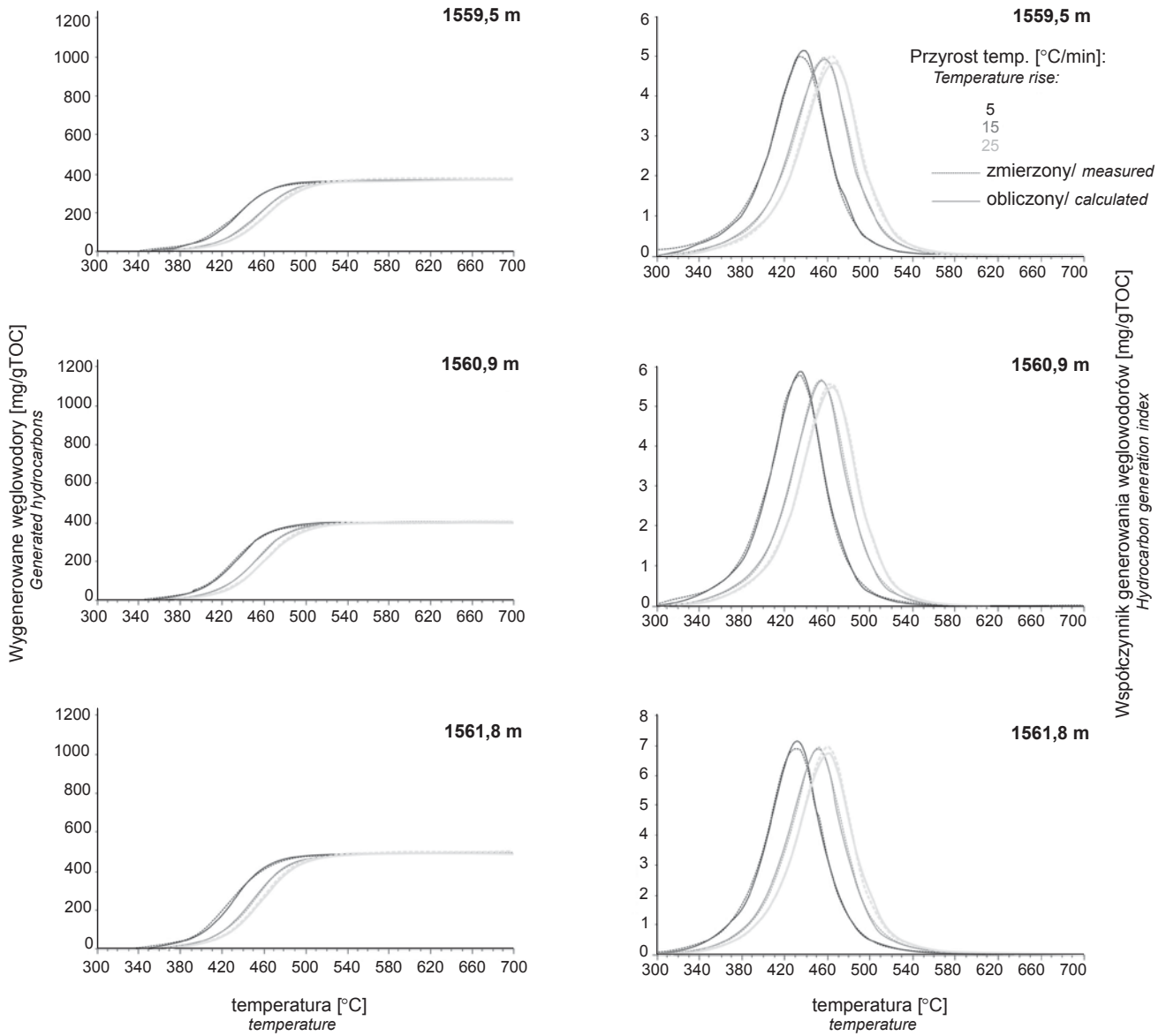


Fig. 34. Zestawienie wykresów współczynnika generowania węglowodorów oraz węglowodorów wygenerowanych na podstawie modelowania programu Optkin

Graphs of hydrocarbon generation ratio and generated hydrocarbons from Optkin model

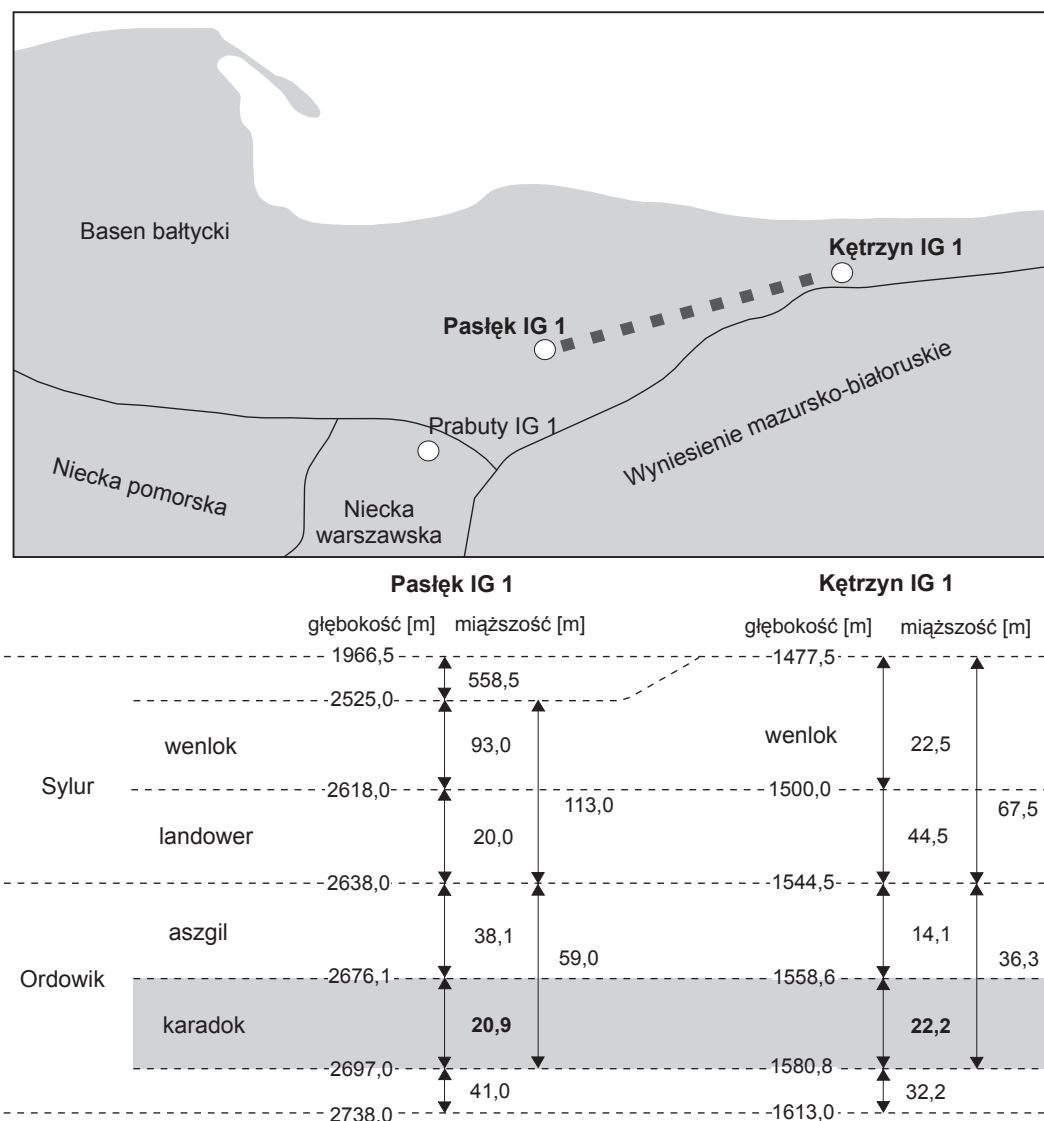


Fig. 35. Statystyczne zestawienie miąższości utworów karadoku w otworach wiertniczych Pasłek IG 1 i Kętrzyn IG 1

Statistical summary of the thickness of Caradoc in Pasłek IG 1 i Kętrzyn IG 1 sections

w utworach karadoku pogrążonych do głęb. 2676,1–2697,0 m w otworze Pasłek IG 1 wartości współczynnika generowania węglowodorów mogą cechować się wartościami w zakresie 2,8–6,9 mgHC/gTOC. Z kolei stopień prze-

obrażenia kerogenu może w warstwach pogrążonych głębiej wzrosnąć do wartości rzędu 35–85%, co może przełożyć się na wartości wygenerowanych węglowodorów rzędu 125–425 mgHC/gTOC.

PODSUMOWANIE

Analiza pirolityczna wykazała, że analizowane próbki landoweru i karadoku z otworu wiertniczego Kętrzyn IG 1 można podzielić na dwie grupy, w których obrębie wykazują one bardzo duże podobieństwo zarówno pod względem typu materii organicznej, jak i jej stopnia przeobrażenia termicznego.

Na podstawie wyników potencjałów węglowodorowego i generacyjnego oraz stopnia dojrzałości termicznej i zawar-

tości węgla organicznego można sugerować, że przebadane próbki pierwszej grupy są skałami zdominowanymi przez zdegradowany kerogen typu III oraz skałami pozbawionymi macierzystości względem generowania węglowodorów.

Z kolei wyniki analizy pirolitycznej drugiej grupy próbek odzwierciedlają parametry bardzo dobrych potencjalnych skał macierzystych zdominowanych przez ropotwórczy kerogen typu II.