WYNIKI BADAŃ MATERII ORGANICZNEJ

Izabella GROTEK

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

METODY BADAŃ

Charakterystykę petrologiczną rozproszonej materii organicznej wykonano na podstawie analizy 26 próbek reprezentujących utwory kambru (4 próbki), ordowiku (3 próbki), syluru (14 próbek), permu (2 próbki), triasu (1 próbka) i jury (2 próbki) z interwału głęb. 1967,0–4579,0 m.

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

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

Analizę przeprowadzono w imersji przy użyciu: wzorców ze szkła optycznego o refleksyjności: 0,907 i 1,722%; filtru monochromatycznego o długości fali 546 nm; olejku imersyjnego o $n_D = 1,515$ w temp. 20–25°C.

Pomiary wykonano na fragmentach materii organicznej o wielkości powyżej 5 mm i przedstawiono je w formie tabelarycznej z uwzględnieniem ich uśrednionej wartości ($\% R_O$).

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

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

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

WYNIKI ANALIZY MIKROSKOPOWEJ

Kambr

Utwory należące do ~oddziału 3 (kambr środkowy) przeanalizowano na podstawie czterech próbek osadów klastycznych z głęb. 4506,0–4579,0 m. Zawierają one materię organiczną stanowiącą 0,30–0,50% planimetrowanej powierzchni próbek. Podstawowym jej składnikiem jest materiał witrynitopodobny (stałe bituminy/bitumin oraz zwitrynityzowane szczątki organiczne, głównie trylobity) osiągający 80–100% materii organicznej w skale (tab. 6, fig. 20A). Obserwuje się również drobne (5–8 µm), silnie zdyspergowane ziarna bituminu tworzące z materiałem ilastym asocjację organiczno-mineralną typu bitumicznego. Asocjacja ta tworzy zazwyczaj smugi i gniazdowe skupienia.

Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w utworach kambru środkowego, określona średnią wartością współczynnika refleksyjności składników witrynitopodobnych wynoszącą 3,60-3,70% R_O (przy rozrzucie wyników 2,40-6,00% R_O), wskazuje na fazę tzw. przejrzałą, nieperspektywiczną z punktu widzenia generowania węglowodorów.



Fig. 20. Materia organiczna w utworach kambru-jury

A -oddział 3 (kambr środkowy), głęb. 4540,0 m, światło białe, imersja; B -ordowik (niższy kat – sandb (karadok)), głęb. 4500,5 m, światło białe, imersja; C -ordowik (niższy kat – sandb (karadok)), głęb. 4460,5 m, światło białe, imersja; D -sylur (wenlok), głęb. 4407,0 m, światło białe, imersja; E -sylur (ludlow), głęb. 4158,5 m, światło białe, imersja; F -perm (cechsztyn), głęb. 3496,2 m, światło białe, imersja; G -trias środkowy, głęb. 2720,0 m, światło białe, imersja; H -jura środkowa, głęb. 1957,0 m, światło UV, imersja

Organic matter in the Cambrian-Jurassic deposits

 $A - \sim$ Series 3 (Middle Cambrian), depth 4540.0 m, white light, immersion; B - Ordovician (Lower Katian – Sandbian (Caradoc)), depth 4500.5 m, white light, immersion; C - Ordovician (Lower Katian – Sandbian (Caradoc)), depth 4460.5 m, white light, immersion; D - Silurian (Wenlock), depth 4407.0 m, white light, immersion; E - Silurian (Ludlow), depth 4158.5 m, white light, immersion; F - Permian (Zechstein), depth 3496.2 m, white light, immersion; G - Middle Triassic, depth 2720.0 m, white light, immersion; H - Middle Jurassic, depth 1957.0 m, UV light, immersion

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach kambru, ordowiku i syluru z otworu wiertniczego Polik IG 1

Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Cambrian, Ordovician and Silurian deposits from Polik IG 1 borehole

Głębokość Depth	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	<i>R_O</i> średnie	Wtp/SB	Inertynit Inertinite	МО	Zakres pomiarów Measurement range	Liczba pomiarów Number
[m]					[%]			or measurement
3787,0			2,50	80	20	0,10	1,78–3,10	26
3805,0			2,60	75	25	0,10	1,92–3,30	30
3861,0			2,70	80	20	0,20	2,00-2,80	17
3920,6			2,20	100	-	0,10	1,90–2,40	28
3983,5	sylur, ludlow		2,14	70	30	0,20	1,50-2,14	40
4041,0			-	ślady	-	ślady	_	_
4090,5			3,50	90	10	0,30	2,30-4,80	51
4158,5		mułowce	2,90	80	20	0,40	2,00-4,10	34
4164,0			-	ślady	-	ślady	_	_
4222,0			3,00	100	-	0,20	1,90-4,60	28
4229,0			2,85	100	-	0,10	1,80–3,10	6
4342,0	sylur, wenlok		2,90	100	-	0,10	2,50-3,60	12
4395,0			3,20	90	10	0,30	1,70–5,20	32
4407,0			3,30	80	20	1,10	2,30-5,00	54
4458,0	ordowik	:1	3,60	100	-	1,50	2,30-5,60	58
4460,5	niższy kat–sandb	nowce	3,60	90	10	4,40	2,30-5,80	75
4500,5	(karadok)	mułowce	3,62	100	_	4,30	2,50-6,00	72
4506,0		iłowce	3,60	95	5	0,30	2,40-6,00	32
4540,0	~oddział 3		3,70	100	-	0,50	3,00-4,60	25
4567,0	(kambr środkowy)	mułowce	3,70	80	20	0,40	3,20-5,00	18
4579,0		iłowce	3,68	10	90	0,10	3,00-5,10	12

Wtp – materiał witrynitopodobny; SB – stałe bituminy; MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetrowania Wtp – vitrinite-like matter; SB – solid bitumen; MO – organic matter contents determined by a planimetric method

Ordowik

Iłowce i mułowce niższego katu–sandbu (karadok), przeanalizowane w trzech próbkach z interwału głęb. 4458,0–4500,5 m (tab. 6), są wyraźnie wzbogacone w materię organiczną stanowiącą 1,50–4,40% planimetrowanej powierzchni próbek. Ich podstawowym składnikiem są szczątki graptolitów oraz bitumin, których zawartość osiąga 90–100% materiału organicznego w skale (fig. 20B, C). Podobnie jak w osadach kambru zaznacza się obecność asocjacji organiczno-mineralnej typu bitumicznego.

Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w utworach karadoku jest równie wysoka jak kambru i odpowiada fazie przejrzałej. Średnia wartość refleksyjności materiału witrynitopodobnego jest równa 3,60% R_0 , przy pomierzonych wartościach skrajnych wynoszących 2,30–6,00% R_0 . Tak znaczny rozrzut wyników jest związany z silną anizotropią badanych składników organicznych.

Sylur

Mułowce syluru (wenloku, ludlowu) przeanalizowano na podstawie 14 próbek z interwału głęb. 3787,0–4407,0 m. Zawierają one ubogi materiał organiczny, najczęściej mieszczący się w granicach 0,10–0,30% planimetrowanej powierzchni próbki. Najwyższą koncentrację (1,10%) zaobserwowano w spągowej partii utworów wenloku.

Podstawowym mikrokomponentem organicznym badanych utworów jest materiał witrynitopodobny stanowiący 70–100% materii organicznej w skale. Reprezentują go stałe bituminy (bitumin), mające najczęściej formę wydłużonych soczewek, lamin i żyłek oraz bardzo liczne fragmenty graptolitów o wielkości dochodzącej do kilkuset mikrometrów (fig. 20D, E). W niewielkiej ilości współwystępują z nimi sfuzynityzowane szczątki organiczne.

Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w utworach syluru, określona średnią wielkością współczynnika refleksyjności materiału witrynitopodobnego, wzrasta wraz z głębokością pogrążenia od 2,14–3,50% R_O (ludlow) do 2,90–3,30% R_O (wenlok) (tab. 6, fig 21). Odpowiada to fazie generowania gazów suchych przy maksymalnych paleotemperaturach powyżej 200°C (Gaupp, Batten, 1985).

Perm

Analizowane klastyczne i węglanowe utwory cechsztynu z głęb. 3495,2–3506,2 m zawierają ubogi materiał organiczny (0,20–0,30% planimetrowanej powierzchni próbek), którego głównym składnikiem jest witrynit typu bezpostaciowego kolotelinitu, stałe bituminy (bitumin) oraz macerały grupy inertynitu, reprezentowane głównie przez fuzynit, semifuzynit i inertodetrynit. Występują one najczęściej w postaci cienkich lamin, drobnych soczewek (5–20 μm grubości) oraz wypełnień szczelin (bitumin) (fig. 20F).

Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w utworach cechsztynu – średnia zdolność refleksyjna analizowanego materiału (witrynit, bitumin) wynosi 0,83– 0,85% R_o , przy pomierzonych skrajnych wartościach 0,76– 1,10% R_o . Wartości te wskazują na główną fazę generowania ropy naftowej (tab. 7, fig. 21) i maksymalne paleotemperatury diagenezy rzędu 90–100°C.



Fig. 21. Zmienność stopnia dojrzałości materii organicznej w profilu pionowym utworów kambru–jury z otworu wiertniczego Polik IG 1

A – główna faza generowania ropy naftowej; B – faza generowania gazów mokrych i kondensatów; C – główna faza generowania gazów; D – faza gazów suchych wysokometanowych; E – faza "przejrzała"

Values of vitrinite reflectance index versus depth in the profile of the Cambrian-Jurassic deposits from Polik IG 1 borehole

A – main phase of oil generation; B – phase of wet gas and condensate generation; C – main phase of gas generation; D – dry gas generation; E – overmature

Trias

Próbka utworów węglanowych triasu środkowego z głęb. 2720,0 m zawiera bardzo ubogi materiał organiczny, którego głównym składnikiem są zwitrynityzowane organoklasty (fig. 20G), współwystępujące z nielicznymi macerałami inertynitu, ciałami bitumicznymi i liptodetrynitem (tab. 7).

Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w utworach triasu środkowego– zdolność refleksyjna materiału witrynitowego waha się w granicach $0.55-0.84\% R_O$ (średnia wynosi $0.73\% R_O$), co wskazuje na główną fazę generowania ropy naftowej i maksymalne paleotemperatury diagenezy rzędu 80-90°C.

Jura

Wykonano analizę dwóch próbek utworów klastycznych jury dolnej i środkowej z głęb. 1957,0–2176,1 m. Zawierają one bogaty materiał organiczny stanowiący 1,0– 2,3% planimetrowanej powierzchni próbek (tab. 7). Jego podstawowym składnikiem (40–60%) są macerały grupy witrynitu (głównie kolotelinit) zarówno *in situ*, jak i redeponowane (30%) (fig. 20H). Materiał *in situ* ma postać lamin i soczewek o zmiennej grubości (50–40 μm), natomiast redeponowany występuje w postaci okruchów często bardzo silnie zdyspergowanych. Analizowane utwory są wyraźnie wzbogacone w macerały grupy liptynitu (40%), wśród których dominują algi i alginit. Fluoryzują one intensywnie w kolorze żółtym i pomarańczowym (fig. 20H). Pewien udział, w budowie materii organicznej, mają również macerały inertynitu (10%) reprezentowane głównie przez inertodetrynit, fuzynit i semifuzynit.

Dojrzałość termiczna materii organicznej zawartej w utworach jury dolnej i środkowej wskazuje na wczesną fazę generowania ropy naftowej (tab. 7, fig. 21). Pomierzone wartości współczynnika refleksyjności witrynitu wahają się w granicach 0,45–0,61% R_O , przy średnich rzędu 0,53 i 0,55% R_O , co wskazuje na maksymalne paleotemperatury w osadzie rzędu 60–70°C.

PODSUMOWANIE

Uzyskane w wyniku analizy mikroskopowej dane pozwalają stwierdzić, że badany profil utworów niższego paleozoiku nie jest perspektywiczny z punktu widzenia możliwości generowania węglowodorów, pomimo bogatej zawartości materii organicznej w utworach karadoku czy spągowych warstwach wenloku. Dojrzałość termiczna zarówno utworów kambru, ordowiku, jak i syluru odpowiada bowiem fazie przejrzałej, w której następuje destrukcja cząstek węglowodorowych. Jedynie w stropowych partiach ludlowu mogły by być generowane gazy suche $(2,14-2,50\% R_0)$. Przeanalizowane w pojedynczych próbkach utwory węglanowe cechsztynu oraz triasu środkowego znajdują się w głównej fazie generowania ropy naftowej (0,73–0,83% R_O), jednak są zbyt ubogie w materię organiczną, żeby uznać je chociaż za słabe skały macierzyste do jej generowania.

Klastyczne utwory jury dolnej i środkowej (zbadane w dwóch próbkach) są wyraźnie wzbogacone w materiał organiczny o stopniu dojrzałości, który odpowiada wczesnej fazie generowania ropy naftowej (0,53–0,55% R_O). Określić je można jako dobre skały macierzyste do generowania ciekłych węglowodorów.

Tabela 7

Analiza mikroskopowa materii organicznej rozproszonej w utworach permu, triasu, jury z otworu wiertniczego Polik IG 1 Microscopical analysis of the organic matter dispersed in Permian, Triassic and Jurassic deposits from Polik IG 1 borehole

Głębokość Depth	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	<i>R_O</i> średnie	Witrynit Vitrinite	Inertynit Inertinite	Liptynit Liptinite	AOM	Bit.	MO	Zakres pomiarów Measurement range	Liczba pomiarów Number of measurement
[m]						[%]					
1957,0	jura środkowa	mułowce	0,53	40	10	30	20	-	2,30	0,45-0,58	80
2176,1	jura dolna	piaskowce	0,55	60	10	30	-	-	1,00	0,45-0,61	80
2720,0	trias środkowy	wapienie	0,73	50	20	15	-	15	0,10	055-0,84	20
3496,2	perm (cechsztyn)	anhydryt/ iłowce	0,83	40	20	-	-	40	0,20	0,76-1,05	36
3506,2	perm (cechsztyn)	dolomit	0,85	50	10	5	-	35	0,30	0,80-1,10	24

AOM – asocjacja organiczno-mineralna typu bitumicznego; Bit. – bitumin (stałe bituminy); MO – zawartość materii organicznej określona metodą planimetrowania

AOM - organo-mineral association bitumine type; Bit. - bitumen (solid bitumen); MO - organic matter contents determined by a planimetric method

Ewa KLIMUSZKO

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA MATERII ORGANICZNEJ

W otworze wiertniczym Polik IG 1 badania geochemiczne materii organicznej przeprowadzono dla utworów paleozoiku: kambru (~oddział 3), ordowiku (hirnant-wyższy kat, kat-sandb), syluru (wenlok, ludlow), permu (cechsztyn) oraz dla utworów mezozoiku: triasu dolnego, środkowego i górnego, jury dolnej, środkowej i górnej, a także kredy dolnej i górnej.

Wykonano oznaczenia zawartości węgla organicznego (fig. 22), ilościowe oznaczenie bituminów oraz podział na poszczególne frakcje w wydzielonych bituminach (węglowodory nasycone, aromatyczne, asfalteny i żywice). 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. Badania biomarkerów określające typ genetyczny, stopień przeobrażenia i środowisko depozycji materii organicznej w rozszerzonym zakresie były przeprowadzone jedynie dla nielicznych próbek z utworów ordowiku i syluru.

Analizy geochemiczne wykonywano w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego – PIB.

ILOŚĆ OZNACZONEJ MATERII ORGANICZNEJ

Utwory należące do ~oddziału 3 (kambr środkowy) zawierają średnio 0,5% węgla organicznego (0,2–0,7%). Mułowcowo-ilaste utwory mogą być uznane za "słabe" skały macierzyste do generowania węglowodorów (Peters, 1986). Ilość bituminów występująca w tych utworach jest zróżnicowana – od 0,006% w spągu do 0,036% w stropie.

Podwyższona ilość bituminów w stropie zawiera duży udział węglowodorów, w których dominuje frakcja węglowodorów nasyconych nad węglowodorami aromatycznymi (tab. 8, fig. 23). Wartość współczynnika migracji (stosunek ilości węglowodorów w skale do ilości węgla organicznego w tej skale) sugeruje, że bituminy występujące w tych utworach są epigenetyczne z osadem (Gondek, 1980).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako silnie redukcyjne, jego wartość waha się od 598 do 644 mV (wartość graniczna 676 mV).

Utwory ordowiku (niższy kat–sandb) zawierają dużą ilość węgla organicznego (średnio 1,53%), co pozwala określić te skały jako "dobre", a nawet "bardzo dobre" skały macierzyste do generowania węglowodorów według powszechnie ustalonego kryterium (Espitalić i in., 1977; Peters i in., 1983) (tab. 8). Ilość składników labilnych w tych utworach jest mała, nieznacznie podwyższona jedynie w stropie (tab. 8). Udział węglowodorów w bituminach jest niższy niż udział frakcji asfaltenów i żywic. Przeważająca jest procentowa zawartość węglowodorów aromatycznych nad ilością węglowodorów nasyconych (tab. 8, fig. 23).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako redukcyjne, jego wartość waha się od 624 do 630 mV (tab. 8).

W utworach ordowiku górnego (hirnant–wyższy kat) występuje duża ilość węgla organicznego i bardzo mała ilość bituminów.

W utworach syluru (wenlok) ilość węgla organicznego jest duża – średnio 0,99% (0,42– 1,77%). Można stwierdzić, że utwory te są "słabymi" i "dobrymi" skałami macierzystymi do generowania węglowodorów (tab. 8, fig. 22). Zawartość składników labilnych w tych utworach jest zróżnicowana – od 0,003% w dolnych partiach do 0,055%. Podwyższona ilość bituminów ma wysoki udział węglowodorów, w których jest wyraźna przewaga węglowodorów aromatycznych nad nasyconymi (fig. 23). Wartość współczynnika migracji dla bituminów występujących w utworach wenloku jest zróżnicowana, mniejsza ilość bituminów obecna w spągu jest syngenetyczna z osadem. Natomiast większa ilość składników labilnych jest epigenetyczna z osadem, jednocześnie mały udział węglowodorów nasyconych sugeruje, że być może jest to pozostałość po migracji węglowodorów.

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako redukcyjne, jego wartość waha się od 612 do 621 mV (tab. 8).

W utworach ludlowu ilość węgla organicznego średnio wynosi 0,27%, wyższa zawartość występuje w spągu utworów (tab. 8). Można sądzić, że utwory te są "słabymi" skałami macierzystymi do generowania węglowodorów (tab. 8, fig. 22). Zawartość bituminów w tych utworach jest mała, podwyższona ilość bituminów występuje w stropie utworów. Związki te mają cechy epigenetycznych z osadem. Udział węglowodorów jest bardzo zróżnicowany, waha się od 20 do 63,5%. W pewnych przypadkach w bituminach większa ich ilość procentowo zawiera więcej węglowodorów, w których dominują węglowodory aromatyczne. Węglowodory te mają podwyższony współczynnik migracji (Gondek, 1980), można więc sądzić, że składniki labilne w tych utworach reprezentują dwie generacje węglowodorów ciekłych (tab. 8).

W utworach cechsztynu zawartość węgla organicznego jest mała (0,1%), można te węglanowe utwory określić jako "biedne" skały macierzyste do generowania węglowodorów ciekłych (tab. 8, fig. 23). W utworach tych ilość bituminów jest niewielka (0,006–0,012%). Zawierają one 14-56% węglowodorów, w których w przewadze są węglowodory aromatyczne nad nasyconymi (fig. 23), można więc sądzić, że są to związki pozostałe po generowaniu i migracji węglowodorów ciekłych lub w utworach tych są dwie generacje węglowodorów ciekłych.



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

Fig. 22. Zawartość procentowa węgla organicznego w utworach paleozoiku i mezozoiku – zestawienie

TOC [%] content in the Paleozoic and the Mesozoic deposits

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako utleniające lub redukcyjne, jego wartość waha się od 646 do 692 mV (tab. 8).

Utwory triasu dolnego zawierają małą ilość węgla organicznego i bituminów, w których udział węglowodorów jest zróżnicowany (19–43%). W składzie węglowodorów przeważają węglowodory aromatyczne nad nasyconymi (tab. 8, fig. 23).

Utwory triasu środkowego zawierają, podobnie jak utwory triasu dolnego, małą ilość węgla organicznego i bituminów. Udział węglowodorów jest mały i dominuje frakcja węglowodorów nasyconych nad aromatycznymi (tab. 8, fig. 23).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji w triasie dolnym i środkowym jako redukcyjne (tab. 8).

Utwory triasu górnego są także ubogie w węgiel organiczny i zawierają niewielką ilość bituminów. Większa ilość bituminów w stropie utworów ma wysoki udział węglowodorów (50%) o wysokim współczynniku migracji, czyli epigenetycznych z osadem (tab. 8). Stosunek frakcji węglowodorów jest zmienny, w spągu dominują węglowodory aromatyczne nad nasyconymi, w stropie jest odwrotnie (fig. 23).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako zróżnicowane, w spągu utleniające, a w stropie słabo redukcyjne (tab. 8).

Utwory jury są zróżnicowane pod względem zawartości węgla organicznego.

W jurze dolnej ilość Corg. nie jest duża (średnio 0,48%), największa – w centralnej części profilu (0,7%) (tab. 8). Utwory jury środkowej mają bardzo zróżnicowaną zawartość węgla organicznego (0,2-1,8%), przy czym maksimum zawartości Corg. jest w spągu utworów. W utworach jury górnej zawartość węgla organicznego jest mała i wynosi 0,1% (tab. 8). Ogólnie utwory jury można uznać za "słabe" skały macierzyste do generowania weglowodorów. Bituminy w utworach jury występują w małej ilości, jedynie w środkowych partiach jury dolnej jest ich więcej. Większa jest także ilość bituminów w utworach jury środkowej zawierających dużą ilość węgla organicznego. Udział węglowodorów w bituminach w całym pionowym profilu jest niewielki (tab. 8). W części próbek w składzie weglowodorów przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi, a w części odwrotnie (fig. 23). Zmienny skład występuje w całym profilu jury.

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako zróżnicowane, słabo utleniające lub słabo redukcyjne (tab. 8).

Słabo przebadane utwory kredy dolnej zawierają dużo węgla organicznego, średnio 1,6% (1,3–1,9%). Natomiast ilość bituminów jest zróżnicowana – od 0,006 do 0,031%, a udział w nich węglowodorów jest także różny – od 29 do



Fig. 23. Diagram trójkątny składu grupowego bituminów z utworów paleozoiku i mezozoiku w otworze wiertniczym Polik IG 1

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

49% (tab. 8). W składzie węglowodorów przeważają węglowodory nasycone nad aromatycznymi (fig. 23).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego określa środowisko sedymentacji jako zróżnicowane, w spągu słabo redukcyjne, w stropie słabo utleniające (tab. 8).

Utwory kredy górnej są ubogie w węgiel organiczny (średnio 0,15%). Ilość bituminów w tych utworach jest też niewielka. Udział węglowodorów w bituminach jest znaczny (45%), w składzie węglowodorów dominują węglowodory nasycone nad aromatycznymi (fig. 23).

Wartość potencjału oksydacyjno-redukcyjnego wykazuje zmienny charakter środowiska sedymentacji. W spągu utwory osadzały się w środowisku silnie utleniającym, natomiast w stropie osadzały się w środowisku redukcyjnym (tab. 8).

	Współczynnik migracji* Migration index	12	0,020		0,002	0,008	0,010	0,010	0,020		0,0001	0,010	0,006	0,008	0,008		0,060	0,020		0,010		0,050	0,040	0,015	0,005	0,010	0,020
	Zawartość % żywic i asfaltenów Resin and asphaltene content %	11	55		71	51	79	89	72		95	91	85	82	83		50	86		72		68	57	66	81	86	69
-	Zawartość % węglowodorów aromatycznych Aromatic hydrocarbons contents %	10	17		9	16	8	4	14		4	4,5	14,7	16	8		16	13		11		30	37	27	13	8	18
	Zawartość % węglowodorów nasyconych Saturated hydrocarbons contents %	6	28		23	33	13	7	14		1	4,5	0,3	2	6		34	1		17		2	6	7	6	6	13
	Zawartość % węglowodorów w skale* Hydrocarbon content % in rock	8	0,004		0,002	0,015	0,001	0,001	0,002		0,001	0,001	0,005	0,006	0,004		0,012	0,002		0,001		0,005	0,004	0,003	0,001	0,001	0,002
	Zawartość % węglowodorów w bitumininach Hydrocarbon content % in bitumens	7	45		29	49	21	11	28		5	6	15	18	17		50	14		28		32	43	34	19	14	31
	Eh [mV]	6	656	750	678	646	648	682	642	670	646	660	624	662	644	630	662	680	612	610	632	634	636	624	642	646	692
5 -	Zawartość C _{org} C _{org.} content [96]	S	0,20	0,10	1,30	1,90	0,10	0,10	0,10	0,20	1,80	0,10	0,80	0,80	0,50	0,20	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,20	0,20	0,10	0,10
-	Zawartość bituminów Bitumen content [%]	4	0,010	0,007	0,006	0,031	0,007	0,005	0,007	0,004	0,026	0,008	0,030	0,036	0,024	0,004	0,023	0,012	0,004	0,004	0,003	0,015	0,009	0,009	0,007	0,006	0,007
-	Lithology Lithology	3	margiel	wapień	piaskowiec	iłowiec	wapień	wapień	wapień	piaskowiec	mułowiec	piaskowiec	mułowiec	piaskowiec	piaskowiec	iłowiec	mułowiec/iłowiec	piaskowiec	wapień	wapień	mułowiec	mułowiec	piaskowiec	mułowiec	mułowiec	iłowiec	anhydryt
	Stratygrafia Stratigraphy	2	kreda	górna	kreda	dolna		jura øórna	n	jura	środkowa		I	jura dolna	l	<u> </u>	trias	górny	trias	środkowy		I	trias		I	perm,	cechsztyn
	Głębo- kość Depth [m]	1	402,0	1195,0	1260,0	1393,0	1534,0	1630,0	1729,0	1910,0	1957,0	2050,0	2105,0	2181,0	2248,0	2394,0	2446,0	2550,0	2673,0	2720,0	2836,0	2952,0	3060,0	3131,0	3200,0	3231,0	3496,0

Dane geochemiczne z otworu wiertniczego Polik IG 1 Geochemical data from Polik IG 1 horehole

Tabela 8

110

Wyniki badań materii organicznej

cd.
∞
ล
e
q
, a

																			1		· · · · ·								
12	0,054	0,030	0,035	0,025	0,053	0,007		0,020	0,010	0,024	0,007		0,001	0,037		0,044			0,004		0,002	0,001		0,002		0,004	0,036	0,015	0,010
11	44	70	79	43,1	46	74		66	80	36,5	67		82	28		43			59		71	73,5		69		61,1	31	57	62
10	39,5	22	5	41,5	44	14		29	15	47,6	16,5		8	18		54			35		23	13,25		21		19,45	64	39	21
6	16,5	8	16	15,4	10	12		5	S	15,9	16,5		10	54		c,			6		6	13,25		10		19,45	5	4	17
8	0,007	0,003	0,007	0,004	0,016	0,002		0,006	0,003	0,004	0,002		0,001	0,011		0,031			0,006		0,008	0,002		0,002		0,003	0,025	0,009	0,002
7	56	30	21	56,9	54	26		34	20	63,5	33		18	72		57			41		29	26,5		31		38,9	69	43	38
6		682	638		632	641	637	638	645		639	624	621	619		612			614		628			624	630		598	606	644
v	0,13	0,10	0,20	0,16	0,30	0,30	0,20	0,30	0,30	0,17	0,30	0,40	0,70	0,30	0,42	0,70	1,77	1,43	1,60	4,85	3,20	3,24	0,16	0,80	1,10	0,66	0,70	0,60	0,20
4	0,012	0,011	0,035	0,007	0,029	0,008	0,005	0,018	0,013	0,006	0,007	0,004	0,008	0,015	0,003	0,055	0,003	0,003	0,014	0,003	0,026	0,006	0,008	0,008	0,004	0,007	0,036	0,021	0,006
3	anhydryt	anhydryt	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	mułowiec	iłowiec													
2	perm,	cechsztyn		<u> </u>			sylur,	Indlow	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>			<u> </u>	<u> </u>	sylur, Twenlok		<u> </u>	<u>I</u>		<u> </u>	ordowik	niższy	kat–sandb	<u> </u>	<u> </u>		kambr érodkowy	<i>1</i>
1	3506,2	3524,0	3777,0	3786,5	3787,0	3805,0	3861,0	3920,0	3981,0	3983,5	4041,0	4154,0	4229,0	4290,0	4336,2	4342,0	4395,0	4404,5	4407,0	4455,3	4458,0	4460,5	4481,2	4483,0	4500,0	4500,5	4540,0	4567,0	4579,0

Charakterystyka geochemiczna materii organicznej

111

ŚRODOWISKO DEPOZYCJI MATERII ORGANICZNEJ, JEJ TYP GENETYCZNY I STOPIEŃ DOJRZAŁOŚCI

Krzywa dystrybucji n-alkanów wydzielonych z materii organicznej z dolnych partii utworów ~oddziału 3 (kambr środkowy) wykazała dużą ilość n-alkanów z 20, 23 węglami w łańcuchu, co pozwala sądzić, że materia organiczna pochodzi głównie z rozkładu bakterii i z alg (Maliński, Witkowski, 1988) (fig. 24A).

Stopień przeobrażenia badanej materii organicznej pozwalają określić wskaźniki CPI wyliczone z dystrybucji n-alkanów (Kotarba i in., 1994). Duży udział n-alkanów o parzystej liczbie węgli w łańcuchu powoduje, że wartość wskaźnika jest poniżej jedności, co uniemożliwia ocenę stopnia przeobrażenia materii organicznej w utworach kambru (tab. 9).

W wyższych partiach utworów kambru środkowego krzywa n-alkanów ma nietypowy przebieg, maksimum

zawartości osiąga n-alkan C_{15} , ale także jest duża ilość n-alkanu C_{20} , pozostałych związków jest niewiele lub są nieobecne (fig. 24B). Taki przebieg krzywej dystrybucji sugeruje współwystępowanie dwóch generacji węglowodorów.

W utworach ordowiku obecność n-alkanów o długich łańcuchach węglowych (C_{29}) sugeruje, że w materii organicznej dominują związki pozostałe po wygenerowaniu węglowodorów ciekłych (fig. 24D). Współczynnik CPI, czyli wskaźnik preferencji występujących n-alkanów, wykorzystywany jest do wstępnego określenia typu genetycznego, jak również stopnia przeobrażenia materii organicznej. Wartość CPI jest bardzo wysoka ze względu na obecność związków o długich łańcuchach węglowych (tab. 9, fig. 24C, D). Dystrybucja n-alkanów wykazała obecność dużej ilości związków o długich łańcuchach węglowych



Fig. 24. Dystrybucja n-alkanów w skałach paleozoiku

Distribution n-alkanes in the Paleozoic rocks

(maks. C_{31}) pochodzących z rozkładu kwasów tłuszczowych. Ogólnie materia organiczna z tych utworów jest dobrze przeobrażona, wartość CPI jest zbliżona do jedności. Natomiast w materii organicznej, w której związki mają nietypowy przebieg dystrybucji, gdzie w dużej ilości występują związki o parzystej liczbie węgli powyżej C_{20} , charakterystyczne dla zjawiska biodegradacji, współczynniki CPI mają wartości znacznie przekraczające jedność (tab. 9). Stosunek ilościowy węglowodorów izoprenoidowych (Pr/ Ph) pozwala sądzić, że materia organiczna osadzała się w warunkach redukcyjnych (tab. 9).

Przebieg krzywej dystrybucji n-alkanów wydzielonych z bituminów występujących w utworach syluru (ludlow) wykazuje znaczne podobieństwo do dystrybucji związków z utworów ordowiku (tab. 9, fig. 24E–G). Wartość współczynnika CPI_{Tot} jest bardzo zróżnicowana (od 1,00 w spągu do 1,14), co potwierdza przeobrażenie materii organicznej w tych utworach, jak również wskazuje na zjawisko biodegradacji.

Dystrybucja n-alkanów z materii organicznej w utworach cechsztynu wykazała obecność dużej ilości związków o długich łańcuchach węglowych (maks. C₃₁) pochodzących z rozkładu kwasów tłuszczowych (fig. 24H).

Stosunek ilościowy węglowodorów izoprenoidowych (Pr/Ph) pozwala sądzić, że materia organiczna osadzała się w warunkach redukcyjnych (tab. 9). Wartość wskaźnika CPI_{Tot}, wynosząca 1,12, wskazuje na słabo przeobrażoną materię organiczną w tych utworach (tab. 9).

Dystrybucja n-alkanów z utworów triasu górnego i jury dolnej, a także dolnej partii utworów jury górnej, ma podobny obraz – w materii organicznej głównie występują związki zawierające 18, 19, i 20 węgli w łańcuchu. Taki rozkład n-alkanów sugeruje, że badana materia pochodzi z rozpadu bakterii i alg (fig. 25A–C).

W centralnej części utworów jury górnej dystrybucja n-alkanów wykazała obecność głównie związków n- C_{20} , pochodzących z rozkładu bakterii, n- C_{23} łączonych z rozkładem alg, a także n- C_{25} reprezentujących dobrze przeobrażony materiał terygeniczny (fig. 25D).

Materia organiczna z dolnych partii utworów kredy dolnej pochodzi głównie z rozkładu bakterii, o czym świadczy obecność n-alkanów C_{18} i C_{20} w ilości maksymalnej, lecz także w dużej ilości jest obecny n-alkan C_{19} , pochodzący z rozkładu alg (fig. 25E).

Dystrybucja n-alkanów z utworów kredy górnej wykazuje, że głównym składnikiem jest n-alkan C_{18} , który pochodzi z rozpadu bakterii, także w dużej ilości występują n-alkany C_{17} i C_{23} , pochodzące z rozpadu alg, ale reprezentujące różny stopień dojrzałości. W masie związków duża jest ilość n-alkanu C_{25} , pochodząca z rozpadu materiału terygenicznego dobrze przeobrażonego, co wskazuje, że w materii organicznej głównie występują związki zawiera-



Fig. 25. Dystrybucja n-alkanów w skałach mezozoiku

Distribution n-alkanes in the Mesozoic rocks

Tabela 9

Wskaźniki geochemiczne dla bituminów z utworów paleozoiku i mezozoiku z otworu wiertniczego Polik IG 1

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

Głębokość pobrania próbki Sampling depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	Litologia Lithology	Pr/Ph	CPI _{Tot}	CPI 17-23	CPI 25-31	n-C _{max}
4579,0	kambr środkowy	iłowiec	bd	0,94	0,86	1,02	C ₂₃ , C ₂₀
4500,5	ordowik,	mułowiec	0,44	1,25	1,04	1,60	C ₂₉
4460,5	niższy kat–sandb	mułowiec	0,30	1,12	0,93	1,39	C ₂₉
3983,5	aulur ludlau	mułowiec	0,54	1,00	0,95	1,07	C ₃₁
3786,5	- sylur, ludlow	mułowiec	0,47	1,14	0,88	1,48	C ₂₉
3506,2	perm, cechsztyn	anhydryt	0,42	1,38	1,12	1,72	C ₃₁
2446,0	trias górny	mułowiec/iłowiec	bd	0,88	0,84	0,96	C ₁₈
1393,0	kreda dolna	iłowiec	bd	0,90	0,70	1,72	C ₁₈

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

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

CPI _{Tot} =
$$\frac{(17 - 19)^{-12}}{2 \cdot (C_{18} + C_{20} + \dots + C_{28} + C_{30})}$$

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

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

CPI 25-31 - 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; **bd** – brak danych

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 C17-C23 after Kotarba et al. (1994):

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

CPI 25-31 - 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; bd - no data

jące 18, 19, i 20 węgli w łańcuchu. Taki rozkład n-alkanów sugeruje, że badana materia ma dwie generacje węglowodorów (fig. 25F).

Utwory ordowiku są słabo reprezentowane w analizie szczegółowej. Badania związków z grupy terpanów w utworach niższego katu–sandbu (karadok) w profilu otworu Polik IG 1 wykazały, że materia organiczna jest w nich silnie przeobrażona. We frakcji terpanów wydzielonych z utworów ordowiku (karadoku) pochodzących z tego otworu oznaczono przeważającą ilość związków pentacyklicznych w stosunku do ilości związków tricyklicznych, co świadczy o dużej ilości bakterii w składzie pierwotnej materii (tab. 10) (Peters, Moldowan, 1993). W grupie hopanów 17 α (H)C₃₀ i 17 α (H)C₂₉ dominujący jest związek C₃₀H, co oznacza, że materia organiczna pochodząca z utworów ordowiku osadzała się wśród skał klastycznych (Connan i in., 1986).

Wartość wskaźnika wyliczanego ze stosunku trisnorhopanów $T_s/(T_s + T_m)$ dla materii organicznej występującej w utworach ordowiku (karadoku) pozwala sądzić, że materia organiczna w nich występująca jest przeobrażona. Wysokiego stopnia dojrzałości materii organicznej w tych utworach nie potwierdza wartość wskaźnika ilości związków tricyklicznych do pentacyklicznych (T/T+P). Wskaźnik ten przedstawia stosunek związków tricyklicznych odpornych na zmiany termiczne do związków pentacyklicznych, charakterystycznych dla organizmów jednokomórkowych, jednocześnie podatniejszych na działanie termiczne, a w tym przypadku ma bardzo małą wartość. Zaniżone wartości wskaźników dojrzałości materii organicznej mogą być

115

Tabela 10

Biomarkery grupy triterpanów (m/z 191) oraz steranów (m/z 217) z materii organicznej w utworach paleozoiku w otworze wiertniczym Polik IG 1

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

Głębokość pobrania próbki Sampling depth [m]	Stratygrafia Stratigraphy	$T_{s}/\left(T_{s}+T_{m}\right)$	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	$C_{31}H / (C_{35}H + C_{31}H)$	Sterany / hopany Steranes / hopanes	Disterany / sterany reg. Diasteranes / reg. steranes $C_{27}D / C_{27}St + C_{27}D$	C ₂₇ S/C ₂₈ S/C ₂₉ sterany / steranes [%]
4460,5	ordowik,	0,46	0,14	0,50	0,08	0,56	0,56	0,22	0,28	0,29	31,8/24,5/43,7
4500,5	nizszy kat–sandb	0,48	0,28	0,52	0,08	0,54	0,98	0,34	0,30	0,12	52,5/18,1/29,4
3983,5	sylur,	0,48	0,07	0,54	0,08	0,57	0,33	0,37	0,33	0,33	30,1/28,4/41,5
3786,5	ludlow	0,52	0,11	0,53	0,09	0,56	0,25	0,35	0,23	0,31	35,2/22,4/42,4

 $\begin{array}{l} T_{s}/\left(T_{s}+T_{m}\right)-\text{stosunek zawartości }22,29,30-\text{trisnorhopanu-II}\left(T_{s}\right)\text{ do sumy zawartości }22,29,30-\text{trisnorhopanu-II}\left(T_{s}\right)\text{ i }22,29,30-\text{trisnorhopanu}\left(T_{m}\right)\\ T/\left(T+P\right)-\text{stosunek zawartości związków tricyklicznych do sumy zawartości związków tricyklicznych i związków pentacyklicznych\\ C_{30}H/\left(C_{30}H+C_{29}H\right)-\text{stosunek zawartości }17\alpha21\beta(H)-\text{hopanu do sumy zawartości hopanu i zawartości }17\alpha21\beta(H)30-\text{norhopanu}\\ C_{30}M/\left(C_{30}H+C_{30}M\right)-\text{stosunek zawartości }17\beta21\alpha(H)-\text{moretanu do sumy zawartości }17\alpha21\beta(H)-\text{hopanu i zawartości }17\alpha21\beta(H)-\text{moretanu}\\ \end{array}$

 $C_{31}H22S / (22S + 22R) - stosunek zawartości 17\alpha 21\beta(H)-homohopanu (epimer 22S) do sumy zawartości 17\alpha 21\beta(H)-homohopanu (epimery 22S i 22R) <math>C_{24}TET / C_{23}T - stosunek zawartości C_{24} tetracyklicznego do zawartości C_{23} tricyklicznego$

 $C_{31}/(C_{31} + C_{35})$ – stosunek zawartości 17α21β(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

C27/C28/C29 S - zawartość związków z grupy steranów

 $\begin{array}{l} T_s/(T_s+T_m)-\text{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)-\text{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)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-hopane to sum of the abundances 17\alpha21\beta(H)-hopane and 17\alpha21\beta(H)30-norhopane \\ C_{30}M/(C_{30}H+C_{30}M)-\text{the ratio of the abundance 17\beta21\alpha(H)-moretane to sum of the abundances 17\alpha21\beta(H)-hopane and 17\beta21\alpha(H)-moretane \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S) to sum the abundances 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S) to sum the abundances 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S) to sum the abundances 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S) to sum the abundances 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S) to sum the abundances 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S) to sum the abundances 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S) to sum the abundances 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the abundance 17\alpha21\beta(H)-homohopane (epimer 22S+22R) \\ C_{31}M22S/(22S+22R)-\text{the ratio of the ratio of the ratio of the ratio of the rat$

 $C_{24}TET / C_{23}T$ – the ratio of the abundances Tetracyclic (C_{24}) and Tricyclic (C_{23}) $C_{31} / (C_{31} + C_{35})$ – the ratio of the abundance of $17\alpha 21\beta$ (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

wynikiem zjawiska biodegradacji, jaka została w tej materii zaobserwowana podczas interpretacji wyników innych analiz. Wartość stosunku C_{30} H-hopanu (17 α 21 β -hopan) do hopanu 17 β 21 α (H) (moretan) wynosi 0,08, co świadczy o wysokim stopniu dojrzałości materii organicznej (tab. 10). Stosunek 17 β (H),21 α (H)-moretanu do 17 α (H)21 β (H)hopanu maleje ze wzrostem dojrzałości termicznej materii organicznej (Mackenzie i in., 1980), jest to parametr określający stopień przeobrażenia materii organicznej.

Stosunek zawartości epimerów C_{31} -l7 α (H) hopanu osiągający wartość 0,54–0,56 w tym otworze potwierdza wysoki stopień przeobrażenia materii organicznej w tych utworach (tab. 10). Badacze wykazali, że stosunek formy biologicznej do trwalszej formy geologicznej hopanu C_{31} rośnie wraz ze stopniem przeobrażenia tej materii od 0,0 do ok. 0,6, osiągając równowagę przy wartościach 0,57– 0,62, przy czym stadium okna ropnego odpowiada wartościom 0,50–0,54, a wartości wyższe określają dojrzałość powyżej fazy generowania węglowodorów ciekłych (Seifert, Moldowan, 1986). Forma geologiczna epimeru jest trwalszą formą na działania termiczne, czyli wzrasta ilościowo w miarę dojrzewania w stosunku do ilości słabszej formy biologicznej związku (Seifert, Moldowan, 1981; Waples, Machihara, 1991).

Stopień dojrzałości materii organicznej określa także stosunek związków z grupy steranów. Sterany regularne są mniej odporną na zmiany termiczne grupą związków, natomiast diasterany są grupą odporniejszą na te zmiany. W związku z tą zależnością w miarę następowania przemian pod wpływem działań termicznych rośnie grupa diasteranów, a zmniejsza się grupa steranów regularnych. Jednocześnie diasterany są związkami, które charakteryzują środowisko sedymentacji w jakim osadzała się wyjściowa materia organiczna, gdyż minerały ilaste są katalizatorem dla tworzenia się diasteranów (van Kaam-Peters i in., 1998). Stosunkowo niska wartość wskaźnika diasterany/ regularne sterany w utworach ordowiku może świadczyć o wpływie sedymentacji węglanowej w profilu otworu. Materia organiczna w utworach syluru (ludlow) wykazuje podobne wartości wskaźników dojrzałości. Wskaźnik $T_s/(T_s + T_m)$ i stosunek epimerów hopanu C_{31} jest względnie wysoki, co pozwala uznać materię organiczną w tych osadach za dobrze przeobrażoną, natomiast wskaźnik zależności związków z grupy terpanów pomiędzy ilością tricyklicznych a pentacyklicznych osiąga wyjątkowo niskie wartości, co sugeruje, że materia organiczna jest słabo przeobrażona (tab. 10). Wartość stosunku C_{30} H-hopanu (17α21β-hopan) do hopanu 17β21α(H) (moretan) jest niski, co wskazuje na wysoki stopień przeobrażenia materii organicznej (tab. 10).

W grupie hopanów w tych utworach również stwierdzono wyższą ilość hopanu 17 α (H) C₃₀ nad ilością związku 17 α (H)C₂₉, co wskazuje, że w ludlowie sedymentacja materii organicznej zachodziła w facji skał klastycznych (tab. 10). Wysoki stopień przeobrażenia sugeruje stosunkowo wysoka wartość stosunku ilości diasteranów do ilości steranów regularnych (tab. 10).

W badanych próbkach z ordowiku i syluru steran C_{27} występuje w znacznej ilości ale w większej ilości oznaczono steran C_{29} . Mimo że steran C_{29} pochodzi głównie od roślin wyższych, jest często spotykany także w znacznej ilości w składnikach labilnych z utworów niższego paleozoiku. Obecność steranu C_{29} w utworach niższego paleozoiku jest łączona z rozkładem alg (Grantham, 1986). Grantham i Wakefield (1988) badali pochodzenie znacznej ilości steranów z grupy stigmastanów (C_{29}) łączonych z rozpadem roślin lądowych w materii organicznej występującej w utworach niższego paleozoiku. Doszli do wniosku, że obecne w tej materii stigmastany powstają z alg morskich. W utworach tych stwierdzono, że w przypadku związku C_{29} występuje przewaga geologicznej formy C_{29} – epimer C_{29} S, którego obecność wskazuje, że materia organiczna została znacznie przetworzona. Forma geologiczna tego epimeru jest odporniejsza na działanie termiczne.

Moldowan i in. (1985), badając pięć próbek ropy naftowej ze środkowego i niższego paleozoiku, również zaobserwowali znaczny udział w składzie steranów związków pochodzących z grupy stigmastanu (C_{29}). Przypuszczają oni, 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 cyjanobakterie (Fowler, Douglas, 1987).

W materii organicznej utworów ordowiku stwierdzono znaczną zmienność w składzie steranów. W spągu utworów większa zawartość C_{27} niż C_{29} i C_{28} w grupie steranów wskazuje na typowy morski charakter pochodzenia wyjściowej materii organicznej, ale w wyższych partiach osadów w większej ilości występują związki z grupy steranów C_{29} (tab. 10).

Rozmieszczenie zawartości związków z grupy steranów w utworach ludlowu jest zbliżone. W dystrybucji steranów z otworu Polik IG 1 występuje większa ilości związków C_{29} w stosunku do ilości związków C_{27} i C_{28} (fig. 24E, F). W utworach tych zaznacza się duży udział diasteranów w stosunku do steranów regularnych, co pozwala sądzić, że materia organiczna jest znacznie przeobrażona, a diageneza zachodziła w środowisku skał ilastych, na co wskazują również wyniki badań związków z grupy hopanów (tab. 10).

PODSUMOWANIE

W otworze Polik IG 1 za "dobre" skały macierzyste do generowania węglowodorów ogólnie mogą być uważane utwory ordowiku (niższy kat–sandb) (średnio $C_{org.}$ 2,0%), które jednak mają małą miąższość. Podwyższona ilość węgla organicznego występuje także w piaskowcowo-iłowcowych utworach kredy dolnej (średnio 1,6%), można określić je jako "dobre" skały macierzyste do generowania węglowodorów, należy jednak podkreślić, że utwory te były słabo przebadane.

W pozostałych badanych utworach na tym obszarze zawartość węgla organicznego określa te osady jako "biedne" lub "słabe" skały macierzyste.

Badane utwory w całym pionowym profilu charakteryzują się bardzo małą albo śladową ilością składników labilnych. Bituminy cechuje duży udział frakcji żywic i asfaltenów. Jedynie niewielki procent bituminów ma duży udział węglowodorów w swoim składzie. Bituminy te charakteryzują się wysokimi wartościami współczynnika migracji, co pozwala sądzić, że są one epigenetyczne z osadem.

Materiałem wyjściowym do tworzenia się materii organicznej w pionowym profilu na badanym obszarze były algi i w dużym stopniu bakterie. Ogólnie obraz materii organicznej jest trudny do identyfikacji, gdyż badana materia jest silnie przeobrażona lub obserwuje się objawy jej biodegradacji.

Analiza biomarkerów węglowodorów nasyconych pozwoliła określić stopień przemian w badanej materii organicznej. Ogólnie materia organiczna w utworach dolnego paleozoiku jest dobrze przeobrażona, jak było już wspomniane uprzednio, często obserwuje się w badanej materii przejawy biodegradacji.

Marcin JANAS

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

Niniejszy rozdział przedstawia zbiorczą interpretację wyników archiwalnych badań metodą Rock-Eval, SRA i LECO wykonanych na rdzeniu wiertniczym otworu Polik IG 1. Wyniki badań pochodzą z archiwalnych raportów, opracowań i artykułów (Kiersnowski, Poprawa, 2010; Poprawa, 2011b; Conway, 2011; Kuila i in., 2014; Podhalańska, 2016).

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

Analiza SRA (ang. *Source Rock Analyzer*) jest pokrewną do metody R-E, pirolityczną techniką badania skał macierzystych, która dostarcza podobne parametry i wskaźniki (tab. 11). Więcej informacji na temat metody SRA można znaleźć na stronie internetowej producenta, firmy Weatherford.

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

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

Potencjał weglowodorowy. Wskaźnik TOC jest jednym z podstawowych wskaźników określających jakość skały macierzystej. Uznaje się, że skała macierzysta zdolna do generowania węglowodorów o znaczeniu ekonomicznym musi zawierać co najmniej 0,5% wag. węgla organicznego (Peters, Cassa, 1994). Warunek wysokiej wartości TOC nie jest wystarczający do wytypowania efektywnej skały macierzystej. Ważne jest, żeby wysoka zawartość TOC korelowała się z wysoką wartością parametru S2, określającego potencjał generacyjny (tab. 12), oraz wskaźnika HI, stanowiącego pośredni wyznacznik ilości wodoru związanego z materią organiczną (Dembicki, 2009). Ograniczeniem stosowania tej klasyfikacji (tab. 12) może być zaawansowany stopień przeobrażenia termicznego materii organicznej, zaniżający wyniki TOC, S2 oraz HI (ma to miejsce, gdy znaczna część węglowodorów została już wygenerowana, co skutkuje niższymi, niż przed przeobrażeniem, wartościami parametrów) (Dembicki, 2009).

Typ kerogenu. Kerogen jest określany mianem prekursora węglowodorów i jest ściślej definiowany jako ta część

Tabela 11

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

Parametry i wskaźniki uzyskiwane metodami badań LECO, Rock-Eval 6 i SRA Parameters and indicators delivered by LECO, Rock-Eval 6 and SRA method materii organicznej rozproszonej w skałach osadowych, która nie rozpuszcza się w powszechnie używanych rozpuszczalnikach organicznych (Durand, 1980). Ze względu na odmienny rodzaj organicznego materiału źródłowego oraz jego środowiska depozycji, wyróżnia się cztery typy kerogenu: ropotwórczy kerogen typu I, ropo- i gazotwórczy kerogen typu II, gazotwórczy kerogen typu III oraz inertny kerogen typu IV (tab. 13).

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

Dojrzałość termiczna. Temperatura T_{max} jest wskaźnikiem wyrażającym stopień dojrzałości materii organicznej. Jest to temperatura, w której dochodzi do maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu (termicznego rozkładu w trakcie pirolizy) kerogenu. Wartości wskaźnika T_{max} pozwalają stwierdzić, w jakiej fazie generowania węglowodorów może znajdować się materia organiczna (fig. 26).

Tabela 12

Parametry i wskaźniki określające potencjał węglowodorowy (Peters i in., 2005; Dembicki, 2009)

Parameters and indicators describing the hydrocarbon potential (Peters i in., 2005; Dembicki, 2009)

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



Fig. 26. Zastosowanie wskaźnika T_{max} w celu wytypowania głównych stref generowania ropy i gazu wg Espitalié (1986)

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

Tabela 13

Typy kerogenu (wg Waples, 1985, zmienione)

Kerogen types (after Waples, 1985, modified)

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

INTERPRETACJA WYNIKÓW DLA POSZCZEGÓLNYCH INTERWAŁÓW STRATYGRAFICZNYCH

Interpretacja wyników objęła próbę określenia macierzystości skał profilu niższego paleozoiku otworu wiertniczego Polik IG 1 – 36 analiz R-E, 23 analizy SRA oraz 120 analiz LECO (tab. 14).

W profilu ~oddziału 3 kambru (kambr środkowy) na głęb. 4508–4576 m znajdują się wkładki ilasto-mułowcowe, których zawartość węgla organicznego przekracza nieznacznie progową wartość (0,5% wag.), jednak średnia wartość tego wskaźnika na poziomie 0,35% wag. wyklucza te skały jako potencjalnie macierzyste.

Formacja wapieni z Polika (darriwil, wyższy lanwirn) scharakteryzowana jest przez jedno oznaczenie TOC na poziomie 1,82% wag., na podstawie którego można wysnuć wniosek o diametralnym zwiększeniu dostawy materiału organicznego w lanwirnie w porównaniu do kambru. Dogodne warunki do zachowania się materii organicznej oraz obfita jej dostawa były kontynuowane w trakcie depozycji osadów niższego katu–sandbu (karadoku).

Formacja iłowców z Sasina (niższy kat–sandb, karadok) z interwału głęb. wg rdzenia 4455–4505 m cechuje się wysokimi wartościami TOC – 0,05–5,57% wag (średnio 1,84% wag.), przy czym spągowa część profilu (głęb. wg rdzenia 4480,8–4505,0 m) jest zdecydowanie uboższa w węgiel organiczny (TOC 0,05–1,25% wag., średnio 0,71% wag.) w porównaniu do części stropowej (4455-4479 m), która jest najbogatsza w wegiel organiczny w całym profilu niższego paleozoiku otworu Polik IG 1 (TOC 1,31-5,57% wag., średnio 3% wag.). Materiały archiwalne (Poprawa, 2011b; Conway, 2011; Kuila i in., 2014) zawierają wyniki R-E i SRA jedynie stropowej części profilu (wg rdzenia 4455,0-4479,0 m). Wartości wskaźnika TOC, parametru S1 od 0,02 do 0,17 mg HC/g skały (średnio 0,07 mg HC/g skały), parametru S2 od 0,05 do 0,23 mg HC/g skały (średnio 0,14 mg HC/g skały) oraz wskaźnika HI od 2 do 7 mg HC/g TOC, wskazują, że iłowce stropowej części profilu niższego katu-sandbu to skały macierzyste o bardzo wysokiej zawartości materii organicznej, cechujące się jednak wyczerpanym potencjałem węglowodorowym. Oznaczenia T_{max} nie są wiarygodne, co prawdopodobnie wynika z bardzo wysokiego stopnia przeobrażenia termicznego (Grotek, ten tom) i nie pozwalają na poprawne określenie dojrzałości termicznej materii organicznej. Diagram korelacyjny HI/OI nie pozwala również na poprawną interpretację typu, przypuszczalnie tak wysoko przeobrażonego termicznie, kerogenu. Wartości HI i OI wskazują na IV typ kerogenu (fig. 27), przy czym poprawny typ kerogenu skał karadoku to typ II, opisany przez innych autorów (Klimuszko, ten tom; Grotek, ten tom).



Fig. 27. Diagram zależności wskaźników HI/OI przedstawiający średnie wartości wszystkich interpretowanych wyników

Ścieżki przeobrażenia termicznego dla poszczególnych typów kerogenu wg Espitalić i in. (1985); HI – wskaźnik wodorowy, OI – wskaźnik tlenowy

HI/OI diagram showing the average results of all interpreted results

Maturity paths of individual kerogen types after Espitalié et al. (1985); HI - hydrogen index, OI - oxygen index

ek	
Ób	
pr	s
ch	ole
ny	Ē
wa	sa
to	ted
ore	ore.
lua	erp
int	int
Ę.	of
NC	LS
Z	ato
ni	lic
her	.й
0C]	pu
ge	s a
M	ter
ikć	ne
źn	raı
lka	pa
SM	cal
v i	
,õ	he
eti	õ
m	ŝ
ar:	the
e p	of
ni.	st
vie	Ξ
tav	
est	
N	

Potencjał węglowodorowy	Hydrocarbon potential	wyczerpany	wyczerpany	wyczerpany	wyczerpany	wyczerpany	wyczerpany	wyczerpany
Dojrzałość termiczna	I nermal maturity	I	I	I	I	I	I	I
Typ kerogenu	kerogen type	II	II	II	II	II	II	П
IO	[mg CO ₂ /g TOC]	27–321 (138) [14]	31–135 (77) [18]	20–32 (26) [7]		3–19 (12) [20]	I	I
IH	[mg HC/g TOC]	16–111 (72) [14]	15–106 (47) [18]	3–37 (13) [7]	I	2 <i>-7</i> (4) [20]	I	
TOC	[% wag.] [wt. %]	0,06-0,87 (0,2) [14]	0,07-0,97 (0,33) [39]	1,06-2,07 (1,46) [20]	0,08-0,68 (0,23) [6]	0,05–5,57 (1,84) [63]	1,83 [1]	0,01-0,65 (0,35) [36]
Ы	[mg HC/g skały] [mg HC/gRock]	0,18-0,33 (0,24) [14]	0,19-14,68 (1,05) [18]	0,34-2,52 (0,94) [7]	I	0,46–3,32 (1,85) [20]	I	I
$T_{\rm max}$	[°C]	I	I	I	I	I	I	I
S3	[mg CO ₂ /g skały] [mg CO ₂ /gRock]	I	I	I	I	I	I	1
S2	g skały] 'gRock]	0,06-0,2 (0,1) [14]	0,06–0,19 (0,1) [18]	0,04-0,51 (0,21) [7]	I	$\begin{array}{c} 0,05{-}0,23\\ (0,14) \ [20] \end{array}$	I	I
SI	[mg HC/ [mg HC	0,02-0,1 (0,03) [14]	0,02-0,13 (0,04) [18]	0,01-0,63 (0,26) [7]	I	0,02-0,17 (0,07) [20]	I	I
Głębokość Depth	[m]	3783,5-4168,3	4222,0-4342,0	4392,1-4407,0	4448,0-4454,0	4455,0-4505,0	4506,7	4508,0-4576,0
Stratygrafia Stratigraphy		ludlow	Sylur (homer)	wenlok (sheinwood)	hirnant–wyższy kat (aszgil)	niższy kat–sandb d (karadok)	darriwil (wyższy lanwirn)	لطق حصط المعامية ع لا (kambr środk.)

x-x – przedział wartości parametrów i wskaźników geochemicznych, (x) – wartość średnia arytmetyczna, [x] – liczba wyników

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 $650^\circ\mathrm{C}$

S3 - zawartość CO2 z destrukcji materii organicznej

 T_{max} - temperatura maksymalnego generowania węglowodorów w wyniku krakingu kerogenu w trakcie pirolizy

HI – wskaźnik wodorowy liczony ze wzoru: (S2 · 100) / TOC

OI – wskaźnik tlenowy liczony ze wzoru: (S3 · 100) / TOC PI – wskaźnik produktywności liczony ze wzoru: SI / (S1 + S2)

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

x-x - range of geochemical parameters and indicators, (x) - arithmetic mean value, [x] – number of results SI – 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

 $T_{
m max}$ – temperature of maximum release of hydrocarbons from cracking of kerogen during pyrolysis

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

Tabela 14

Formacja margli i iłowców z Prabut (interwał głęb. wg rdzenia 4448–4454 m; hirnant–wyższy kat (aszgil)) nie wykazuje cech skał macierzystych (TOC 0,08–0,68% wag., średnio 0,23% wag.).

Skały landoweru (interwał głęb. 4410–4438 m) nie były rdzeniowane, jednak profilowanie gamma oraz profilowanie metodą CARBOLOG w otworze Polik IG 1 dają przesłanki ku temu, by stwierdzić w profilu landoweru obecność skał o średnich wartościach TOC na poziomie 1–4% wag. w części spągowej i średnich wartościach TOC rzędu 0,5–1,0% wag. w części stropowej (Roman, Gąsior, 2016). Część spągowa landoweru może zatem być wiekowym odpowiednikiem ogniwa iłowców bitumicznych z Jantaru, znanego z basenu bałtyckiego (Podhalańska, 2016).

Skały wenloku pobrane z interwału głęb. wg geofizyki 4222–4407 m charakteryzują się odmiennymi wartościami parametrów geochemicznych w części dolnej (sheinwood; głęb. 4392,1–4407,0 m) i górnej (homer; głęb. 4222–4342 m). Wartości parametrów S1, S2 i TOC są wyższe w sheinwoodzie, wynoszą odpowiednio: S1 0,01–0,63 mg HC/g skały (średnio 0,26 mg HC/g skały), S2 0,04–0,51 mg HC/g skały (średnio 0,21 mg HC/g skały) i TOC 1,06–2,07% wag. (średnio 1,46% wag.), natomiast wartości tych samych parametrów w homerze są niższe: S1 0,02–0,13 mg HC/g skały (średnio 0,04 mg HC/g skały), S2 0,06–0,19 mg HC/g skały (średnio 0,1 mg HC/g skały) i TOC 0,07–0,97% wag. (średnio 0,33% wag.). Powyższe wyniki pokazują, że jedynie część dolna wenloku (sheinwood) jest reprezentowana przez skały macierzyste, ale bardzo niskie wartości parametru S2 świadczą o wyczerpanym potencjale generacyjnym tych skał. Udział rezydualnego węgla organicznego (RC - węgiel organiczny, który nie ulega transformacji w weglowodory w wyniku pirolizy) w całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC = RC + PC) jest w skałach wenloku na poziomie 80-98% (średnio 94%), co potwierdza, że skały te wyczerpały już niemal całkowicie swój potencjał generacyjny. Wartości temperatury $T_{\rm max}$ skał wenloku również nie są wiarygodne, co nie pozwala na poprawne określenie dojrzałości termicznej materii organicznej. W przypadku wysoko przeobrażonych skał niższego paleozoiku, optyczna metoda pomiaru dojrzałości termicznej (pomiar refleksyjności macerałów witrynitopodobnych, Grotek, ten tom) zdaje się być znacznie lepszą metodą w porównaniu z analizą parametrów $T_{\rm max}$. Diagram korelacyjny HI/OI nie pozwala na poprawną interpretację typu kerogenu, który znajduje się na wysokim stopniu przeobrażenia termicznego. Wartości HI i OI wskazują na III/IV typ kerogenu (fig. 27), przy czym poprawny typ kerogenu to typ II, opisany w pracach innych autorów (Klimuszko, ten tom; Grotek, ten tom).

Skały ludlowu pobrane z interwału głęb. 3783,5– 4168,3 m cechują się wartościami wskaźnika TOC 0,06– 0,87% wag. (średnio 0,2% wag.), parametru S1 0,02–0,10 mg HC/g skały, parametru S2 0,06–0,2 mg HC/g skały i parametru HI średnio 72 mg HC/g TOC. Wyniki te dyskwalifikują mułowce i iłowce ludlowu jako potencjalne skały macierzyste.

PODSUMOWANIE

Podrozdział przedstawia zbiorcza interpretacje archiwalnych wyników badań skał należących do ~oddziału 3 (kambr środkowy), ordowiku i syluru otworu wiertniczego Polik IG 1 (Kiersnowski, Poprawa, 2010; Poprawa, 2011b; Conway, 2011; Kuila i in., 2014; Podhalańska, 2016). Wyniki wskazują, że profil niższego paleozoiku jest znacznie zróżnicowany pod względem macierzystości poszczególnych poziomów stratygraficznych. Wyniki analiz skał kambru środkowego nie potwierdziły jego macierzystości. Wynik TOC dla jednej próbki formacji wapieni z Polika (darriwil, wyższy lanwirn) wskazuje na wzrost dostawy materiału organicznego w stosunku do kambru środkowego. Iłowce formacji z Sasina (niższy kat-sandb, karadok) to skały macierzyste o wyczerpanym potencjale weglowodorowym. Stropowa część niższego katu-sandbu jest najbogatsza pod względem zawartości węgla organicznego w całym profilu niższego paleozoiku otworu Polik IG 1. Skały landoweru nie były rdzeniowane, jednak profilowanie gamma oraz profilowanie metodą CARBOLOG w otworze Polik IG 1 sugerują występowanie skał o średnich wartościach TOC na poziomie 1–4% wag. w części spągowej i średnich wartościach TOC rzędu 0,5-1% wag. w części stropowej (Roman, Gasior, 2016). Skały te można uznać za wiekowe odpowiedniki ogniwa iłowców bitumicznych z Jantaru basenu bałtyckiego (Podhalańska, 2016). Wyniki geochemiczne wenloku pozwalają na rozróżnienie części spagowej (sheinwood), bogatej w zawartość materij organicznej i stropowej (homer), ubogiej w materię organiczną. Część spągowa wenloku to skały macierzyste cechujące się wyczerpanym potencjałem weglowodorowym, podczas gdy części stropowej (homer) nie można uznać za skały macierzyste ze względu na zbyt niskie zawartości węgla organicznego. Mułowce i iłowce ludlowu, będące kontynuacją sukcesji sedymentacyjnej górnej części wenloku (homer), także nie są skałami macierzystymi. Według Grotek i Klimuszko (ten tom) materia organiczna rozproszona w skałach ordowiku i syluru badanego otworu jest zdominowana przez ropotwórczy, morski kerogen II typu. Niestety, wartości parametrów HI i OI wskazują na kerogen typu III/IV, co jest informacją błędną, wynikającą zapewne z wysokiego stopnia przobrażenia termicznego. Duża zmienność i rozrzut wartości parametru T_{max} w całym profilu starszego paleozoiku nie pozwalają na wiarygodne określenie stopnia przeobrażenia termicznego materii organicznej. Jest to zapewne wynikiem bardzo wysokiej dojrzałości termicznej i pokazuje, że w przypadku wysokiego przeobrażenia materii organicznej skał niższego paleozoiku optyczna metoda rozpoznawania składu maceralnego materii organicznej (rozpoznawania typu kerogenu) oraz pomiaru dojrzałości termicznej (refleksyjność macerałów witrynitopodobnych; Grotek, ten tom) jest znacznie lepszą metodą badawczą.