

# WYNIKI BADAŃ GEOCHEMICZNYCH I PODATNOŚCI MAGNETYCZNEJ

Wiesław TRELA, Dominik SZREK

## WYNIKI BADAŃ GEOCHEMII NIEORGANICZNEJ IŁOWCÓW KAMBRU I SYLURU Z OTWORU WILKÓW 1

Badania geochemii nieorganicznej obejmowały oznaczenia ilościowe i jakościowe pierwiastków głównych i śladowych w iłowcach i mułowcach kambru (furongu) i syluru (landoweru i wenloku dolnego) z otworu Wilków 1, które przedstawiono w tabelach 2 i 3. Wyniki badań posłużyły do rekonstrukcji warunków redoks w czasie depozycji sukcesji iłowcowo-mułowcowej kambru i syluru strefy łysogórskiej. W tym celu wykorzystano parametry geochemiczne oparte na stosunkach następujących pierwiastków śladowych: V, Ni, Cr, Co, U i Th.

Stosunek  $V/(V + Ni)$  jest powszechnie używanym parametrem przy rekonstrukcji poziomu natlenienia przydennej partii kolumny wody, który odzwierciedla pH i Eh środowiska (Lewan, 1984; Hatch, Leventhal, 1992). Akumulacji wanadu sprzyjają warunki redukcyjne, a głównym medium, za pośrednictwem którego następuje jego koncentracja, jest materia organiczna (Lewan, 1984; Glikson i in., 1985; Emerson, Husted, 1991; Szczepanik i in., 2007). Zawartość Ni jest natomiast ściśle powiązana z obecnością siarczków (framboidy pirytowe jako nośnik Ni), a czasami materią organiczną (Jones, Manning, 1994). Wartości stosunku  $V/(V + Ni)$  powyżej 0,84 wskazują na warunki euksyniczne (obecność  $H_2S$ ), natomiast wartości 0,54–0,82 oraz 0,46–0,60 charakteryzują odpowiednio warunki anoksyczne i dysoksyczne (Hatch, Leventhal, 1992). Istot-

nymi czynnikami zmieniającymi wartości  $V/(V + Ni)$  są procesy diagenetyczne, które mogą znacznie zakłócić zapis geochemiczny, a tym samym rekonstrukcję warunków redoks środowiska sedimentacji (Szczepanik i in., 2007).

Stosunek V do Cr jest wskaźnikiem wykorzystywanym przy rekonstrukcji poziomu natlenienia. Wartość poniżej 1 wskazuje na normalne natlenione środowisko, a powyżej 2 na warunki beztlenowe (Ernst, 1970; Dill, 1986; Dill i in., 1988). Jones i Manning (1994) sugerują jednak, że wartością graniczną warunków dysoksycznych i tlenowych jest wskaźnik ok. 4,25.

Innym wskaźnikiem wykorzystywanym przy rekonstrukcji stanu redoks środowiska jest stosunek Ni do Co. W mułowcach deponowanych w basenie, którego kolumna wody charakteryzuje się normalnym nasyceniem tlenu wskaźnik ten jest zwykle mniejszy od 5, natomiast w warunkach beztlenowych mieści się między 5 a 7, przy czym górna wartość jest graniczna między dysoksją a anoksją (Jones, Manning, 1994).

Zdaniem Jonesa i Manninga (1994) znacznie bardziej wiarygodnym parametrem warunków redoks niż wskaźniki V/Cr i Ni/Co jest stosunek U do Th, który w warunkach tlenowych jest zwykle mniejszy od 0,75, w środowiskach dysoksycznych wynosi 0,75–1,25, a w anoksycznych – powyżej 1,25.

### KAMBR (FURONG)

Wartości parametru  $V/(V + Ni)$  uzyskane z łupków kambryjskich otworu Wilków 1 mieszczą się w przedziale od 0,67 do 0,77 (przeważnie  $>0,74$ ), właściwym dla warunków anoksycznych i dysoksycznych (tab. 2). Wskaźnik V/Cr, którego wartość zawiera się między 1,12 a 1,52, suge-

ruje natomiast na warunki słabego deficytu tlenowego, poza jedną próbką o wartości 0,81, wskazującą na warunki tlenowe (tab. 2). Ten niewielki deficyt tlenowy w czasie depozycji badanych skał mógł być efektem nałożenia się w zapisie geochemicznym zmiennych warunków redoks,

Tabela 2

**Wyniki analiz geochemii nieorganicznej iłowców furongu (kambry górny) z otworu Wilków 1**  
Results of inorganic geochemistry of Furongian (upper Cambrian) claystones from the Wilków 1 borehole

Głębokość Depth [m]	Litostratygrafia Lithostratigraphy	Co	Cr	Mo	Ni	Th	U	V	Zr	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Si/Al	K/Al	Ti/Al	Zr/Al	Ni/Co	V/(V+Ni)	V/Cr	U/Th
		[ppm]								[%]											
785,0	Formacja z Brzezinek	19	87	1,99	37	14	3	127	186	4,36	1,026	19,16	58,18	3,04	0,23	0,05	9,71	1,95	0,77	1,46	0,21
795,5		18	95	1,99	40	16	4	130	183	4,42	1,059	20,27	55,97	2,76	0,22	0,05	9,03	2,22	0,76	1,37	0,25
806,0		20	97	1,99	45	15	4	134	174	4,40	1,089	21,17	54,61	2,58	0,21	0,05	8,22	2,25	0,75	1,38	0,27
816,5		17	93	1,99	42	15	4	128	169	4,23	1,036	21,05	55,57	2,64	0,20	0,05	8,03	2,47	0,75	1,38	0,27
823,5		21	95	1,99	41	15	4	131	165	4,23	1,048	21,10	55,21	2,62	0,20	0,05	7,82	1,95	0,76	1,38	0,27
830,5		21	91	1,99	40	16	3	130	182	4,08	1,022	20,73	56,10	2,71	0,20	0,05	8,78	1,90	0,76	1,43	0,19
837,5		18	92	1,99	40	15	4	120	187	3,77	1,001	20,05	56,55	2,82	0,19	0,05	9,33	2,22	0,75	1,30	0,27
844,5		18	100	1,99	38	15	4	125	164	4,00	1,028	20,84	55,05	2,64	0,19	0,05	7,87	2,11	0,77	1,25	0,27
851,5		22	95	1,99	39	16	4	127	168	4,02	1,043	20,80	56,12	2,70	0,19	0,05	8,08	1,77	0,77	1,34	0,25
858,5		19	100	1,99	45	15	5	134	214	3,93	1,137	20,16	56,72	2,81	0,19	0,06	10,62	2,37	0,75	1,34	0,33
862,0		20	93	1,99	39	15	5	121	192	3,69	1,065	19,82	57,18	2,88	0,19	0,05	9,69	1,95	0,76	1,30	0,33
869,0		16	94	1,99	37	15	3	116	187	3,77	1,038	20,20	57,51	2,85	0,19	0,05	9,26	2,31	0,76	1,23	0,20
876,0		21	100	1,99	45	15	3	127	172	3,82	1,054	20,68	55,98	2,71	0,18	0,05	8,32	2,14	0,74	1,27	0,20
883,0		17	96	1,99	41	16	4	123	161	4,32	1,117	22,76	53,47	2,35	0,19	0,05	7,07	2,41	0,75	1,28	0,25
890,0		20	98	1,99	51	14	4	130	164	4,06	1,045	21,46	54,69	2,55	0,19	0,05	7,64	2,55	0,72	1,33	0,29
897,0	Warstwy mączociekie	21	94	1,99	46	15	4	131	147	4,11	0,960	21,72	53,04	2,44	0,19	0,04	6,77	2,19	0,74	1,39	0,27
904,0		21	93	1,99	43	13	3	127	153	4,21	1,016	21,67	54,09	2,50	0,19	0,05	7,06	2,05	0,75	1,37	0,23
911,0		24	102	1,99	54	14	4	127	150	4,40	0,977	22,53	52,22	2,32	0,20	0,04	6,66	2,25	0,70	1,25	0,29
918,0		24	97	1,99	43	14	4	121	173	4,24	1,030	21,53	54,74	2,54	0,20	0,05	8,04	1,79	0,74	1,25	0,29
925,0		18	107	1,99	41	15	3	123	163	4,34	0,999	22,01	54,33	2,47	0,20	0,05	7,41	2,28	0,75	1,15	0,20
932,0		22	101	1,99	39	16	3	121	191	4,30	1,046	20,79	56,60	2,72	0,21	0,05	9,19	1,77	0,76	1,20	0,19
939,0		20	104	1,99	46	15	4	123	158	4,70	1,021	22,25	53,93	2,42	0,21	0,05	7,10	2,30	0,73	1,18	0,27
946,0		18	101	1,99	38	14	3	113	184	4,55	1,017	21,33	56,33	2,64	0,21	0,05	8,63	2,11	0,75	1,12	0,21
952,5		9	54	1,99	22	14	4	44	449	0,63	0,490	6,72	79,11	11,77	0,09	0,07	66,82	2,44	0,67	0,81	0,29

wynikających ze względnie krótkich epizodów beztlenowych przerywających dłuższe okresy tlenowe. We wszystkich próbkach łupków kambryjskich wskaźnik Ni/Co jest jednak zdecydowanie poniżej 5 (tab. 2), co wskazuje na dominację warunków tlenowych. Podobnie wartości U/Th we wszystkich próbkach mieszczą się zdecydowanie poniżej 0,75 i są typowe dla środowiska tlenowego (tab. 2).

Przy ocenie udziału materiału silikoklastycznego w czasie depozycji iłowców kambryjskich z otworu Wilków 1 wykorzystano następujące parametry geochemiczne: Ti/Al, Si/Al, Zr/Al oraz K/Al (tab. 2). Wyższe wartości Ti/Al i Zr/Al są traktowane jako wskaźniki zwiększonej dostawy materiału detrytycznego do basenu sedymentacyjnego i wskazują na większy udział minerałów akcesorycznych. Zmiany Si/Al są natomiast zapisem migracji stref źród-

łowych materiału kwarcowego. W osadach kambryjskich zarejestrowano większy wzrost Zr/Al i Si/Al w dolnej części profilu (litofacja mułowcowo-piaskowcowa; warstwy mączociekie) oraz trzech próbkach w części górnej (litofacja ciemnych iłowców i mułowców; formacja z Brzezinek). Zapis ten jest związany z udziałem słabych prądów sztormowych dostarczających grubszy materiał terygeniczny do strefy otwartego szelfu w czasie depozycji litofacji mułowcowo-piaskowcowej oraz ich zdecydowanie mniejszą aktywność w czasie akumulacji litofacji ciemnych iłowców i mułowców. Wartości Ti/Al, podobnie jak K/Al, nie wykazują istotnych wahań, chociaż w przypadku tego ostatniego parametru można zaobserwować nieco wyższe wartości w górnej części profilu (tab. 2).

Tabela 3

**Wyniki analiz geochemii nieorganicznej iłowców landoweru i dolnego wenloku (sylur) z otworu Wilków 1**  
Results of inorganic geochemistry of Llandowery and Lower Wenlock (Silurian) claystones from the Wilków 1 borehole

Próbka Sample	Stratygrafia Stratigraphy	TOC [%]	Mo	Co	Cr	Cu	Ni	V	Th	U	Zn	V/ (V+Ni)	Ni/Co	V/Cr	U/Th
			[ppm]												
601,0	aeron, telych	0,05	21,0	53,0	90,0	130,0	110,0	196,0	11,6	6,00	90,0	0,64	2,08	2,18	0,52
600,5		0,10	1,9	16,0	95,0	53,0	77,0	101,0	14,0	4,00	80,0	0,57	4,81	1,06	0,29
600,0		0,05	2,0	13,0	100,0	80,0	50,0	135,0	13,2	4,92	120,0	0,73	3,85	1,35	0,37
599,4		0,05	2,0	21,0	100,0	90,0	60,0	164,0	14,1	5,67	10,0	0,73	2,86	1,64	0,40
599,0		0,05	2,0	14,0	100,0	40,0	50,0	123,0	13,0	3,14	70,0	0,71	3,57	1,23	0,24
598,5		0,96	1,9	23,0	94,0	108,0	89,0	180,0	16,0	7,00	130,0	0,67	3,87	1,91	0,44
597,2		0,51	1,9	12,0	97,0	83,0	64,0	140,0	14,0	5,00	75,0	0,69	5,33	1,44	0,36
596,5		0,82	1,9	23,0	91,0	111,0	80,0	157,0	13,0	6,00	85,0	0,66	3,48	1,73	0,46
595,5		0,12	1,9	10,0	84,0	69,0	65,0	113,0	14,0	4,00	97,0	0,63	6,50	1,35	0,29
594,5		0,12	1,9	17,0	72,0	27,0	67,0	95,0	16,0	3,00	91,0	0,59	3,94	1,32	0,19
593,3		0,12	1,9	9,0	58,0	37,0	62,0	79,0	12,0	4,00	90,0	0,56	6,89	1,36	0,33
592,8		0,27	1,9	20,0	76,0	26,0	68,0	96,0	15,0	3,00	98,0	0,59	3,40	1,26	0,20
591,8		0,10	1,9	14,0	67,0	23,0	63,0	89,0	14,0	4,00	94,0	0,59	4,50	1,33	0,29
590,5		0,11	1,9	17,0	76,0	22,0	66,0	96,0	15,0	4,00	91,0	0,59	3,88	1,26	0,27
589,8		0,14	1,9	23,0	71,0	58,0	75,0	99,0	15,0	4,00	108,0	0,57	3,26	1,39	0,27
589,0		0,05	2,0	26,0	80,0	20,0	60,0	99,0	13,4	2,36	80,0	0,62	2,31	1,24	0,18
588,4		0,28	1,9	20,0	69,0	28,0	68,0	92,0	13,0	4,00	10,0	0,58	3,40	1,33	0,31
587,4		0,12	1,9	17,0	63,0	138,0	57,0	105,0	14,0	4,00	134,0	0,65	3,35	1,67	0,29
586,5		0,98	1,9	15,0	65,0	55,0	61,0	143,0	14,0	5,00	96,0	0,70	4,07	2,20	0,36
585,5		1,91	18,0	14,0	46,0	145,0	77,0	332,0	11,0	9,00	111,0	0,81	5,50	7,22	0,82
584,5	sheinwood	2,01	60,0	32,0	55,0	92,0	105,0	249,0	12,0	9,00	83,0	0,70	3,28	4,53	0,75
583,6		0,94	1,9	8,0	52,0	71,0	42,0	165,0	16,0	8,00	198,0	0,80	5,25	3,17	0,50
582,5		0,72	1,9	7,0	68,0	61,0	38,0	130,0	14,0	5,00	99,0	0,77	5,43	1,91	0,36
581,6		0,21	1,9	12,0	66,0	54,0	63,0	99,0	14,0	3,00	99,0	0,61	5,25	1,50	0,21

### SYLUR (LANDOWER–WENLOK DOLNY)

Wskaźnik V/(V + Ni) w iłowcach wyższego landoweru (aeron i telych) sugeruje warunki tlenowe do słabo dysoksydacyjnych (tab. 3). Kilka próbek o wartościach od 0,70 do 0,73 wskazuje na okresowy deficyt tlenowy w czasie sedymentacji tych osadów. Stosunek V/(V + Ni) w ciemnych iłowcach piętra sheinwood wykazuje wartości charakterystyczne dla środowiska anoksydacyjnego (od 0,70 do 0,81) (tab. 3).

Wartości V/Cr w większości badanych próbek landoweru (aeronu i telychu) są typowe dla środowiska natlenionego, poza kilkoma próbkami sugerującymi deficyt tlenowy środowiska sedymentacji (tab. 3). W tym ostatnim przypadku wyższy wskaźnik V/Cr dotyczy czarnych łupków przeławicających zielonoszare iłowce. Ponowny wzrost wartości parametru V/Cr (od 2,2 do 7,22), sugerujący warunki anoksydacyjne, można obserwować w iłowcach strefy przejściowej między piętrami telych

i sheinwood (próbki z głęb. 586,5; 585,5; 584,5; 583,6 m) (tab. 3).

Stosunek Ni/Co w iłowcach landoweru charakteryzuje się dość szerokim zakresem wartości, zmieniającym się od 3,35 do 7,88 (tab. 3), które są typowe zarówno dla środowisk dysoksydacyjnych (próbki z głęb. 597,2; 595,5; 593,3 m), jak i tlenowych. Wartości Ni/Co powyżej 5, które wskazują na warunki anoksydacyjne zarejestrowano w iłowcach sheinwoodu, poza najmłodszą próbką (tab. 3).

Większość badanych próbek wykazuje wartości U/Th charakterystyczne dla środowiska tlenowego, poza dwoma próbkami iłowców pogranicza sheinwoodu i telychu (tab. 3).

Iłowce aeronu i telychu, badane w otworze Wilków 1 cechują się niewielką zawartością TOC, zwykle poniżej 1% (tab. 3), poza ciemnymi iłowcami pogranicza sheinwoodu i telychu, w których wartość tego wskaźnika wzrasta miejscami powyżej 1,9% (tab. 3).

Przemysław KARCZ

## CHARAKTERYSTYKA PIROLITYCZNA IŁOWCÓW KAMBRU, ORDOWIKU I SYLURU

### MATERIAŁY I METODY BADAŃ

Analizie pirolitycznej poddano 50 próbek iłowców i łupków z otworu Wilków 1 (w tym 15 z syluru, 12 z ordowiku i 23 z kambru) oraz 20 próbek iłowców i łupków z otworu Daromin IG 1 (w tym 5 z syluru, 10 z ordowiku i 5 z kambru) – tab. 4, 5. Wszystkie przebadane próbki pochodziły ze zbiorów Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego w Warszawie.

W celu oznaczenia zawartości węgla organicznego oraz jego pochodzenia i dojrzałości, wykonano analizę pirolityczną przy użyciu aparatu Rock Eval 6 w wersji Turbo, w Pracowni Geochemicznej PIG-PIB w Warszawie. Badanie pirolityczne Rock-Eval polega na termicznym rozkładzie rozdrobnionej próbki skały o naważce rzędu

35–100 mg w dwóch cyklach – kolejno: pirolitycznym i oksydacyjnym. W pierwszym cyklu próbka trafia do pieca pirolitycznego, gdzie w atmosferze azotu jest podgrzewana do temperatury 650°C. W cyklu drugim próbka zostaje przełożona do pieca oksydacyjnego, gdzie w atmosferze tlenu jest podgrzewana do temperatury 850°C. Proces przyrostu temperatury jest sterowany programatorem, który zapewnia stały wzrost temperatury. Podczas cyklu pirolitycznego 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

Tabela 4

#### Wyniki analizy materii organicznej metodą pirolityczną Rock Eval iłowców kambru, ordowiku i syluru z otworu Wilków 1

Results of Rock Eval pyrolysis of organic matter in Cambrian, Ordovician and Silurian claystones/mudstones from the Wilków 1 borehole

Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Głębokość Depth [m]	S1	S2	T <sub>max</sub>	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC	
			[mgHC/g skały] [mgHC/g of rock]	[mgHC/g skały] [mgHC/g of rock]	[°C]	[mgHC/g TOC]	[mgCO <sub>2</sub> /g TOC]	[mgHC/g skały] [mgHC/g of rock]	[% wag.]			[%]	
Sylur	ludlow	łupki	417,0	0,02	0,08	438	61	13	0,20	0,13	0,12	0,01	0,27
			427,3	0,04	0,08	362	32	49	0,33	0,24	0,22	0,01	1,79
			436,4	0,03	0,07	421	24	24	0,31	0,28	0,27	0,01	1,28
			446,2	0,06	0,11	429	32	25	0,33	0,35	0,33	0,02	1,41
			457,0	0,04	0,11	426	34	28	0,27	0,32	0,31	0,02	1,41
			469,0	0,04	0,09	434	27	19	0,29	0,32	0,31	0,01	0,90
			480,0	0,07	0,14	330	25	20	0,32	0,54	0,51	0,02	1,18
			491,0	0,04	0,10	431	16	9	0,28	0,65	0,64	0,01	1,06
			502,0	0,05	0,10	330	11	5	0,34	0,95	0,93	0,01	0,97
	wenlok	łupki	512,0	0,03	0,10	448	46	32	0,21	0,23	0,21	0,02	1,61
			521,7	0,04	0,12	413	18	4	0,23	0,64	0,63	0,01	1,48
			535,1	0,07	0,16	425	22	9	0,30	0,71	0,69	0,02	1,79
			545,0	0,07	0,19	431	21	9	0,27	0,92	0,89	0,03	0,92
			575,5	0,06	0,13	334	11	10	0,31	1,18	1,16	0,02	2,56
	landower	łupki	595,0	0,02	0,07	439	232	75	0,23	0,03	0,02	0,01	0,10
Ordowik	kat	mułowce	610,0	0,03	0,08	447	86	66	0,23	0,10	0,09	0,01	3,86
			625,0	0,02	0,07	318	93	51	0,24	0,08	0,07	0,01	3,73
			640,0	0,02	0,08	446	302	209	0,21	0,03	0,02	0,01	2,23
			655,0	0,05	0,11	303	148	53	0,31	0,07	0,06	0,01	0,40
			670,0	0,02	0,10	462	199	212	0,16	0,05	0,04	0,01	0,11
	sandb	iłowce	685,0	0,04	0,18	445	14	6	0,19	1,25	1,23	0,02	0,87
			700,0	0,02	0,10	446	51	27	0,20	0,19	0,18	0,01	0,95
		mułowce	715,0	0,03	0,07	441	82	33	0,30	0,08	0,07	0,01	0,25
			730,0	0,01	0,03	433	33	34	0,21	0,10	0,10	0,00	1,82
			745,0	0,03	0,07	316	47	30	0,31	0,16	0,15	0,01	0,90
			760,0	0,04	0,08	313	42	31	0,33	0,18	0,17	0,01	0,65
			775,0	0,02	0,06	422	33	13	0,22	0,18	0,17	0,01	1,84

Tabela 4 cd.

Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Głębokość Depth [m]	S1	S2	T <sub>max</sub>	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC	
			[mgHC/g skały] [mgHC/g of rock]	[°C]	[mgHC/g TOC]	[mgCO <sub>2</sub> /g TOC]	[mgHC/g skały] [mgHC/g of rock]	[% wag.]			[%]		
Kambr	furon	iłowce	785,0	0,07	0,10	334	30	44	0,40	0,33	0,31	0,02	0,14
			792,0	0,06	0,08	312	62	46	0,42	0,13	0,12	0,01	0,18
			799,0	0,08	0,08	316	28	48	0,49	0,28	0,26	0,02	0,24
			802,5	0,06	0,05	491	20	12	0,54	0,26	0,25	0,01	0,24
			806,0	0,07	0,07	309	25	16	0,51	0,27	0,26	0,01	0,25
			816,5	0,04	0,06	305	37	134	0,41	0,17	0,16	0,02	0,28
			823,5	0,04	0,07	301	33	61	0,34	0,21	0,20	0,01	0,21
			830,5	0,02	0,08	407	71	168	0,21	0,11	0,10	0,02	0,19
			841,0	0,06	0,08	318	37	20	0,42	0,22	0,21	0,01	0,15
			851,5	0,07	0,05	300	31	20	0,59	0,15	0,14	0,01	0,15
			858,5	0,04	0,09	304	33	30	0,29	0,27	0,25	0,01	0,20
			862,0	0,03	0,07	356	28	40	0,30	0,25	0,24	0,01	0,14
			872,5	0,02	0,06	315	49	17	0,27	0,13	0,12	0,01	0,10
			883,0	0,03	0,07	325	34	100	0,32	0,21	0,20	0,02	0,16
			890,0	0,03	0,06	334	37	40	0,34	0,17	0,16	0,01	0,19
			900,5	0,06	0,07	315	52	65	0,46	0,13	0,11	0,01	0,15
			911,0	0,07	0,06	325	46	119	0,55	0,12	0,11	0,02	0,16
			918,0	0,08	0,04	490	24	52	0,67	0,17	0,15	0,01	0,13
			925,0	0,08	0,05	296	53	172	0,60	0,10	0,09	0,02	0,13
			932,0	0,03	0,05	491	41	48	0,38	0,13	0,12	0,01	0,11
942,5	0,06	0,04	320	34	59	0,57	0,13	0,12	0,01	0,12			
949,5	0,06	0,06	322	38	55	0,47	0,17	0,15	0,01	0,07			
956,5	0,03	0,05	491	49	95	0,41	0,09	0,08	0,01	0,03			

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

S1 – content of free hydrocarbons released during pyrolysis at 300°C, S2 – content of hydrocarbons released during primary cracking of kerogen at temperature between 300 and 650°C, T<sub>max</sub> – maximum cracking temperature of kerogen and maximum generation of hydrocarbon, HI – hydrogen index calculated from the formula as above, OI – oxygen index calculated from the formula as above, PI – production index calculated from the formula as above, RC – residual organic carbon content calculated from the formula as above, PC – pyrolytic organic carbon content calculated from the formula as above, TOC – total organic carbon content calculated from the formula as above, MinC – total mineral carbon content calculated from the formula as above

rozkład próbki do temperatury 650°C powoduje pirolizę kerogenu, w trakcie której są uwalniane węglowodory, 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 tlen-

ku 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).

## ZAWARTOŚĆ, TYP GENETYCZNY I DOJRZAŁOŚĆ MATERII ORGANICZNEJ – OTWÓR WILKÓW 1

### Kambr

Przebadane próbki w ogromnej większości wykazują duże podobieństwo genetyczne pod względem wartości dostarczonych wyników. Potencjał węglowodorowy HI przebadanych próbek waha się w granicach od 18 do 101 mgHC/gTOC, a stopień dojrzałości termicznej materii or-

ganicznej, wyrażony za pomocą parametru T<sub>max</sub> mieści się w przedziale od 295 do 491°C (tab. 4). Zawartości TOC, będące miarą zasobności w materię organiczną badanych próbek, wynoszą od 0,08 do 0,43% wag., a wielkości potencjału generacyjnego, wyrażonego za pomocą parametru S2, mieszczą się w przedziale 0,04–0,17 mgHC/TOC (tab. 4).

Tabela 5

## Wyniki analizy materii organicznej metodą pirolityczną Rock Eval iłowców kambru, ordowiku i syluru z otworu Daromin IG 1

Results of Rock Eval pyrolysis of organic matter in Cambrian, Ordovician and Silurian claystones/mudstones from the Daromin IG 1 borehole

Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Głębokość Depth	S1	S2	T <sub>max</sub>	HI	OI	PI	TOC	RC	PC	MinC	
			[mgHC/g skały] [mgHC/g of rock]	[mgHC/g skały] [mgHC/g of rock]	[°C]	[mgHC/g TOC]	[mgCO <sub>2</sub> /g TOC]	[mgHC/g skały] [mgHC/g of rock]	[% wag.]			[%]	
Sylur	wenlok	łupki	148,20	0,26	0,19	301	32	19	0,58	0,60	0,56	0,04	1,46
			166,00	0,61	0,41	308	44	14	0,60	0,93	0,84	0,09	1,12
			169,00	0,50	0,33	302	40	21	0,60	0,82	0,75	0,08	1,35
			171,50	0,33	0,34	316	35	15	0,50	0,96	0,90	0,06	0,94
			183,90	0,27	0,39	310	25	8	0,41	1,53	1,47	0,06	1,22
Ordowik	kat	wapień marglisty	196,20	0,03	0,10	448	174	178	0,25	0,06	0,04	0,01	1,71
		iłowce margliste/margle	199,00	0,03	0,13	459	169	381	0,18	0,07	0,05	0,02	1,39
			200,90	0,03	0,09	337	587	68	0,26	0,02	0,00	0,01	9,66
			202,00	0,06	0,13	318	133	28	0,33	0,10	0,08	0,02	1,41
			203,50	0,08	0,16	447	217	57	0,34	0,07	0,05	0,02	0,29
	łupki	213,00	0,93	0,89	334	82	12	0,51	1,09	0,94	0,16	0,52	
	229,00	0,30	0,35	304	76	28	0,46	0,46	0,40	0,06	0,31		
	sandb	łupki wapniste	245,00	0,25	0,23	305	102	50	0,52	0,22	0,18	0,04	2,85
			246,00	0,27	0,32	303	103	55	0,46	0,31	0,25	0,06	2,47
			338,00	0,34	0,51	335	172	36	0,40	0,30	0,22	0,08	1,80
Kamb	furong	iłowce/mułowce	343,10	0,34	0,50	341	130	18	0,40	0,39	0,31	0,07	0,14
			362,20	0,15	0,13	352	65	122	0,53	0,20	0,17	0,03	0,25
			372,40	0,23	0,32	329	127	28	0,42	0,25	0,20	0,05	0,15
			377,50	0,31	0,38	333	142	34	0,45	0,27	0,20	0,06	0,14
			385,00	0,13	0,10	326	37	102	0,57	0,26	0,23	0,03	0,08

Objaśnienia – patrz tabela 4  
 Explanations – see Table 4

Wartości parametrów S1, S2, T<sub>max</sub> i HI mogą sugerować, że przebadane próbki są skałami pozbawionymi macierzystości względem generowania węglowodorów. Ze względu na niezmiernie niskie wartości parametrów S1 oraz S2, bliskie wartościom zerowym (tab. 4), pomiar dojrzałości termicznej oraz zawartości węgla organicznego należy uznać za niemiarodajny. Do wyjątków należą próbki, w których udało się poprawnie zmierzyć wartość parametru T<sub>max</sub>. Do grupy tych próbek należą próbki z głębokości: 802,5; 830,5; 918,0; 932,0; 939,0 oraz 956,5 m (tab. 4), w których stwierdzono wartości parametru T<sub>max</sub> w przedziale 407–491°C, z czego dominująca grupa wyników mieści się w bardzo wąskim zakresie 490–491°C. Ten przedział sugeruje, że przebadane próbki znajdują się w zakresie wysokotemperaturowych przemian termokatalitycznych okna gazowego, jednak wartości parametrów S1, S2, TOC analizy pirolitycznej wskazują jednoznacznie, iż nie można zmienić kryterium klasyfikacyjnego tych próbek względem macierzystości.

Badane próbki zawierają od 0,03 do 0,28% węgla mineralnego MinC (tab. 4), związanego w minerałach węglanowych, których dominujący udział stanowi kalcyt. Takie zawartości MinC wskazują na udział 0,24–2,24% kalcytu w ogólnej masie skały.

W próbkach z głębokości: 816,5; 830,5; 883,0; 911,0; 925,0; 939,0 oraz 956,5 m stwierdzono wysoki stopień utlenienia materii organicznej.

### Ordowik i sylur

Większość badanych próbek (oprócz tych z landoweru i katu) wykazuje duże podobieństwo genetyczne zarówno pod względem typu materii organicznej, jak i jej stopnia przeobrażenia termicznego (fig. 28). Potencjał węglowodorowy (HI) próbek skał ludlowu, wenloku i sandbu waha się w granicach od 11 do 82 mgHC/gTOC, a stopień dojrzałości termicznej materii organicznej wyrażonej za pomocą parametru T<sub>max</sub> mieści się w granicach 313–448°C. Zawartość TOC, będąca miarą zasobności w materię organiczną, wynosi od 0,08 do 1,25% wag, a wielkość potencjału generacyjnego, wyrażonego za pomocą parametru S2, mieści się w przedziale 0,03–0,19 mgHC/g skały. Główny udział w zawartości TOC stanowi nieproduktywny rezydualny węgiel organiczny (RC), wynoszący średnio 95%, co w powiązaniu z wartościami parametrów T<sub>max</sub> i HI oraz TOC i S2 pozwala stwierdzić, że w tej grupie przebadanych próbek znajdują się skały pozbawione macierzystości

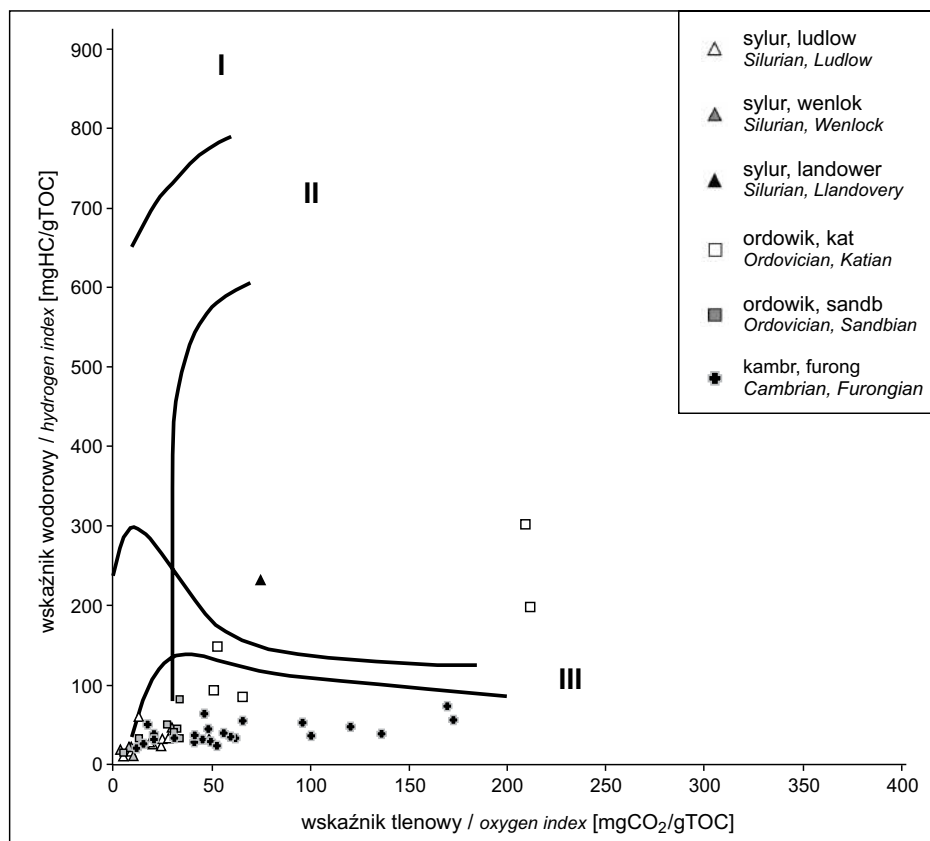


Fig. 28. Zależności między wskaźnikami wodorowym i tlenowym w iłowcach ordowiku i syluru z otworu Wilków 1

Relationship between the hydrogen and oxygen indexes in organic matter of Ordovician and Silurian clays from the Wilków 1 well

względem generowania węglowodorów. Stopień przeobrażeń termicznych próbek z całej powyższej grupy wskazuje, że zdecydowana większość z nich znajduje się w późnej strefie diagenety (436,4–457,0; 491,0; 521,7–545,0; 730,0; 775,0 m). Na granicy stref diagenety i katagenety oraz najwyższej części okna ropnego znajdują się wyłącznie dwie próbki z głębokości 417,0 i 469,0 m. Próbki będące w fazie generowania węglowodorów ciekłych górnej części okna ropnego pobrano z głębokości 512,0 i 685,0–715,0 m. W pozostałych przypadkach, ze względu na bardzo niskie wartości parametru S<sub>2</sub>, wyniki dojrzałości są niemiernodajne. Materia organiczna występująca w tej grupie próbek jest mieszaniną mocno zubożonego w wodór kerogenu typu III oraz zmienionego utlenionego kerogenu typu III.

Kolejną grupą są próbki landoweru i katu, które cechują się zdecydowanie wyższymi wartościami indeksu wodorowego oraz indeksu tlenowego. Potencjał węglowodorowy (HI) tych próbek waha się od 86 do 302 mgHC/gTOC, a wartości parametru T<sub>max</sub> mieszczą się w granicach 439–462°C. Zawartość TOC wynosi od 0,03 do 0,10% wag, a wielkość potencjału generacyjnego S<sub>2</sub> mieści się w przedziale 0,07–0,11 mgHC/g skały. Ze względu na zbyt niskie wartości parametrów S<sub>2</sub> i TOC, wyników tych nie można uznać za wiarygodne, co skutkuje tym, że na ich podstawie nie można wnioskować o dojrzałości i pochodzeniu materii organicznej.

#### ZAWARTOŚĆ, TYP GENETYCZNY I DOJRZAŁOŚĆ MATERII ORGANICZNEJ – OTWÓR DAROMIN IG 1

Badane próbki w dużej większości przypadków (oprócz próbek katu z głębokości: 196,2; 199,0; 200,9 i 203,5 m oraz próbek furongu z głębokości 362,2 i 385,0 m) wykazują duże podobieństwo zarówno pod względem typu materii organicznej, jak i jej stopnia przeobrażenia termicznego (fig. 29; tab. 5). Potencjał węglowodorowy (HI) próbek z głębokości 148,2–183,9; 202,0; 213,0–343,1 oraz 372,4–377,5 m waha się w granicach od 25 do 172 mgHC/gTOC, a stopień dojrzałości termicznej materii organicznej, wyra-

żonej za pomocą parametru T<sub>max</sub>, mieści się w granicach 301–341°C. Zawartości TOC, będące miarą zasobności w materię organiczną, wynoszą od 0,10 do 1,53% wag, a wielkość potencjału generacyjnego wyrażonego za pomocą parametru S<sub>2</sub> mieści się w przedziale 0,13–0,89 mgHC/g skały (tab. 5). Główny udział w zawartości TOC stanowi nieproduktywny rezydualny węgiel organiczny (RC), co w powiązaniu z wartościami parametrów T<sub>max</sub> i HI oraz TOC i S<sub>2</sub> pozwala stwierdzić, że w tej grupie przebadanych pró-

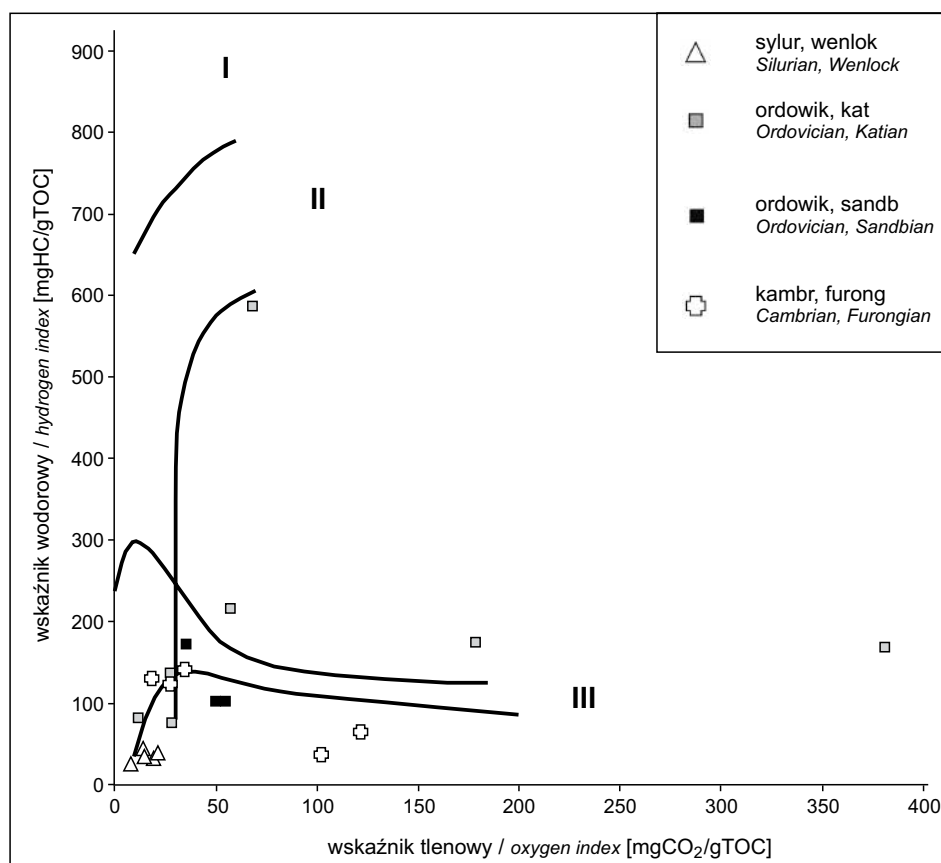


Fig. 29. Zależności między wskaźnikiem wodorowym i tlenowym w ilowcach kambru, ordowiku i syluru z otworu Daromin IG 1

Relationship between the hydrogen and oxygen indexes in organic matter of Cambrian, Ordovician and Silurian claystones from the Daromin IG 1 well

bek znajdują się skały pozbawione macierzystości względem generowania węglowodorów. Materia organiczna występująca w tej grupie próbek jest mieszaniną kerogenu typu III i silnie zubożonego w wodór lub nieco utlenionego kerogenu typu III.

Kolejną grupą przebadanych próbek są te, które cechują się zdecydowanie wyższymi wartościami indeksu wodorowego (200,9 m) oraz indeksu tlenowego (196,2; 199,0; 203,5; 362,2; 385,0 m). Potencjał węglowodorowy (HI) tych próbek waha się od 37 do 587 mgHC/gTOC, a wartości parametru  $T_{max}$  mieszczą się w granicach 326–459°C. Zawartości TOC wynoszą od 0,02 do 0,26% wag, a wielkość potencjału generacyjnego S2 mieści się w przedziale 0,09–

0,16 mgHC/g skały. Ze względu na zbyt niskie wartości parametrów S2 i TOC, wyników tych nie można uznać za wiarygodne. Skutkuje to tym, że na ich podstawie nie można wnioskować ani o dojrzałości, ani o pochodzeniu materii organicznej. Wyjątkiem są jedynie trzy próbki z głębokości 196,2; 199,0 i 203,5 m, w których prawdopodobne jest, że zmierzone wartości  $T_{max}$ , mimo bardzo niskich wartości TOC (tab. 5), są wartościami wiarygodnymi. Wówczas parametr  $T_{max}$  może reprezentować fazę generowania węglowodorów ciekłych, odpowiadającą dolnej części okna ropnego. Próbki tej grupy reprezentują skały pozbawione macierzystości.

Katarzyna SOBIEN

## WYNIKI BADAŃ PODATNOŚCI MAGNETYCZNEJ W OTWORZE WILKÓW 1

Podatność magnetyczna (MS) jest miarą zdolności materiału do uzyskania namagnesowania w słabym polu magnetycznym, a jej wartość zależy od zawartości minerałów para-, dia- i ferromagnetycznych. W skałach ilowcowych i mułowcowych jest ona zdominowana głównie

przez minerały paramagnetyczne, a jej wahania odzwierciedlają z reguły dostawę materiału detrytycznego.

MS pomierzono bezpośrednio na rdzeniu z otworu Wilków 1, w interwale 400,0–957,8 m, który obejmuje relatywnie monotonną serię łupkową kambru, ordowiku



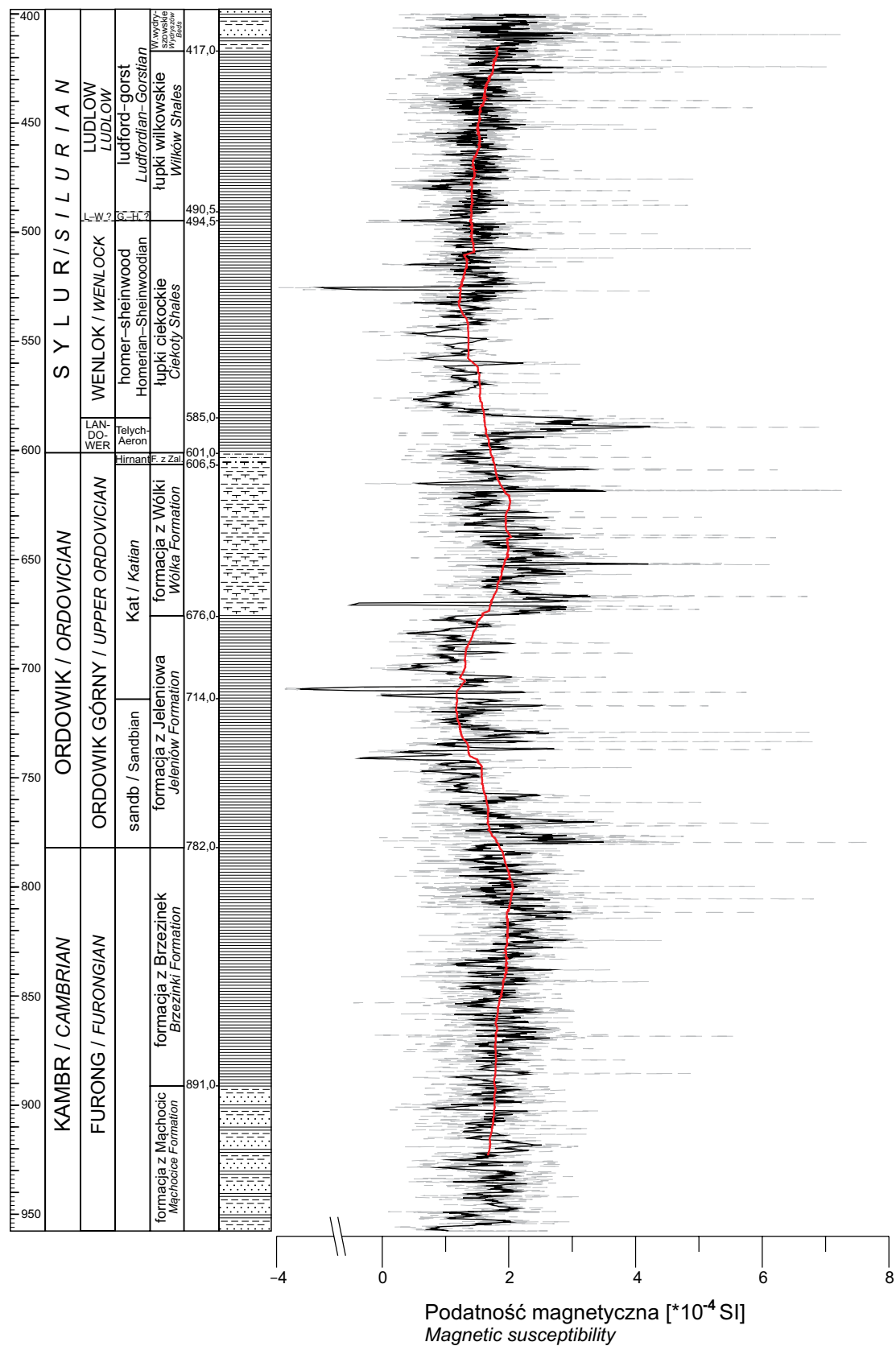


Fig. 30. Pomiary podatności magnetycznej na tle profilu litologicznego i stratygrafii dolnej części otworu Wilków 1

Krzywa szara – oryginalne pomiary, czarna – średnia krocząca (7 pomiarów), czerwona – wielkoskalowe trendy. Pozostałe objaśnienia jak na figurze 3.

Magnetic susceptibility measurements along Wilków 1 lithologic and stratigraphic section

Grey curve – original measurements, black – 7 window running mean, red – big-scale trends. Other explanations as in Figure 3.

oraz części syluru. Na odcinku wynoszącym 557,8 m wykonano łącznie 5080 pomiarów za pomocą miernika MS3 z czujnikiem MS2E firmy Bartington (UK), o czułości  $2 \times 10^{-6}$  SI i częstotliwości generowanego pola magnetycznego 2 kHz. Wyniki pomiarów zilustrowano na [figurze 30](#).

W najniższej części profilu, w kambryjskich iłowcowo-mułowcowych warstwach mąchocickich zanotowano relatywnie stabilne wartości MS, o średniej wynoszącej  $1,66 \times 10^{-4}$  SI. Mimo zaniku wkładek piaskowców przy przejściu do formacji z Brzezinek (iłowce i łupki krzemionkowe z muskowitem), zmiana ta nie jest wyraźna na krzywej MS. Formacja z Brzezinek charakteryzuje się większym zróżnicowaniem wartości ( $-0,45-6,8 \times 10^{-4}$ ) i wyższą średnią podatnością wynoszącą  $1,92 \times 10^{-4}$  SI. W środkowej części formacji z Brzezinek MS stopniowo rośnie, osiągając lokalne maksimum na głębokości 810 m, a następnie spada do wartości  $1,0 \times 10^{-4}$  na granicy kambru i ordowiku. Ten trend nie jest widoczny na krzywej GR (fig. 3), która w odcinku kambryjskim ma raczej jednolity charakter.

Wyraźny wzrost podatności pojawia się na granicy kambru i ordowiku między formacją z Brzezinek a formacją z Jeleniowa. Następujący po nim spadek MS można śledzić w jego dolnej części również na krzywej GR, przy czym MS wykazuje dodatkowo dwa lokalne minima: na głębokości 740,0 oraz 710,0 m, nieznacznie powyżej granicy sandbu i katu, najniższe w całym profilu sięgające  $-3,83 \times 10^{-4}$  SI. Formacja z Jeleniowa, o średniej wartości podatności magnetycznej wynoszącej  $1,38 \times 10^{-4}$  SI, jest najbardziej zróżnicowana – różnice między wartościami minimalnymi i maksymalnymi wynoszą tu ponad  $10 \times 10^{-4}$  SI.

Ciemne iłowice wapniste sandbu wykazują najwyższe średnie wartości w tym interwale ( $1,62 \times 10^{-4}$  SI). Zbioturbowane mułowce ilaste zapisują nieznacznie niższe wartości MS, w granicach  $1,56 \times 10^{-4}$  SI. Najniższe MS ( $1,02 \times 10^{-4}$  SI) charakteryzuje natomiast wyższą część formacji z Jeleniowa (kat), zbudowaną z ciemnoszarych do czarnych iłowców z laminami i wkładkami bentonitów. Dodatni trend uwidacznia się w kacie aż do granicy z formacją z Wólki.

Granica litologiczna między formacją z Jeleniowa a formacją z Wólki jest podkreślona wyraźnym lokalnym minimum podatności osiagającym  $-2,84 \times 10^{-4}$  SI. Formacja z Wólki wykazuje zróżnicowane, ale relatywnie

wysokie wartości MS (średnio  $1,99 \times 10^{-4}$  SI), przy czym wyraźnie jest widoczny trend spadkowy w górę profilu wraz z przejściem od zbioturbowanych mułowców ilastych do masywnych mułowców marglistych, podobnie jak na krzywej GR. Stopniowy spadek wartości kontynuuje się również w krótkim 5,5-metrowym interwale formacji z Zalesia. Bardzo niejednolita formacja mułowców z Zalesia, z przewarstwieniami iłowców, margli i piaskowców charakteryzuje się najniższymi średnimi wartościami MS w całym profilu ( $1,35 \times 10^{-4}$  SI), jednak nie osiąga wartości ujemnych. Granica między ordowikiem a sylurem charakteryzuje się wyraźnym wzrostem podatności, jednak nie tak ostrym jak zmiany na krzywej GR. Landower, reprezentowany przez delikatnie laminowane ciemne łupki ilaste warstw ciekockich, przeławiczone zielonoszarymi łupkami z bioturbacjami, wyżej przechodzący w masywne łupki, to najbardziej czytelny interwał stratygraficzny na krzywej MS. Na tym odcinku zaznacza się wyraźne lokalne maksimum podatności oraz wysoka średnia, wynosząca  $2,38 \times 10^{-4}$  SI.

Wyższa część szarych graptolitowych łupków ciekockich ze skupieniami pirytu w najniższej części reprezentuje wenlok. Podatność osiąga tu relatywnie stabilne niskie wartości (średnia  $1,24 \times 10^{-4}$  SI), przy czym lokalne minimum wyraźnie odstające od trendu zaznacza się na głębokości ok. 525 m. Wyżej leżące łupki wilkowskie dolnej części ludlowu (szare łupki graptolitowe z delikatną laminacją) osiagają nieznacznie wyższe średnie wartości MS ( $1,52 \times 10^{-4}$  SI). Najwyższą część jednostki łupków ciekockich oraz łupki wilkowskie, o bardzo podobnym stylu zmian podatności, charakteryzuje wyraźny stopniowy wzrost wartości MS, przy czym można tu wyróżnić siedem interwałów o pseudocyklicznym charakterze. Na granicy między drugim i trzecim takim interwałem, na głębokości 495,5 m, można dopatrywać się przejścia między łupkami ciekockimi i wilkowskimi. Bardzo podobny pseudocykliczny charakter wykazuje krzywa GR (fig. 3), jednak brak na niej wyraźnego pozytywnego trendu. W najwyższej części profilu, 16-metrowy odcinek piaskowców szarogłazowych, reprezentuje warstwy wydryszowskie. Przejście od łupków wilkowskich do szarogłazów warstw wydryszowskich zaznacza się wzrostem średniej podatności magnetycznej do  $1,97 \times 10^{-4}$  SI.